

Sn/Cu 电极电化学还原CO₂的研究

赵晨辰, 郭建伟, 王 莉, 何向明*, 王 诚, 刘志祥
(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 采用电沉积法制备 Sn/Cu 电极,由 SEM 观察并研究了电沉积电流密度对电极形貌的影响. 在碱性三电极体系中考察了 Sn/Cu 电极对析氢、CO₂ 还原的影响. 发现 10 mA·cm⁻²和 15 mA·cm⁻²电沉积电流密度下制得的电极活性较高,尤以 15 mA·cm⁻²时电极性能更佳,并指出了电还原 CO₂ 关键材料的结构特性.

关键词: Sn/Cu 电极; CO₂ 电化学还原

中图分类号: O646

文献标识码: A

从保护环境和“温室效应”考虑,CO₂ 的回收转化势在必行^[1-4]. CO₂ 化学加工主要有 3 种途径:催化加氢、催化重整和电化学或光电化学还原. CO₂ 不活泼,加氢或重整主要依赖高温、高压或催化剂进行,反应转化效率低;电化学还原可使 CO₂ 在常温常压下反应,条件温和、操作简便. 通过控制电压或电流能选择生成如 HCOOH、CO、CH₄、C₂H₄ 和 CH₃OH 等小分子化合物^[5]. Cu 电极在 KHCO₃ 水溶液中可将 CO₂ 还原为 CH₄、C₂H₄、EtOH 和 *n*-PrOH,而非 HCOOH 和 CO^[6-7],但 Cu 的析氢电位较低,析氢反应与 CO₂ 还原反应竞争易降低还原效率. 为此,本文在 Cu 箔上电沉积析氢电位较高的 Sn,制备了 Sn/Cu 电极,并研究不同电沉积电流条件下该电极对电化学还原 CO₂ 活性的影响.

1 实 验

1.1 电镀液组分

电沉积制备 Sn/Cu: SnCl₂ 为主盐, K₄P₂O₇ 为主络合剂,酒石酸钾钠为辅助络合剂(稳定 Sn²⁺、使阳极正常溶解),明胶为添加剂(增加阴极极化,细化晶粒),十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂(降低界面张力,提高表面分散能力)^[8]. 组分与工艺参数如表 1 所示.

锡阳极(99.99%)、铜箔阴极(70 mm×80 mm×20 μm,99.99%)经化学脱脂、稀酸弱浸蚀去除

表面油污和氧化物层,并做边缘绝缘处理. 铜箔标记为 a₀,电沉积电流密度 5、10、15 和 20 mA·cm⁻² 的 Sn/Cu 电极分别标记为 a₁、a₂、a₃ 和 a₄.

表 1 电镀液组分与工艺参数

Tab. 1 Compositions of electroplating electrolytes and technological parameters

Composition	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O/mol·L ⁻¹	0.4	0.4	0.4	0.4
SnCl ₂ ·2H ₂ O/mol·L ⁻¹	0.1	0.1	0.1	0.1
Seignette salt/mol·L ⁻¹	0.05	0.05	0.05	0.05
Gelatin/g·L ⁻¹	0.5	0.5	0.5	0.5
C ₁₈ H ₂₉ NaO ₃ S/g·L ⁻¹	0.1	0.1	0.1	0.1
Electrodeposition time/min	10	10	10	10
Electrodeposition current density/mA·cm ⁻²	5	10	15	20
Anode	Tin ingot			

1.2 表征及测试

使用场发射 JSM-6301 电子扫描显微镜观察 Sn/Cu 电极形貌,扫描电压 10.0 kV.

由 Sn/Cu 工作电极(10 mm×10 mm)、铂丝辅助电极、Hg/HgO 参比电极和 0.1 mol·L⁻¹ KHCO₃ 电解液组成三电极体系. 使用 Potentiostat/Galvanostat Model 263A 电化学工作站电沉积制备 Sn/

Cu 电极(H 型电解池),在通 N₂ 或 CO₂ 气氛中测试该电极的循环伏安曲线,扫描速率 20 mV · s⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 镀层及锡量

图 1 示出不同电沉积电流密度制备的 Sn/Cu 电极的镀层增量曲线. 观察样品,其外观平整,颜色均一. 随电沉积电流密度增加,镀层颜色由银白色(a₁)逐渐加深至灰白色(a₄). 电极镀层质量参数列于表 2,镀层质量近似呈线性增长(见图 1).

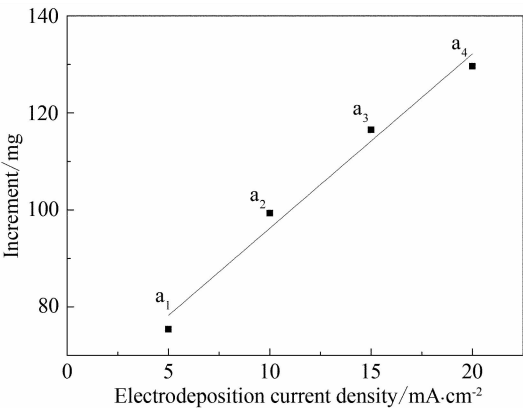


图 1 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极的增量曲线(电沉积时间:10 min)

Fig. 1 A plot of mass increment vs. current density for different Sn/Cu electrodes (*t* = 10 min)

2.2 形貌表征

图 2 是不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极的 SEM 照片. 如图可见,该电极沉积均匀,Sn 颗粒呈片状堆积,且堆叠不紧密致颗粒间逐渐产生空隙、裂缝.5 mA · cm⁻²电沉积时,颗粒粒径约为 1 μm (a₁);电流密度增加,Sn 晶粒细化;20 mA · cm⁻²时,颗粒粒径只约为0.4 μm (a₄). 晶粒细化,电极

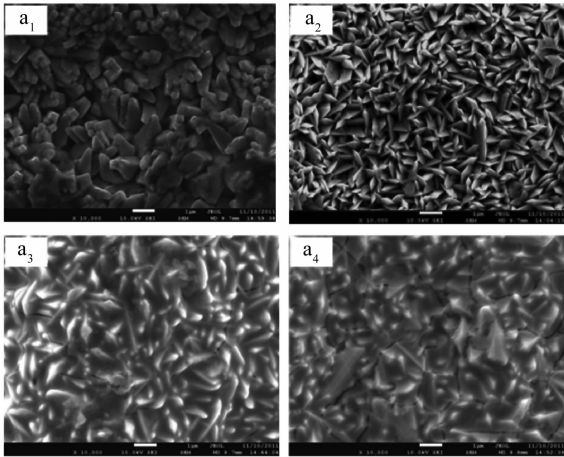


图 2 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极(a₁ ~ a₄)的 SEM 照片(*t* = 10 min)

Fig. 2 SEM images of different Sn/Cu electrodes(a₁ ~ a₄, *t* = 10 min)

表面有不导电膜覆盖,膜呈现裂缝(a₃、a₄).

2.3 循环伏安曲线

图 3 是 Sn/Cu 电极在 N₂ 饱和的0.1 mol · L⁻¹ KHCO₃ 溶液中的循环伏安曲线. 纯铜箔(a₀)析氢严重,电沉积(电流密度:5 mA · cm⁻², a₁)后析氢反应受抑制,这是由于 a₁ 表面 Sn 堆叠致密,而 Sn 具有高析氢电位所致. 电沉积电流密度增至 10 ~ 20 mA · cm⁻² (a₂ ~ a₄),析氢反应强度相差不大,Sn 颗粒堆叠不紧密,材料孔隙、裂缝均促进了 Cu 基材行为,表现出 Sn、Cu 界面对析氢反应的贡献.

在 CO₂ 气氛中,电极同时发生析氢与 CO₂ 还原反应,其电流为两反应的双重贡献. 图 4 给出 Sn/Cu 电极在饱和CO₂的0.1 mol · L⁻¹ KHCO₃ 溶液中的循环伏安曲线. 如图,当电沉积电流密度在 5 mA · cm⁻² (a₁)时,沉积的 Sn 颗粒粗大且紧密堆积,降低了电极的活性;电沉积电流密度为10、15

表 2 不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极镀层的质量参数(电沉积时间:10 min)
Tab. 2 The quality of electrodeposited Sn/Cu electrodes at different current densities(*t* = 10 min)

Condition and mass	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
Electrodeposition current density/mA · cm ⁻²	5	10	15	20
Mass before deposition/g	1. 5982	1. 6908	1. 8975	1. 6932
Mass after deposition/g	1. 6736	1. 7901	2. 0140	1. 8228
Increment/mg	75. 4	99. 3	116. 5	129. 6
Increment per unit area/mg · cm ⁻²	1. 3464	1. 7732	2. 0804	2. 3143

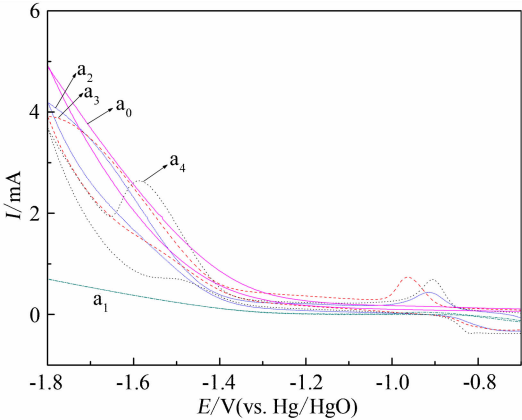


图3 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极 ($a_1 \sim a_4$) 在通 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of different Sn/Cu electrodes ($a_1 \sim a_4$) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ solution saturated by N_2

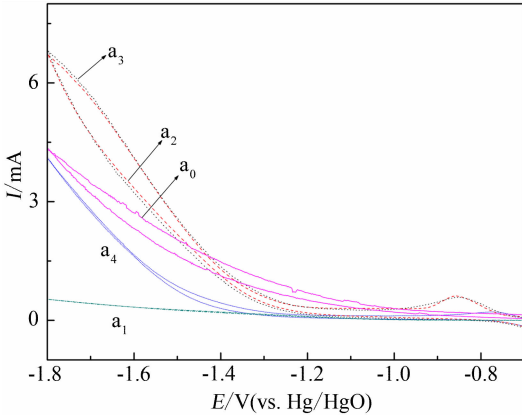


图4 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极 ($a_1 \sim a_4$) 在通 CO_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of different Sn/Cu electrodes ($a_1 \sim a_4$) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ solution saturated by CO_2

$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a_2, a_3) 时, Sn 颗粒尺寸减小且堆叠孔隙较多, 表现出电极界面 Sn、Cu 共同促进 CO_2 电还原的协同行为, 提高了电极活性. 然而, 在过高

电流密度下 ($a_4, 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 电沉积 Sn, 电极活性降低, 被认为是由不导电薄膜遮蔽所致.

图5 为不同电沉积条件下制备的 Sn/Cu 电极

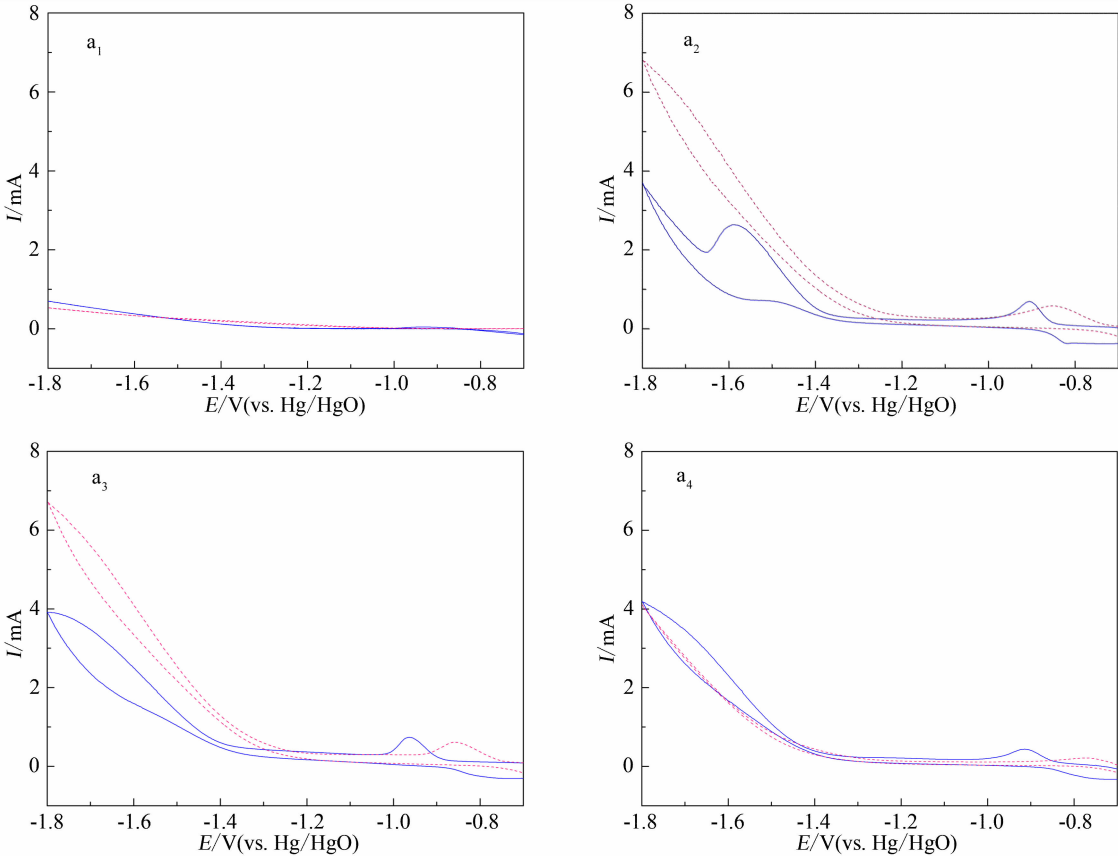


图5 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极 ($a_1 \sim a_4$) 在通 N_2 (—) 或 CO_2 (···) 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of different Sn/Cu electrodes ($a_1 \sim a_4$) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ saturated by N_2 (—) or CO_2 (···)

在 N_2 和 CO_2 气氛下循环伏安曲线的对比. 由图可见, 以 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电沉积制得的电极 (a_1) 活性极低; 而以 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电沉积制得的 Sn/Cu 电极 (a_2 、 a_3) 在 CO_2 和 N_2 气氛中有较大差异, 且在饱和 CO_2 的溶液中具更高活性. 这表明一定的 SnCu 结构利于提高电极的 CO_2 电还原活性, Sn 颗粒较小及表面孔隙、裂纹均促进了 Sn 、 Cu 协同反应. 过高电流密度 ($20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 下制备的电极 (a_4) 在两种气氛中活性无明显差异, 表明颗粒表面不导电膜阻滞了 Sn 、 Cu 协同反应. 总之, 电沉积电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 制得的 Sn/Cu 电极对 CO_2 电化学还原具最高活性.

2.4 计时电流结果分析

图 6 示出以 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电沉积制得的 Sn/Cu 电极 (a_3) 在通 CO_2 气氛下的计时电流曲线. 从图可看出, 在 $-0.8 \sim -1.4 \text{ V}$ 电位区间, 该电极均能电还原 CO_2 , 展示了其良好的应用性能.

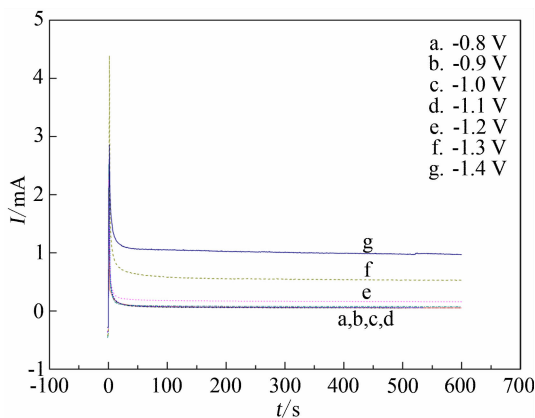


图 6 电沉积电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时制得的 Sn/Cu 电极 (a_3) 在通 CO_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 溶液中的计时电流曲线

Fig. 6 Chronoamperometric curves of the Sn/Cu electrodes prepared at $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a_3) in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ solution saturated by CO_2

3 结 论

电沉积法制备 Sn/Cu 电极, 在低电流密度下,

易形成粗大 Sn 颗粒; 电流密度增加, 晶粒细化、孔隙增多, 且高电沉积电流密度下, 其表面将形成不导电薄膜; 中等电沉积电流密度 (10 、 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 制备的电极, 对 CO_2 电化学还原有稳定的高活性, 其中以 $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 制备的性能最佳. Sn 与 Cu 在电极界面的配合可能是提高 CO_2 电还原活性的关键.

参考文献 (References):

- [1] Lee J, Kwon Y, Machunda R L, et al. Electrocatalytic recycling of CO_2 and small organic molecules[J]. Chemistry-An Asian Journal, 2009, 4(10): 1516-1523.
- [2] Enthaler S, von Langermann J, Schmidt T. Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage[J]. Energy and Environmental Science, 2010, 3(9): 1207-1217.
- [3] Jin Z L, Qian L, Lv G X. CO_2 chemistry-actuality and expectation[J], Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1102-1115.
- [4] Sheng T X (盛团秀), Bai H F (白宏峰), Guo J W (郭建伟). Study on the influence of coal circular economy on CO_2 emission reduction[J]. Clean Coal Technology (洁净煤技术), 2011, 17(4): 1-3.
- [5] Chaplin R P S, Wragg A A. Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2003, 33(12): 1107-1123.
- [6] Ou L H (欧利辉), Chen S L (陈胜利). DFT study of CO_2 reduction to hydrocarbons on Cu surfaces[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2011, 17(2): 155-160.
- [7] Oloman R. Carbon recycling: An alternative to carbon capture and storage[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2009, 48(18): 14-15.
- [8] Su Y Q (苏永庆), Yan Y (颜媛), Han L (韩丽). Plating low-tin bronze and imitation gold layer in pyrophosphate solution[J]. Yunnan Chemical Technology (云南化工), 1998(3): 46-48.

Electrochemical Reduction of CO₂ on Sn/Cu Electrode

ZHAO Chen-chen, GUO Jian-wei, WANG Li, HE Xiang-ming^{*},
WANG Cheng, LIU Zhi-xiang

(*Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: The Sn/Cu electrodes were prepared by electroplating method and their morphologies under different galvanization current densities were determined by SEM. In alkali, the effects of Sn/Cu electrodes on the activities towards hydrogen evolution and electrochemical reduction of CO₂ were investigated in alkaline solutions using a three-electrode system. These results indicated that the Sn/Cu electrodes prepared at 10 mA · cm⁻² and 15 mA · cm⁻² showed good activities, while that prepared at 15 mA · cm⁻² was even better in activities. The synergetic structure of the Sn/Cu electrode to be beneficial to electrochemical reduction of CO₂ has been pointed out.

Key words: Sn/Cu electrode; electrochemical reduction of CO₂