二维材料电催化还原CO_2的研究进展*

陈泰国[1,2,3]，高 非[1**]，王 强[2**]，郭效军[3]

(1. 中国热带农业科学院热带作物品种资源研究所，海南 儋州 571737；2. 兰州大学化学化工学院，甘肃 兰州 730000；3. 西北师范大学化学化工学院，甘肃 兰州 730070)

摘要：为了制备高法拉第效率、低过电位、对目标产物具有良好选择性和具有较高稳定性的高效二维催化剂材料，从电催化还原二氧化碳(ECR)的原理、反应途径、反应产物和催化剂类型等方面综述了近年来二维材料在ECR领域的研究进展.在此基础上,本文对该研究领域面临的挑战和未来的发展趋势进行了展望.

关键词：电催化；二维材料；还原二氧化碳

中图分类号：O6-1 **DOI**：10.19789/j.1004-9398.2021.05.015

0 引 言

工业革命以来,随着化石燃料的大量消耗,大气中CO_2质量浓度急剧增加,从19世纪早期的503.89 mg/m^{3}到21世纪的737.83 mg/m^3[1-3],每年不断增加的CO_2质量浓度,增强了温室效应,导致全球气温和海平面同步上升[4].因此,如何采取有效措施,消除大气中过量CO_2,特别是将其转化为高附加值的化学品,对实现环境保护和解决能源危机,确保人类可持续性发展至关重要.除控制排放量之外,还有一些措施可有效减少大气中CO_2的含量,主要分2类:CO_2捕集与储存技术、CO_2捕集与利用技术.前者主要在碳捕集与封存、CO_2化学固定等领域进行研究,成本较高且费时费力,后者更倾向于通过外力将捕获的CO_2转化成具有高附加值的含碳燃料[5-7].早在1994年,Hori等[8]就进行了一些开创性的工作,将CO_2转化为甲酸(HCOOH)和CO等物质.近年来,随着可再生能源的不断发展,利用清洁能源产生的电能还原CO_2是一种节能又环保的方法[9].

众所周知,CO_2作为线性分子非常稳定,C═O键的解离能约750 kJ/mol,通过CO_2双键断裂形成新键,实现其转化的过程是一个高能输入的过程.CO_2的转化途径包括电化学、光化学和热化学等方法[10-16].其中,电化学方法在有效还原CO_2的同时,反应生成的化学品可部分替代传统化石燃料[17].电催化还原CO_2(electrochemical CO_2 reduction,ECR)可以将CO_2转化为高附加值的化学品和燃料,能够有效改善环境问题和缓解能源危机.目前,如何制备高法拉第效率、低过电位、对目标产物具有良好选择性和具有较高稳定性的高效催化剂,已成为ECR领域的研究关键和主要研究热点.ECR过程如图1所示[18],利用太阳能等清洁能源所产生的电能,可将CO_2经过不同的电子转移途径还原为不同产物,这些产物包括CO[19-20]、HCOOH[21-22]、乙烯(C_2H_4)[23-24]、乙醇(C_2H_5OH)[25-26]和丙醇(C_3H_7OH)[27-28]等.虽然ECR领域已取得了较大突破,但由于不同反应途径的热力学氧化还原电位相近,导致催化剂对目标产物的选择性较差.因此,寻求高选择性和高效率的催化剂,仍是当前科研工作者面临的巨大挑战.

2004年,英国曼彻斯特大学Geim和Novoselov[29]与Novoselov等[30]采用机械剥离法成功分离出单层石墨烯,揭开了二维(two-dimensional,2D)材料的神秘面纱,引发了2D材料在世界范围内的研究热潮.2D材料是由单层或少数层原子或者分子层组成,层内由较强的共价键或离子键连接,而层间则由范德华力堆叠.与块状材料相比,2D材料原子利用率大大提高;原子级的厚度有利于反应过程的深入研究;通过厚度控制和元素掺杂,可实现能带结构和电学特性调控;较大的横向尺寸使其具有较高的比表面积,有利于暴露更多活性位点,提高催化效

收稿日期：2020-09-25

* 国家自然科学基金项目(22073038)；甘肃省重点研发计划(20YF3WA013)

** 通信作者：gaofeicatas@163.com，qiangwang@lzu.edu.cn

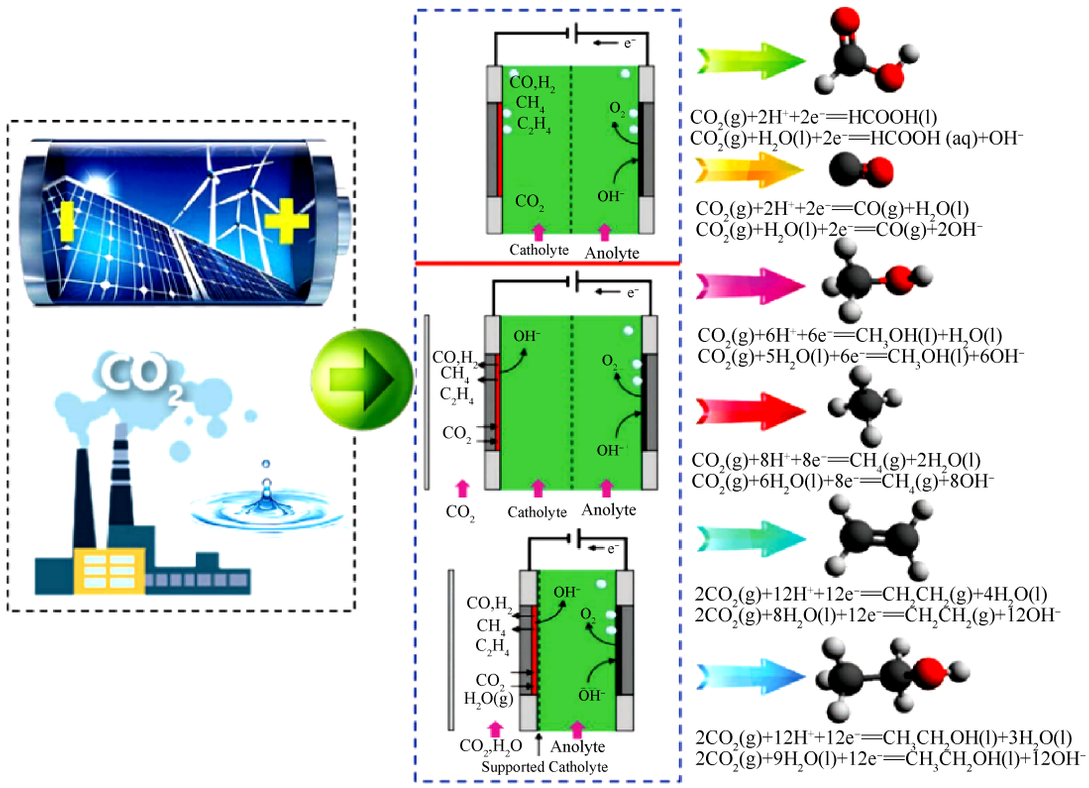


图1　电催化还原CO_2过程示意[18]

率[31-32].以上诸多独特的性质让2D材料在电子、能量转换和存储等领域具有广阔的应用前景[33-35],是一种优良的电催化剂.磷烯[36]、六方氮化硼[37]、过渡金属二硫化物[38]、层状金属氧化物[39]、2D金属有机骨架[40]和2D共价有机骨架[41]等都是近几年发展的2D材料,在电催化领域展现出较大的优势[42].

目前,已有一些综述对各种类型的催化剂在ECR领域的研究进展进行了总结:Li等[43]从各种原位表征技术的工作原理和检测方式入手,系统地总结了在CO_2还原过程中催化剂原位转化的最新进展;Pan和Yang[44]通过形态和界面工程调整ECR电催化剂,介绍了ECR的基本原理和电极材料的设计原则,总结了构建高效三相界面、调整表面润湿性和设计良好形貌的方法;Sun等[45]综述了近年来均相分子催化剂异相固定化的研究进展,包括共价/非共价结合,以及将催化剂组装成周期骨架等,讨论了催化剂在电化学CO_2还原过程中存在的问题和影响催化剂活性的因素.本文将主要对2D材料在ECR领域的应用研究进展进行概括,比较不同类型的2D材料在该领域的研究现状,并对该领域今后面临的挑战和未来的发展趋势进行展望.

1　ECR

1.1　原理

CO_2的电化学还原反应发生在电极-电解液界面,整个催化反应过程中,主要包括3个步骤:(1)CO_2在催化剂表面进行化学吸附;(2)通过质子偶合与电子转移来打破C═O键形成C—H键;(3)还原产物从电极表面解吸.CO_2的还原是多电子逐步还原过程,根据转移的电子和质子数不同,CO_2可被还原为各种不同的产物.

1.2　反应途径

CO_2的电还原可以通过2、4、6和8电子还原途径进行.作为还原产物,CO、HCOOH、甲醛(HCHO)和甲醇(CH_3OH)是最常见的.其他产物如甲烷(CH_4)、C_2H_4和C_2H_5OH则很难产生,且通常只作为副产物产生.产物的生成,在很大程度上取决于催化剂的有效性和实验参数,如应用电位、电解液体系.ECR的反应途径通常涉及多个相互作用过程,即CO_2吸附、电荷转移和产物解离.前2步是电子和质子转移的电化学反应,第3步是产物从催化剂表面释放的非电化学过程.可能的CO_2电还原过程、相应的水溶液标准氧化还原电位(E_0)和对应产物列

于表1.由于涉及复杂的反应机制和多种可能的途径,通常得到不同产物的混合物,其中产物的组成强烈依赖于所选择的电解参数.因此,开发和优化电催化剂,无论是均相型还是非均相型,对于在适度过电位下实现足够高的效率和选择性是至关重要的.

表1 电化学CO_2还原的标准平衡电位

反应途径	标准氢电势/V[a]	产物
$CO_2+2H^++2e^-\longrightarrow CO+H_2O$	−0.10	CO
$CO_2+2H^++2e^-\longrightarrow HCOOH$	−0.12	HCOOH
$CO_2+4H^++4e^-\longrightarrow HCHO+H_2O$	−0.07	HCHO
$CO_2+6H^++6e^-\longrightarrow CH_3OH+H_2O$	0.03	CH_3OH
$CO_2+8H^++8e^-\longrightarrow CH_4+2H_2O$	0.17	CH_4
$2CO_2+8H^++8e^-\longrightarrow CH_3COOH+2H_2O$	0.11	CH_3COOH
$2CO_2+10H^++10e^-\longrightarrow CH_3CHO+3H_2O$	0.06	CH_3CHO
$2CO_2+12H^++12e^-\longrightarrow C_2H_4+4H_2O$	0.08	C_2H_4
$2CO_2+12H^++12e^-\longrightarrow C_2H_5OH+3H_2O$	0.09	C_2H_5OH

注:[a]相对可逆氢电极而言.

CO_2还原途径取决于表面中间体的性质.因此,关键中间体与催化剂表面的结合能需要保持适度,过强的结合会导致催化剂中毒,而过弱的结合则会阻止进一步反应的发生,这些中间体对2D材料的内在特性和外部环境较为敏感,在C_1和C_2产品形成的某些机制中起着至关重要的作用.另外,pH和溶剂效应也可能影响质子的行为,进而改变反应途径.

1.3 产物

CO_2通过单电子转移形成CO_2^-,此过程需要−1.90 V(注:相对标准氢电极(vs SHE))的电势[46],之后再伴随着多个质子偶合/电子转移过程形成常见的C_1(CO、HCOOH等)、C_2(C_2H_4、C_2H_5OH)和C_3(C_3H_7OH)等产物[47].由于反应过程中存在竞争性的析氢反应,会影响产物的选择性.因此,了解CO_2还原反应的途径,对于克服动力学障碍和避免析氢反应的发生至关重要.

1.3.1 C_1产物

绝大多数关于CO_2催化还原的研究,都集中在不同C_1产物的生成,其中$2e^-$还原生成CO或HCOOH,$4e^-$还原生成HCHO,$6e^-$还原生成CH_3OH,$8e^-$还原生成CH_4.在ECR的初始阶段,催化剂通过表面化学吸附CO_2,激活CO_2分子,使其在较低的氧化还原电位(−1.90 V vs SHE)发生第1次电子转移,产生CO_2^-,是ECR中的决速步骤.然后经过不同的电子转移和质子偶合,C═O键断裂,C—H键生成,形成不同的中间体.其中,CO可能是由质子-电子协同转移到CO_2而形成羧基中间体(·COOH)演变而来,HCHO、CH_3OH和CH_4等C_1产物可能是通过最初形成CO自由基(·CO),再进一步质子化生成醛基自由基(·CHO)和甲氧基自由基($\cdot CH_3O$),最后转化为最终产物.

1.3.2 C_2和C_3产物

CO的形成被认为是进一步还原成C_2产物的起点,之后经过2个步骤,先后生成·CHO和羰醛基自由基(·COCHO).·COCHO是生成C_2产物的关键中间体,·COCHO再转化为乙二醛($C_2H_2O_2$),并进一步反应生成乙醛(C_2H_4O)、乙二醇($(CH_2OH)_2$).

CO_2电化学还原生成C_3产物到目前为止仍然是一个挑战,据推测,C_2中间体与相邻的C_1中间体发生分子间的碳碳(C—C)偶联,然后通过质子偶合与电子转移形成丙醛(C_3H_6O),再进一步还原为C_3H_7OH和丙酮(CH_3COCH_3).Zhao等[48]将单原子Cu包覆在N掺杂的多孔碳催化剂上,将CO_2还原为CH_3COCH_3,法拉第效率为36.7%,密度泛函理论(density functional theoretical,DFT)计算表明,Cu与4个吡啶-N原子的配位成为主要的活性位点,降低了CO_2活化和C—C偶合所需的反应自由能,该研究提出了CO_2还原产生CH_3COCH_3的有利途径和起源.

1.4 催化剂的类型

现有的ECR催化剂根据存在形式,可以分成均相催化剂和异相催化剂2类.均相催化剂由于没有相界面的阻隔,使这类催化剂催化活性中心分散均匀,从而降低了CO_2传质所需克服的能量.此外,空缺位点往往会在电催化CO_2还原过程中生成,这些空缺位点能够有效地结合CO_2分子,并促进还原反应进行.均相催化剂主要是金属有机配合物,受金属离子的影响,特定金属配合物分子催化剂对不同的CO_2还原产物表现出高选择性和高活性.异相催化剂又分为非金属催化剂和金属催化剂2类.其中,金属催化剂在ECR领域的研究最早始于20世纪初,当时的研究主要集中于Hg、Pb等高析氢过电位的金属材料,这些材料的还原产物大都为HCOOH[49].随着研究的深入,催化剂的研究拓展到Au、Ag、Sn和Bi等金属,非金属催化剂的研究集中在碳材料及N掺杂的碳材料,其中,纳米碳材料由于结构简单、易于操作且耐用,异相催化剂在实际条件中表现出更好的应用前景,是目前材料科学与催化领域的前沿方向之一.相对于传统金属催化

剂,纳米碳材料催化剂具有高效环保和低能耗等优点,在能源催化领域表现出优异的催化性能和发展潜力.

2 2D材料在ECR领域的应用

在ECR催化材料中,2D材料与块状材料相比具有较大的优势[50-51],其具体表现在:(1)可以提供更高的比表面积,保证了材料与反应物之间的最大接触,有利于CO_2的化学吸附和氧化还原反应的进行;(2)原子级的厚度可以最小化载流子从内部到表面的迁移距离,减少载流子的重组,进而提高电子传输性能,提升催化效率;(3)表面丰富的配位不饱和位点可以作为活性中心,通过与目标产物接触发生相互作用,从而驱动多步反应的进行;(4)具有较大的横向尺寸,可以与金属电极形成良好的共性和密切的电接触,有利于催化反应的发生;(5)可以进行表面化学修饰,作为分子支架与金属粒子、金属氧化物和杂原子等相结合,实现多组分催化,构建多功能催化体系.以上优点使2D材料在ECR领域的应用显现出较大优势.

按照材料组成和结构差异,可将现有的2D材料分为5类[52]:(1)元素类,包括石墨烯、石墨炔、黑磷、金属以及近来发展的硼烯、砷烯、锗烯、硅烯和铋烯等;(2)无机化合物类,包括六方氮化硼、氮化碳(CN)、石墨相氮化碳(g-C_3N_4)以及各种石墨烯衍生物;(3)金属化合物类,包括过渡金属二硫化物(transition metal chalcogenide catalysts,TMCs)、层状双金属氢氧化物和过渡金属碳化物(MXenes)等;(4)盐类,包括无机钙钛矿型化合物和黏土矿物等;(5)有机框架类,包括层状金属有机骨架化合物(metal organic framework,MOF)、层状共价有机骨架化合物和聚合物等.此外,异质结催化剂和单原子催化剂可有效提高催化活性和原子利用率.

2.1 石墨烯基材料

原始石墨烯的活性较低,需要较高的CO_2活化能,但在石墨烯中掺杂杂原子,如B、N等,可以显著降低CO_2的活化能垒,从而催化CO_2还原为C_1产物.Lu等[53]采用共沉淀和缩聚2步法成功制备了一种新型的g-C_3N_4/碳纳米管(MWCNT)电催化剂,其可以选择性地将CO_2还原为CO,稳定性极佳,在-0.75 V的电位下,最大CO法拉第效率可达60.0%,相比之下,原始g-C_3N_4和MWCNT对CO_2电化学还原的催化活性可以忽略不计,g-C_3N_4/MWCNT的高催化活性归因于其形成的活性氮碳位点,显著扩大了比表面积和提高了材料的导电性;Liu等[54]通过DFT计算了N掺杂石墨烯作为电催化剂的潜力,表明N掺杂可以改变石墨烯的电子性质,增强电化学还原CO_2转化为CO和HCOOH的能力,吡咯-N掺杂石墨烯对ECR的催化活性最高,因为在所有N掺杂石墨烯中,其过电位最低为0.24 V,产物为HCOOH,证实通过适当调整N的种类,N掺杂石墨烯具有很高的应用前景,可作为高效选择性的CO_2电催化剂;Speekanth等[55]首次报道了B掺杂石墨烯还原CO_2为甲酸盐的电催化活性,DFT计算表明,B掺杂石墨烯中引入了不对称的自旋密度,反应物吸附在B掺杂石墨烯,进而将CO_2还原成甲酸盐;Sun等[56]首次使用无金属电极将CO_2电催化还原为CH_4,研究表明,当离子液体作为电解液时,N掺杂碳(石墨烯类)材料可有效催化电化学反应,法拉第效率可高达93.5%,在类似条件下,其电流密度约为Cu电极的6.0倍;Wang等[57]使用瞬态吸收光谱法,证实微波合成的碳点(microwave-synthesised carbon-dots,mCD)具有接收空穴的独特性质,可将CN的电子寿命延长6.0倍,mCD修饰的CN可将CO_2转化为CH_3OH,稳定性高,选择性接近100.0%,这是由于mCD可以快速从CN中抽出空穴,并减少CH_3OH在催化剂表面的吸附,提高了CO_2还原为醇的能力.以上研究为无金属催化剂还原CO_2提供了另一种高效还原策略.

2.2 TMCs

近年来,利用TMCs催化CO_2还原的报道持续增加.Asadi等[58]表明含有元素Mo和W的TMCs的2D纳米薄片,包括MoS_2、$MoSe_2$、WS_2和WSe_2等,在离子液体中呈现出明显的电催化性能.与块状的MoS_2和银纳米粒子(AgNPs)相比,WSe_2表现出60.0倍的活性(电流密度为330.00 mA/cm^2),DFT计算表明,Mo和W的TMCs纳米片在动力学上有利于·COOH和·CO的形成,这是由于中间体与边缘位点的结合更强;Xu等[59]通过掺杂Se原子来调整MoS_2对ECR选择性,研究结果如图2[58-59],扫描透射电子显微镜(TEM)图像显示硫硒化钼(MoSeS)为2D超薄结构,通过比较饱和CO_2和N_2气氛下的线性扫描伏安曲线,证明MoSeS具有更高的催化活性,其单层膜比纯MoS_2和$MoSe_2$均有更好的催化活性,在-1.15 V(vs RHE)时,CO法拉第效率达到45.2%,明显大于MoS_2(16.6%)和$MoSe_2$(30.5%)的法拉第效率,DFT

计算表明,Mo原子是ECR的活性位点,Se原子的引入缩短了钼硫键(Mo—S),降低了CO的吸附能,从而提高了CO的选择性;Asadi和Kumar[60]表明在离子液体中,与高电流密度和低过电位的贵金属相比,MoS_2具有优越的CO_2还原性能,TEM分析和第一原理模型分析表明,MoS_2端部边缘的金属性质和较高的电子密度是其催化性能的主要因素;Abbasi等[61]通过使用适当的掺杂剂显著改善了MoS_2的催化性能,电化学结果表明:在过电位为0.05~0.15 V时,离子液体中Nb掺杂的MoS_2表现出比原始MoS_2高1个数量级的CO周转率(turnover frequency,TOF),在过电位为0.10~0.65 V时,该催化剂的TOF也比AgNPs的TOF高2个数量级,原位微分电化学质谱实验显示该催化剂的起始过电位为0.31 V,是目前报道的CO_2还原反应的最低起始电位,DFT计算表明,在Mo边缘原子附近的低浓度Nb可以通过改变中间产物的结合能来提高CO的生成TOF.

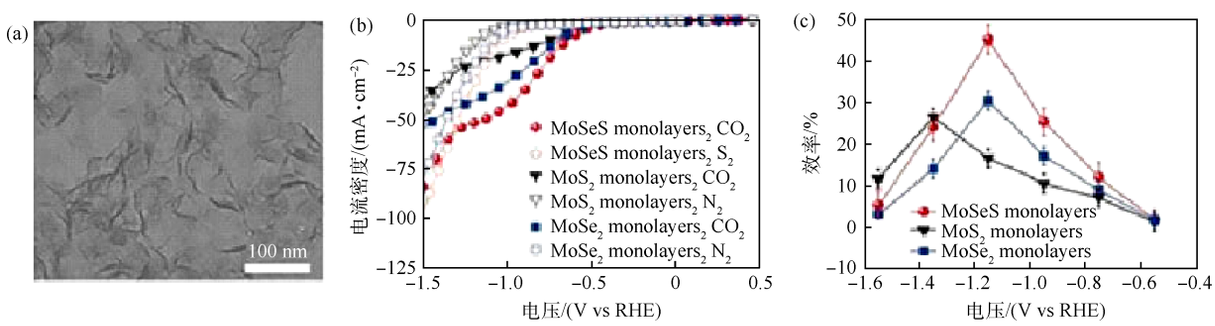


图2　MoSeS催化性能分析[58-59]

(a)扫描透射电镜(TEM)图像;(b)CO_2饱和溶液中的线性扫描伏安曲线;(c)不同应用电位下CO法拉第效率

2.3　金属材料

Xu等[62]首次从超薄的铋基金属-有机层中,通过原位电化学转化方法获得原子薄层铋烯,其微观结果如图3所示,该材料暴露出较多的活性中心,在−1.18~−0.83 V的极宽电位范围内,表现出接近100.0%的法拉第效率,部分电流密度高达72.00 mA/cm^2,可将CO_2还原为甲酸盐,并具有良好稳定性,该材料可在300.00 mA/cm^{2}的超高电流密度下生产甲酸盐,为开发高效的2D金属及金属烯电催化剂开辟了新的途径,为研究CO_2电还原机理提供了新的思路;Zhang等[63]通过电化学还原氯氧铋(BiOCl)纳米片,制备了高表面积Bi(HSA-Bi)催化剂,该催化剂在将CO_2还原为HCOOH时,表现出惊人的选择性,具有约92.0%的法拉第效率,且其在长时间电解过程中活性保持稳定,最大电流密度可达3.7 mA/mg;Lei等[64]合成了石墨烯基的Sn纳米片,构建了一个石墨烯约束的高活性金属超薄层模型,该材料较高的电化学活性面积使其对CO_2的吸附能力是金属Sn的10.0倍,高导电性的石墨烯增强了反应的电子转移速率,研究表明石墨烯基锡纳米片能够有效地稳定CO_2^-,从而表现出较强的电催化活性和稳定性.

2.4　金属氧化物材料

Gao等[65]通过快速加热策略合成了厚度分别为1.72和3.51 nm的Co_3O_4,该材料催化CO_2还原为甲酸盐的过程如图4所示,超薄的Co_3O_4不仅为CO_2吸附提供活性位点,还具有较好的导电性能,更丰富的活性位点,DFT计算表明,其具有更分散的电荷密度,结合电化学阻抗谱,进一步证实该材料具有较高的电导率,在−0.88 V(vs SCE)时,1.72 nm厚的Co_3O_4的电流密度为0.68 mA/cm^2,分别比3.51 nm厚的Co_3O_4和块状材料的电流密度高出1.5和20.0倍,其在20 h内HCOOH法拉第效率>60.0%. Li和Chen[66]通过水热反应和煅烧的简单结合,在柔性碳布上合成了一种由多孔SnO_2纳米片组成的三维分层电极,其在中等过电位下,电还原CO_2生成HCOOH的电流密度大,具有高选择性和长期稳定性,原因在于:(1)SnO_2,特别是作为纳米微粒,已经被证明是一种高效的催化剂,可以使CO_2的电化学还原反应具有

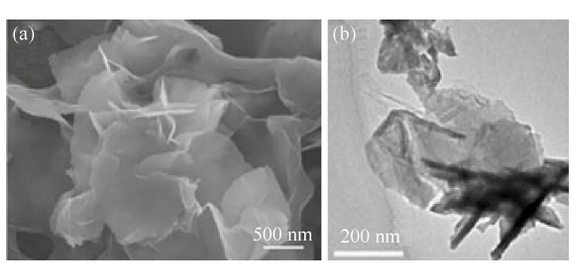


图3　原子薄层铋烯的微观结果[62]

(a) 扫描电子显微镜(SEM)图像;(b)TEM图像

高选择性,为反应提供了内在的活性位点;(2)高孔隙层次结构,比表面积大,增大了电极与电解液的接触面,有利于电化学反应过程中的电荷和传质;(3)分层结构的良好鲁棒性,保证了电催化剂在不需要任何粘合剂的情况下,长期运行的高稳定性.Gao等[67]以Co_3O_4原子层为例,建立了原子层中氧空位的模型,DFT计算表明其主要缺陷是氧(Ⅱ)空位,实验表明在40 h的电催化测试中,含氧空位的Co_3O_4的电流密度为2.70 mA/cm^2,甲酸盐选择性约为85.0%.

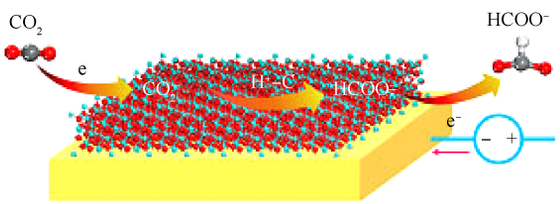


图4　Co_3O_4原子层将CO_2还原为甲酸盐的示意[65]

2.5　有机框架材料

Huang等[68]设计了一种稳定的2D导电金属基有机共价材料(covalent organic frameworks,COFs),其结构如图5所示,该材料可以在水溶液中将CO_2还原为CO,其能够充分利用COFs的结构特征,将稳定的骨架和催化位点整合到一个晶格中,赋予框架稳定性、电导率和催化活性,该催化剂表现出96.0%的法拉第效率,高达32万的超长周转次数,周转率为11 412 h^{-1},是分子催化剂的32.0倍,其在催化CO_2还原为CO的过程中,具有较高的催化效率和选择性,而且使用寿命长,周转次数和频率均较高,这种设计策略提供了一个2D有机框架的平台来裁剪催化剂,可实现对CO_2的有效转化;Ye等[69]利用液相外延法成功地制备了铼(Re-MOFs)催化剂,该催化剂在将CO_2还原为CO方面表现出了很高的效率和选择性,CO法拉第效率可达93.0 %,超过了大部分MOF薄膜基体系的报道.

2.6　MXenes材料

MXenes是一类具有2D层状结构的金属碳化物、氮化物以及碳氮化物材料,其在各种电催化中表现出较高的催化活性.目前,已有30多种MXenes催化剂被实验发现和应用,其已在催化研究领域引发了全世界的关注.

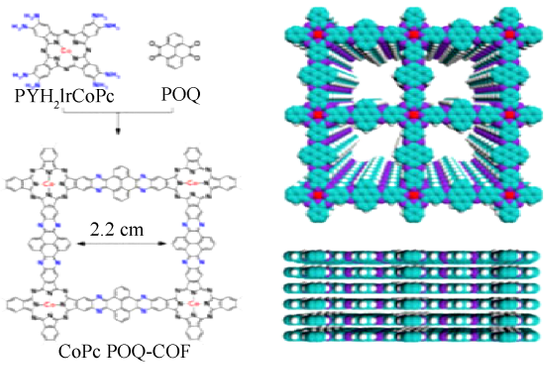


图5　二维导电金属基有机共价材料的结构示意[68]

Li等[70]通过DFT计算,研究了计算M_3C_2的Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ族MXenes作为CO_2还原催化剂的公式,计算表明,Cr_3C_2和Mo_3C_2材料表现出易将CO_2转变为CH_4的能力,通过计算机辅助筛选了高性能催化剂,对于理解CO_2还原为高碳氢化合物燃料的电化学机制以及还原基本步骤具有重要意义;Handoko等[71]报道了钛基(Ti_2CT_x)和钼基(Mo_2CT_x)MXene催化剂还原CO_2的实验和理论研究,其微观结构如图6所示,2种催化剂的主要产物为HCOOH,且Ti_2CT_x的HCOOH法拉第效率>56.0%,此外,还检测到CO、少量CH_4和其他多碳产品,这项工作代表了在未来更复杂的电催化反应中对MXenes的实验证明的重要一步.

2.7　单原子催化剂

单原子催化剂因其具有最大化的原子利用效率和极高的催化性能,近年来在电催化领域备受关注.此类电催化剂的活性,多源自于载体上孤立的金属原子对反应中间体的吸附,但活性位点并不能简单地被视为单个原子.对于特定的金属单原子,其催化活性与周围毗邻的配位原子环境息息相关.石墨烯、MoS_2和黑磷等2D材料具有超薄结构,其优

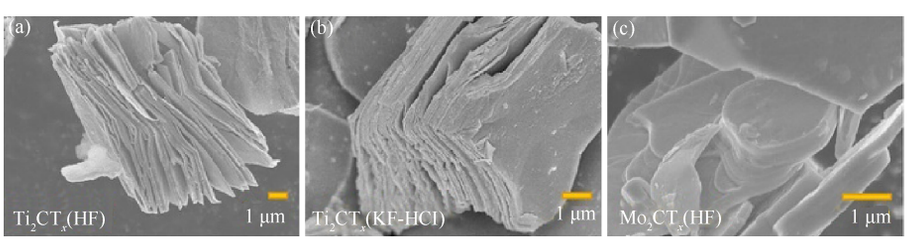


图6　Ti_2CT_x和Mo_2CT_x的SEM图像[71]

势在于:有利于反应物分子双向接触单原子位点,增加碰撞概率并降低传质阻力;较高的比表面积允许其锚定更多的单原子,从而显著提高其活性位密度;独特的电子结构,对单原子中心的电子特性有显著的调变作用,使其催化性能更为独特.因此,2D材料做载体与单原子的结合成为当前更有效的催化剂合成策略.

Wang等[72]开发了一种通用的气体扩散策略,见图7(a),该研究将原子分散的Fe插入到石墨化碳载体中,在-0.50 V(vs RHE)时,CO法拉第效率高达96.0%,周转率为2 225 h^{-1},稳定性良好,优于之前报道的所有N掺杂碳的非贵金属单原子催化剂,实验和理论计算表明,铁氮键(Fe—N_3)位点具有·COOH和·CO中间体吸附能,有利于CO的形成;Zhang等[73]使用氧化石墨烯(GO)作为前体,通过N固定石墨烯上的Fe原子,将GO和$FeCl_3$的混合物在高温下退火,从而在Fe分散的N掺杂石墨烯,其合成过程如图7(b)所示,电化学研究表明,在-0.57 V(vs RHE)时,CO法拉第效率为80.0%,DFT计算了4个N原子包围Fe原子(Fe—N_4)的CO_2还原反应机制,揭示了N掺杂对石墨烯可能的促进作用;Zhao等[74]基于固相扩散策略,成功合成了一种分层的单原子催化剂,其可直接用作工作电极,具有可设计性和可扩展性,呈现出极好的CO_2催化性能,可满足不同的工业需求,在电势为-1.20~-0.70 V(vs RHE)时,CO法拉第效率≥90.0%,在电势为-1.00 V(vs RHE)时,电流密度可达48.66 mA/cm^2,CO法拉第效率为97.0%,这种高效稳定的催化剂有望实现工业化生产;Liu等[75]设计了一种结构均匀,且在导电碳载体上有明确镍氮键(Ni—N_4)的单原子Ni催化剂,研究表明催化剂中Ni^{2+}原位还原产生的Ni^{+}对CO_2活化具有较高活性,为催化过程提供了活性位点,结合动力学研究,确定了反应的速率决定步骤为·COOH的产生.

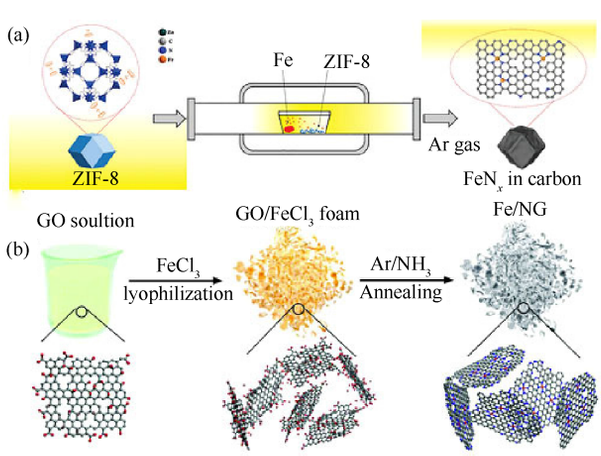


图7　单原子催化剂制备过程示意

(a)气体扩散策略[72];(b)合成示意[73]

3　2D材料在ECR领域的机遇和挑战

虽然2D材料具有较高的比表面积、较短的载流子扩散距离、独特的电子结构和丰富的活性位点等优势,在ECR领域取得了较大的进展,但要实现这些材料的实际应用和工业化生产,还有很长的路要走.反应动力学迟缓、能源效率低、析氢反应竞争性强和产物选择性差等弊端,是今后实现CO_2还原面临的主要挑战.由于2D材料的热不稳定性,实现较大规模的材料制备仍然存在问题,同时在催化反应的过程中,较高的反应性缩短了催化剂的寿命,从而增加了实际应用的成本.因此,如何制备廉价、绿色和简单的催化剂是一个值得思考的问题.具体如下:

(1)材料的角度.实现2D材料的量产是其应用的关键.如何控制层数、维度和缺陷级别均有待研究;可控的表面修饰和功能化,如元素掺杂、官能团引入和多催化体系的构建,仍面临挑战.

(2)电化学角度.如何增强催化活性、产物选择性和稳定性显得尤为重要.由于反应所需要的电位较高,可以通过计算和前期催化剂的设计来降低反应过电位;也可以使用高疏水表面来防止H_2O参与ECR过程,进而抑制析氢反应,提高催化效率.

(3)反应机理角度.对于ECR过程中,复杂的多步氧化还原反应,具体的反应机制几乎未见报道.因此,大多数催化剂稳定性只有1至数十小时,远达不到商业数万小时的需求目标,亟待进一步明确反应机制,提高稳定性.

4　结束语

2D材料结合ECR技术可在有效解决全球变暖等环境问题的同时,还可减少人类对传统化石能源的依赖.在过去的几十年中,2D材料作为电催化剂在ECR领域的应用研究取得了长足的进展,高性能、高稳定性和高催化效率的2D材料不断涌现,新的合成策略也层出不穷.与此同时,科研人员仍面临严峻的挑战,利用原位表征技术和DFT计算深入研究催化过程的反应机制,明确催化剂的结构与催化活性之间的构效关系,获得稳定高效低廉的2D材料,仍是实现ECR技术工业化应用的必经之路.

参 考 文 献

[1] FU Y, SUN D, CHEN Y, et al. An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO_2 reduction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(14): 3364-3367.

[2] CALDEIRA K, WICKETT M E. Oceanography: anthropogenic carbon and ocean pH[J]. Nature, 2003, 425(6956): 365.

[3] MASSON-DELMOTTE V, KAGEYAMA M, BRACONNOT P, et al. Past and future polar amplification of climate change: climate model intercomparisons and ice-core constraints[J]. Climate Dynamics, 2006, 26(5): 513-529.

[4] LI X, YU J, JARONIEC M, et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO_2 into solar fuels[J]. Chemical Reviews, 2019, 119(6): 3962-4179.

[5] HUNT A J, SIN E H, MARRIOTT R, et al. Generation, capture and utilization of industrial carbon dioxide[J]. ChemSusChem, 2010, 3(3): 306-322.

[6] YU K M, CURCIC I, GABRIEL J, et al. Recent advances in CO_2 capture and utilization[J]. ChemSusChem, 2008, 1(11): 893-899.

[7] MARKEWITZ P, KUCKSHINRICHS W, LEITNER W, et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO_2[J]. Energy & environmental science, 2012, 5(6): 7281-7305.

[8] HORI Y, WAKEBE H, TSUKAMOTO T, et al. Electrocatalytic process of Co selectivity in electrochemical reduction of CO_2 at metal-electrodes in aqueous-media[J]. Electrochim Acta, 1994, 39(11/12): 1833-1839.

[9] DIMEGLIO J L, ROSENTHAL J. Selective conversion of CO_2 to CO with high efficiency using an inexpensive bismuth-based electrocatalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(24): 8798-8801.

[10] KORTLEVER R, PETERS I, KOPER S, et al. Electrochemical CO_2 reduction to formic acid at low overpotential and with high faradaic efficiency on carbon-supported bimetallic Pd-Pt nanoparticles[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(7): 3916-3923.

[11] NAKATA K, OZAKI T, TERASHIMA C, et al. High-yield electrochemical production of formaldehyde from CO_2 and sea-water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(3): 871-874.

[12] ZAFAR Q, MATTISSON T, GEVERT B. Integrated hydrogen and power production with CO_2 capture using chemical-looping reforming redox reactivity of particles of CuO, Mn_2O_3, NiO, and Fe_2O_3 using SiO_2 as a support[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2005, 44(10): 3485-3496.

[13] OGATA T, YANAGIDA S, BRUNSCHWIG B S, et al. Mechanistic and kinetic-studies of cobalt macrocycles in a photochemical CO_2 reduction system-evidence of CO-CO_2 adducts as intermediates[J]. Journal of the American Chemical Society, 1995, 117(25): 6708-6716.

[14] KAINIEMI L, ELONEVA S, TOIKKA A, et al. Opportunities and obstacles for CO_2 mineralization: CO_2 mineralization specific frames in the interviews of Finnish carbon capture and storage (CCS) experts[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 94(1): 352-358.

[15] LIN W, FREI H. Photochemical CO_2 splitting by metal-to-metal charge-transfer excitation in mesoporous ZrCu(I)-MCM-41 silicate sieve[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(6): 1610-1611.

[16] GADALLA A M, BOWER B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO_2[J]. Chemical Engineering Science, 1988, 43(11): 3049-3062.

[17] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: insights into materials design[J]. Science, 2017, 355(6321): 4998.

[18] YANG C, LI S, ZHANG Z, et al. Organic-inorganic hybrid nanomaterials for electrocatalytic CO_2 reduction[J]. Small, 2020, 16(29): 1-32.

[19] LIU M, PANG Y, ZHANG B, et al. Enhanced electrocatalytic CO_2 reduction via field-induced reagent concentration[J]. Nature, 2016, 537(7620): 382-386.

[20] COSTENTIN C, DROUET S, ROBERT M. A local proton source enhances CO_2 electroreduction to CO by a molecular Fe catalyst[J]. Science, 2012, 338(6103): 90-94.

[21] GAO S, LIN Y, JIAO X, et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel[J]. Nature, 2016, 529(7584): 68-71.

[22] HAN N, WANG Y, YANG H, et al. Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective elec-

trocatalytic CO_2 reduction to formate[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-8.

[23] GARCÍA DE ARQUER F P, DINH C-T, OZDEN A, et al. CO_2 electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A/cm^2[J]. Science, 2020, 367(6478): 661-666.

[24] DINH C T, BURDYNY T, KIBRIA M G, et al. CO_2 electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface[J]. Science, 2018, 360(6390): 783-787.

[25] ZHUANG T T, LIANG Z Q, SEIFITOKALDANI A, et al. Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols[J]. Nature Catalysis, 2018, 1(6): 421-428.

[26] REN D, ANG B S H, YEO B S. Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived CuxZn catalysts[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(12): 8239-8247.

[27] REN D, WONG N T, HANDOKO A D, et al. Mechanistic insights into the enhanced activity and stability of agglomerated Cu nanocrystals for the electrochemical reduction of carbon dioxide to n-propanol[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(1): 20-24.

[28] ZHANG G R, STRAUB S D, SHEN L L, et al. Probing CO_2 reduction pathways for copper catalysis using an ionic liquid as a chemical trapping agent[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(41): 18095-18102.

[29] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.

[30] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.

[31] VLASSIOUK I V, STEHLE Y, PUDASAINI P R, et al. Evolutionary selection growth of two-dimensional materials on polycrystalline substrates[J]. Nature Materials, 2018, 17(4): 318-322.

[32] LI J, WANG X Y, LIU X R, et al. Facile growth of centimeter-sized single-crystal graphene on copper foil at atmospheric pressure[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(15): 3530-3535.

[33] ZHU J, YANG D, YIN Z, et al. Graphene and graphene-based materials for energy storage applications[J]. Small, 2014, 10(17): 3480-3498.

[34] PUMERA M, AMBROSI A, BONANNI A, et al. Graphene for electrochemical sensing and biosensing[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2010, 29(9): 954-965.

[35] HE Q, WU S, YIN Z, et al. Graphene-based electronic sensors[J]. Chemical Science, 2012, 3(6): 1764-1772.

[36] KHANDELWAL A, MANI K, KARIGERASI M H, et al. Phosphorene-the two-dimensional black phosphorous: properties, synthesis and applications[J]. Materials Science and Engineering (B), 2017, 221: 17-34.

[37] LI L H, CHEN Y. Atomically thin boron nitride: unique properties and applications[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(16): 2594-2608.

[38] TAN C, ZHANG H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheet-based composites[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(9): 2713-2731.

[39] KALANTAR-ZADEH K, OU J Z, DAENEKE T, et al. Two dimensional and layered transition metal oxides[J]. Applied Materials Today, 2016, 5: 73-89.

[40] KO M, MENDECKI L, MIRICA K A. Conductive two-dimensional metal-organic frameworks as multifunctional materials [J]. Chemical Communications (Camb), 2018, 54(57): 7873-7891.

[41] JIN E, ASADA M, XU Q, et al. Two-dimensional sp(2) carbon-conjugated covalent organic frameworks[J]. Science, 2017, 357(6352): 673-676.

[42] RAO C N, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S, et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2009, 48(42): 7752-7777.

[43] LI X D, WANG S M, XIE Y, et al. Progress and perspective for in situ studies of CO_2 reduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(21): 9567-9581.

[44] PAN F P, YANG Y. Designing CO_2 reduction electrode materials by morphology and interface engineering[J]. Energy & environmental science, 2020, 13(8): 2275-2309.

[45] SUN L B, VIKAS R, WANG X, et al. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide: opportunities with heterogeneous molecular catalysts[J]. Energy & environmental science, 2020, 13(2): 374-403.

[46] DODSON H A S A R W. Reduction potentials of CO_2^- and the alcohol radicals[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1989, 93(1): 409-414.

[47] GOTTLE A J, KOPER M T M. Proton-coupled electron transfer in the electrocatalysis of CO_2 reduction: prediction of sequential vs.concerted pathways using DFT[J]. Chemical Science, 2016, 8(1): 458-465.

[48] ZHAO K, NIE X, WANG H, et al. Selective electroreduction of CO_2 to acetone by single copper atoms anchored on N-doped porous carbon[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2455.

[49] TRUMAN E T, VAN RYSSELBERGHE P. Reduction of carbon dioxide on mercury cathodes[J]. The Journal of Chemical Physics, 1954, 22: 759.

[50] LI N, WANG Q, ZHANG H L.2D materials in light: excited-state dynamics and applications[J]. The Chemical Record, 2020, 20(5): 413-428.

[51] LI M J, CHEN C, AYVALI T, et al. CO_2 hydrogenation to methanol over catalysts derived from single cationic layer CuZnGa LDH precursors[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(5): 4390-4401.

[52] 高利芳,宋忠乾,孙中辉,等.新型二维纳米材料在电化学领域的应用与发展[J].应用化学,2018,35(3):247-258.

[53] LU X Y, TAN T H, YUN H N, et al. Highly selective and stable reduction of CO_2 to CO by a graphitic carbon nitride/carbon nanotube composite electro catalyst[J]. Chemistry A European Journal Communication, 2016, 22(34): 11991-11996.

[54] LIU Y J, ZHAO J X, CAI Q H. Pyrrolic-nitrogen doped graphene: a metal free electrocatalyst with high efficiency and selectivity for the reduction of carbon dioxide to formic acid: a computational study[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(7): 5491-5498.

[55] SREEKANTH N, NAZRULLA M A, THAZHE V V, et al. Metal-free boron-doped graphene for selective electroreduction of carbon dioxide to formic acid/formate[J]. Chemical Communications (Camb), 2015, 51(89): 16061-16064.

[56] SUN X, KANG X, ZHU Q, et al. Very highly efficient reduction of CO_2 to CH_4 using metal-free N-doped carbon electrodes [J]. Chemical Science, 2016, 7(4): 2883-2887.

[57] WANG Y, LIU X, HAN X, et al. Unique hole-accepting carbon-dots promoting selective carbon dioxide reduction nearly 100% to methanol by pure water[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2531.

[58] ASADI M, KIM K, LIU C, et al. Nanostructured transition metal dichalcogenide electrocatalysts for CO_2 reduction in ionic liquid[J]. Science, 2016, 353(6298): 467-470.

[59] XU J, LI X, LIU W, et al. Carbon dioxide electroreduction into syngas boosted by a partially delocalized charge in molybdenum sulfide selenide alloy monolayers[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(31): 9121-9125.

[60] ASADI M, KUMAR B. Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 1330-1333.

[61] ABBASI P, ASADI M, LIU C, et al. Tailoring the edge structure of molybdenum disulfide toward electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. American Chemical Society Nano, 2017, 11(1): 453-460.

[62] XU Q, GAO C S, MA D D, et al. Metal organic layers leading to atomically thin bismuthene for efficient carbon dioxide electroreduction to liquid fuel[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(35): 15014-15020.

[63] ZHANG H, MA Y, QUAN F J. Selective electro-reduction of CO_2 to formate on nanostructured Bi from reduction of BiOCl nanosheets[J]. Electrochemistry Communications, 2014, 46: 63-66.

[64] LEI F, LIU W, SUN Y F, et al. Metallic tin quantum sheets confined in graphene toward high-efficiency carbon dioxide electroreduction[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 12697.

[65] GAO S, JIAO X, SUN Z, et al. Ultrathin Co_3O_4 layers realizing optimized CO_2 electroreduction to formate[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(2): 698-702.

[66] LI F W, CHEN L. Hierarchical mesoporous SnO_2 nanosheets on carbon cloth: a robust and flexible electrocatalyst for CO_2 reduction with high efficiency and selectivity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(2): 505-509.

[67] GAO S, SUN Z T, XIE Y. Atomic layer confined vacancies for atomic-level insights into carbon dioxide electroreduction [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 19969-19972.

[68] HUANG N, LEE K H, YUE Y, et al. A stable and conductive metallophthalocyanine framework for electrocatalytic carbon dioxide reduction in water[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(38): 16730-16736.

[69] YE L, LIU J X, GAO Y. Highly oriented MOF thin film-based electrocatalytic device for the reduction of CO_2 to CO exhibiting high faradaic efficiency[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 15320-15326.

[70] LI N, CHEN X Z, WEE-JUN O, et al. The understanding of electrochemical mechanisms for CO_2 capture and conversion into hydrocarbon fuels in transition-metal carbides (MXenes)[J]. American Chemical Society Nano, 2017, 11(11):

10825-10833.

[71] HANDOKO A D, CHEN H T, LUM Y W, et al. Two-dimensional titanium and molybdenum carbide MXenes as electrocatalysts for CO_2 reduction[J]. Iscience, 2020, 23(6): 101181.

[72] WANG T, SANG X, ZHENG W, et al. Gas diffusion strategy for inserting atomic iron sites into graphitized carbon supports for unusually high-efficient CO_2 electroreduction and high-performance Zn-CO_2 batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(29): 2002430.

[73] ZHANG C H, YANG S Z, WU J J, et al. Electrochemical CO_2 reduction with atomic iron-dispersed on nitrogen-doped graphene[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(19): 1703487.

[74] ZHAO C, WANG Y, LI Z, et al. Solid-diffusion synthesis of single-atom catalysts ddirectly from bulk metal for efficient CO_2 reduction[J]. Joule, 2019, 3(2): 584-594.

[75] HUANG Y Q, LIU S, YANG H B, et al. Electrifying model single-atom catalyst for elucidating the CO_2 reduction reaction [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(2): 798-803.

Recent advances of 2D materials for electrochemical CO_2 reduction

CHEN Taiguo[1,2,3], GAO Fei[1], WANG Qiang[2], GUO Xiaojun[3]

(1. Tropical Crop Germplasm Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Danzhou Hainan 571737; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou Gansu 730000; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou Gansu 730070)

Abstract: In order to prepare highly efficient 2D electrocatalysts for electrochemical CO_2 reduction (ECR) with large faraday efficiency, low overpotential, high selectivity and stability, in this review, the research progress of 2D materials in the field of ECR is summarized from the aspects of reaction principle, path, products and catalyst types. In the final part, this study offers our own insights on the challenges and future trends of this research field.

Keywords: electrochemical CO_2 reduction; two-dimensional materials; carbon dioxide reduction

(责任编辑:王 媛)