

参赛队员姓名：刘思晨

中学：上海外国语大学附属外国语学校

省份：上海市

国家/地区：中国

指导教师姓名：郑耿锋

指导教师单位：复旦大学

论文题目：大气浓度二氧化碳的高效电催化转化

大气浓度二氧化碳的高效电催化转化

摘要

近年来，传统能源的燃烧导致空气中二氧化碳（CO₂）含量增高，加速了全球变暖。电催化二氧化碳还原（CO₂RR）可以将CO₂转换为高附加值的化学物以缓解环境污染和全球能源危机，因此获得了广泛关注和研究。目前CO₂仅占空气浓度的0.04%左右，使得直接从空气中捕集CO₂成本较高，因此近年来报道的研究主要使用高纯CO₂作为反应物，仅有近期少数文献使用了烟道气（10%浓度的CO₂）作为反应气，且存在CO₂转化率较低（通常<30%）的问题。基于此，本文设计了一种新型电解池，同时使用低成本的铜管作为电极，对其进行一管进多管出的设计以增加气体与电极的反应面积，并通过太阳能板产电驱动空气中CO₂的转化，以实现类光合作用的目标。通过对电极的改性、电压和流速的调控，在-1.8 V的电位下，反应气空气流速为3 sccm时，锌修饰的铜电极上的CO₂转化效率最高可达90.5%。随后在太阳能的驱动下，可使空气中的CO₂转化效率达到50%左右。综上，本工作为低成本和高环保的电催化转化空气中的CO₂方向提供了前景。

关键词：电催化，二氧化碳还原，低浓度二氧化碳，转化率，太阳能，铜管

Abstract

In recent years, the combustion of conventional energy has led to a notable escalation in atmospheric carbon dioxide (CO₂) concentration in the atmosphere, accelerating global warming. As an important approach to converting CO₂ to value-added chemicals, offering a potential solution to global energy crisis and climate change, electro-reducing CO₂ has received intense attention. CO₂ takes up only 0.04% of the atmosphere, resulting in substantial cost associated with the capture and concentration of this trace gas. Most of the existing literature has employed highly concentrated CO₂ as the reactant, while only a few recent studies explored the utilization of flue gas containing approximately 10% CO₂, as the reactant, exhibiting a relatively low conversion rate, usually below 30%.

This work demonstrates a novel electrolytic cell design and a low-cost copper (Cu) tube with a single inlet and multiple outlets, employed as the working electrode to enhance the gas-electrode reaction area. The objective of this work is to emulate the of natural process of photosynthesis by driving the electrolytic cell with power generated from solar panels, directly enabling the electro-reduction of 0.04% CO₂ in authentic atmospheric samples. Through electrode modifications, voltage optimizations, and flow rate adjustments, the CO₂ conversion efficiency on the zinc (Zn) modified Cu electrode reached a remarkable 90.5% at a potential of -1.8 V and a flow rate of 3 sccm. Subsequently, driven by solar energy, the conversion efficiency of CO₂ in the air reached approximately 50%. This work offers a promising perspective on the cost-effective and environmentally friendly electrocatalytic conversion of atmospheric CO₂.

Keywords : electrocatalysis, CO₂ conversion, low concentration CO₂, conversion efficiency, copper tube

目 录

一. 引 言.....	5
1.1 二氧化碳电化学还原.....	5
1.2 二氧化碳还原电化学催化剂.....	6
1.3 低浓度二氧化碳还原.....	7
1.4 可再生能源驱动.....	7
二. 研究思路与策略.....	8
三. 材料与方法.....	10
3.1 电解池设计.....	10
3.2 工作电极设计.....	11
3.2.1 原材料.....	11
3.2.2 电极修饰.....	11
3.3 效率评价.....	13
四. 研究结果与讨论.....	13
4.1 紫铜单管.....	13
4.2 一管入多管出电极.....	14
4.3 锌修饰的铜单管电极.....	15
4.4 锌修饰的一管入多管出铜电极.....	16
4.5 太阳能驱动.....	17
五. 结 论.....	18
六. 展 望.....	18
七. 参 考 文 献.....	19
八. 致 谢.....	20

一. 引言

随着全球温度的升高，自然灾害频繁发生，对人类的生存形成了威胁。二氧化碳（ CO_2 ）是在大气中滞留时间最长、浓度最高的温室气体，其浓度的持续升高是全球气候变暖的主要原因。自工业革命以来，由于人类对化石燃料的依赖，大气中 CO_2 的浓度在不到200年的时间里急剧增加了50%^[1]。《巴黎协定》提出了限制全球气温升幅的气温目标^[2]。为了减少温室气体的浓度，从而减缓气候变化的速度，全世界都需要共同应对气候变化问题。为了响应世界目标，中国近年来也颁布了“双碳”政策：在2030年前让 CO_2 排放达到峰值，并在2060年前实现碳中和。

CO_2 还原反应（ CO_2RR ）能够将 CO_2 转化为有价值的化学物质，是一种可以解决全球环境问题和能源危机的方式，因而受到了广泛关注。

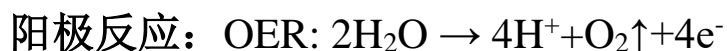
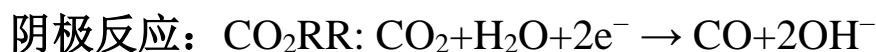
1.1 二氧化碳电化学还原

CO_2RR 产物种类多样。常见产物包括碳氢化合物（ CH_4 、 C_2H_4 等）、一氧化碳（ CO ）以及醇类（ CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等）、甲酸（ HCOOH ）等液态产物。

目前， CO_2RR 的三种手段：热、光、电催化 CO_2RR 已经被广泛研究^[3-5]。相比于热催化所要求的高温高压条件，及光催化的复杂步骤和受光强影响大的特点，电催化 CO_2RR 因其

反应条件温和、反应速率可控、成本低等优点而备受关注^[6-8]。

反应原理（以产生CO为例）：



1.2 二氧化碳还原电化学催化剂

通过选择合适的电催化剂以降低CO₂RR反应过电位、提高目标产物选择性和有效地抑制析氢副反应是电催化还原CO₂的研究关键。

CO₂电还原催化剂主要包括金属催化剂，例如锌（Zn）^[9]、锡（Sn）^[10]、金（Au）^[11]、银（Ag）^[12]、铜（Cu）^[13]等，和非金属催化剂，包括过渡金属化合物^[14-15]、有机小分子^[16]和碳基复合材料催化剂^[17]等。

CO是CO₂电化学还原过程中的关键化学产物。电化学CO₂RR制CO时，贵金属纳米Au、Ag作为催化剂，活性位点多，比表面积大，对CO的选择性高^[18-19]，但由于成本较高，不适合大规模使用。目前发展的其他各种不同金属电催化剂中，Cu是一种极具潜力的特殊催化剂，Cu对H的吸附弱，而对CO的吸附适中，决定了Cu在电化学反应中可以抑制HER的进行，提高含碳产物的法拉第效率^[20]。因此选择Cu作为本研究的催化剂。

1.3 低浓度二氧化碳还原

为了考虑大规模应用，除了高转化率和高附加值产物的目标之外，CO₂捕获、提纯和分离的成本同样需要被考虑。由于CO₂仅占空气浓度的0.04%左右，从空气中捕集CO₂步骤繁琐，能耗较高^[21]。同时，已报道的低浓度CO₂RR文献中，CO₂RR的转化率较低，导致CO₂不能被充分转化成高附加价值的产物，增加了产物的分离成本。除此之外，当直接以空气作为反应气时，由于空气中含有较高浓度的氧气O₂，氧还原反应（ORR）又可以在更正的电位进行反应，因此ORR也是CO₂RR的竞争反应，为空气浓度的CO₂RR提出更高挑战^[22,23]。

因此近年来报道的文献主要使用高浓度CO₂（通常100%）作为反应物，仅有近期少数文献使用了烟道气（10%浓度的CO₂）作为反应气^[24]。

本文即直接将空气作为反应气，省去任何捕集和提纯过程，以期待在降低成本的同时提高CO₂的转化率。

1.4 可再生能源驱动

在实际应用中，电催化CO₂RR由于涉及产电驱动，导致大量用电需求。直接采用可再生能源产电驱动避免了对化石能源的依赖，是一种有效的解决方案。太阳能发电系统成本较低，且工作性能稳定可靠，使用寿命长^[25]。因此，本课题选取了太阳能光伏发电。

二. 研究思路与策略

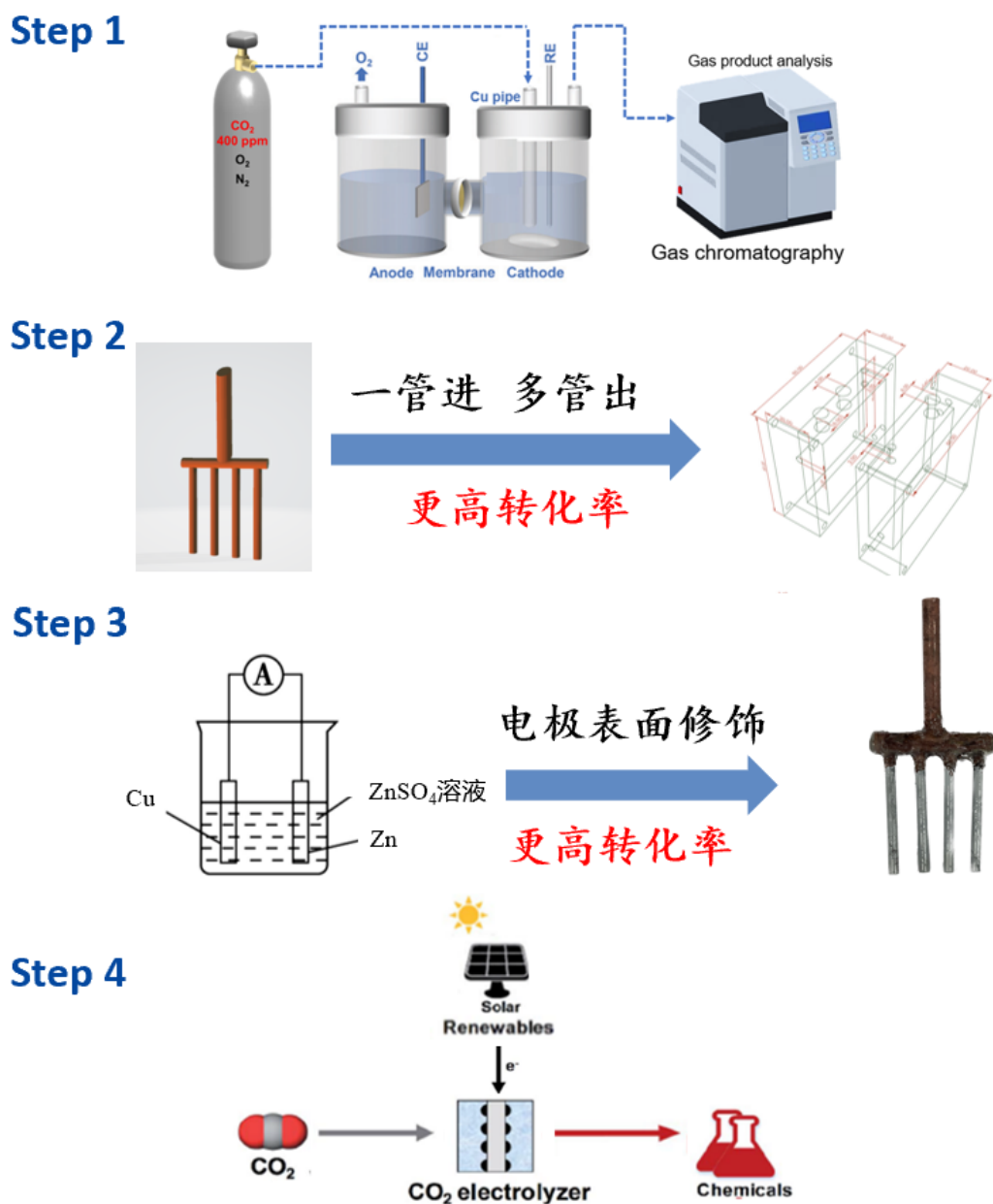


图1: 研究策略示意图

第一步：使用紫铜单管作为电极在H型电解池中采用空气作为反应气进行电催化CO₂RR并进行产物的分析。

第二步：通过对反应装置流速、表面积의调控，改变反应装置与反应气的接触时间、面积，以实现更高的CO₂转化率。

第三步：通过对电极表面电镀锌修饰，进行表面催化剂设

计，以提高转化率。

第四步：通过太阳能驱动实现高环保的电催化转化空气中的CO₂，为实际应用提供参考。

本文的创新点如下：

1. 电催化还原空气中的CO₂，减少初始反应物的分离成本
2. 通过对电解池和工作电极的设计——反应面积和时间的调控；表面催化剂的设计，可以实现高效的空气中CO₂转化
3. 采用太阳能板产电驱动装置驱动电催化CO₂RR反应的进行，达到高环保目标，为实际应用提供参考

三. 材料与方法

3.1 电解池设计

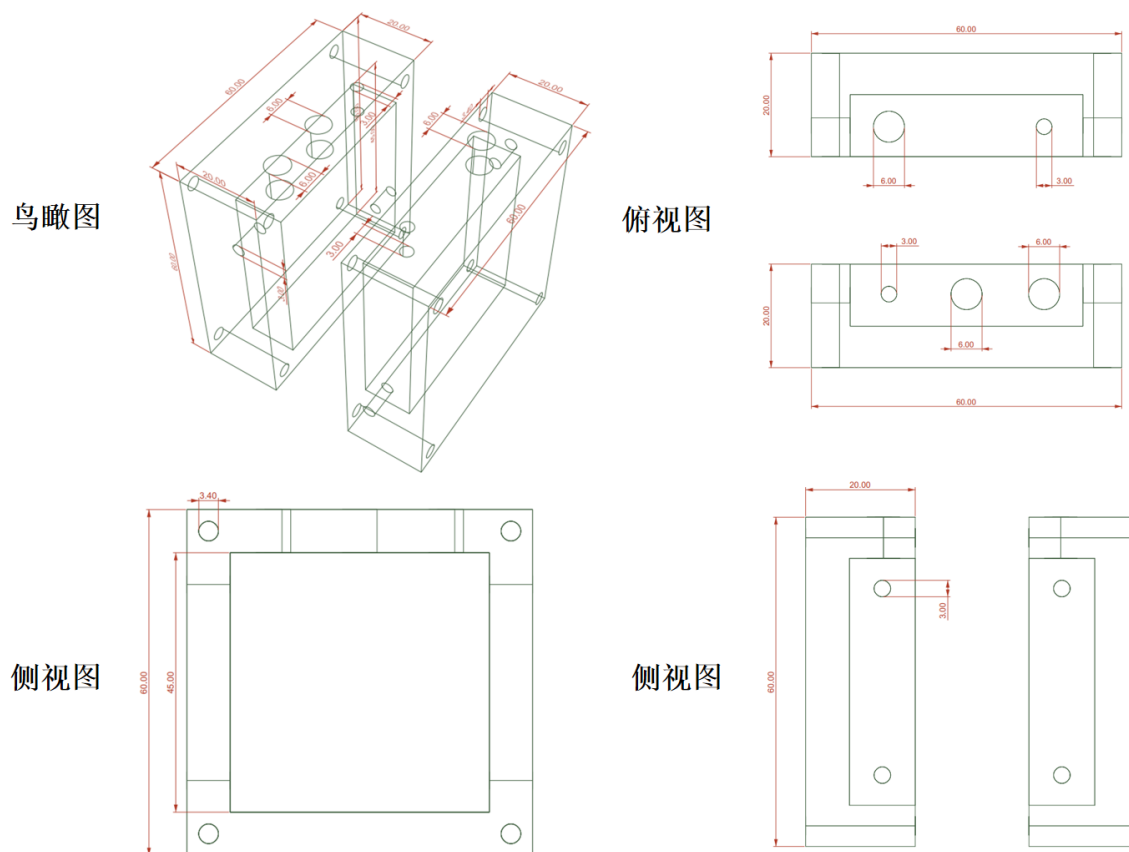


图2：电解池的设计图

首先设计了新型的电解池装置，分设阴极室、阳极室；阴极设工作电极孔、参比电极孔、气体出入孔、液体出入孔；阳极设工作电极孔、气体出入孔、液体出入孔。两个分室由蝶形螺丝进行固定。

3.2 工作电极设计

3.2.1 原材料

为了达到最佳效果的同时降低成本并保证实验的可复现性，使用商业化的T2紫铜管作为阴极催化剂，通过X射线衍射（XRD），确认T2紫铜管晶体结构（图3b）是以（111）和（220）晶面为主的高度有序的铜。

通过线性扫描伏安法（LSV），比较了铜与铂炭催化剂（Pt/C）的氧还原（ORR）性能。铜的极限电流密度为 $-0.76 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，起始电位 E_0 为 -0.93 V ，半波电位 $E_{1/2}$ 为 -0.85 V 。与之相比，Pt/C催化剂的极限电流密度为 $-5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，起始电位 E_0 为 -0.97 V ，半波电位 $E_{1/2}$ 为 -0.87 V ，均高于铜。这证明了铜管对ORR的催化效果远低于Pt/C，因此当以铜作为催化剂时，ORR反应的竞争较弱^{[26][27]}。

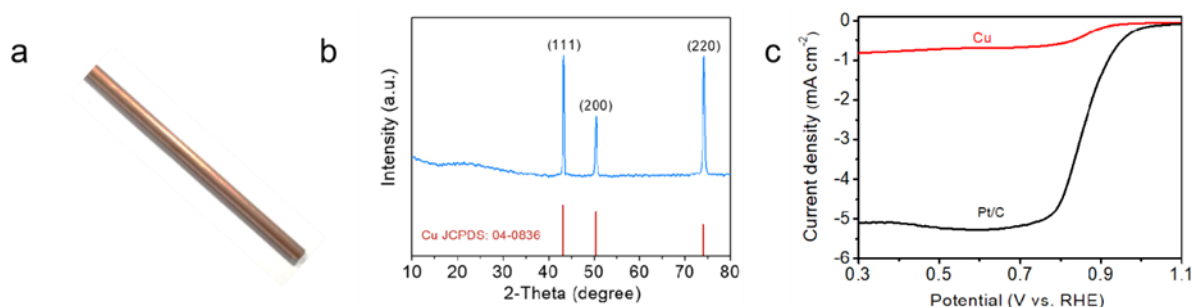


图3 a. 紫铜管实物图 b. 紫铜管的XRD图谱 c. 紫铜管的LSV图谱

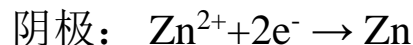
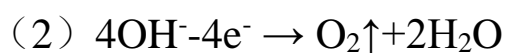
3.2.2 电极修饰

实验材料包括：铜管，铝箔，盐酸，七水合硫酸锌

实验步骤：

- (1) 将铜管置于10%的盐酸中酸洗，去除表面氧化物
- (2) 用七水合硫酸锌和超纯水配置出50 mL 2 M的硫酸锌 (ZnSO_4) 溶液
- (3) 裁剪适量锌箔，将其与铜管同时置于装有 ZnSO_4 溶液的烧杯内
- (4) 将铜管连接电源负极，作为阴极，将锌箔连接电源正极，作为阳极
- (5) 设置恒电流0.3 A，反应20 min

反应原理



综上，通过电化学方法，制备出有一层锌修饰的铜电极（图4a,b）。通过X射线衍射（XRD），确认其符合铜（JCPDS 040836）的和锌（JCPDS 040831）晶体结构（图4c）

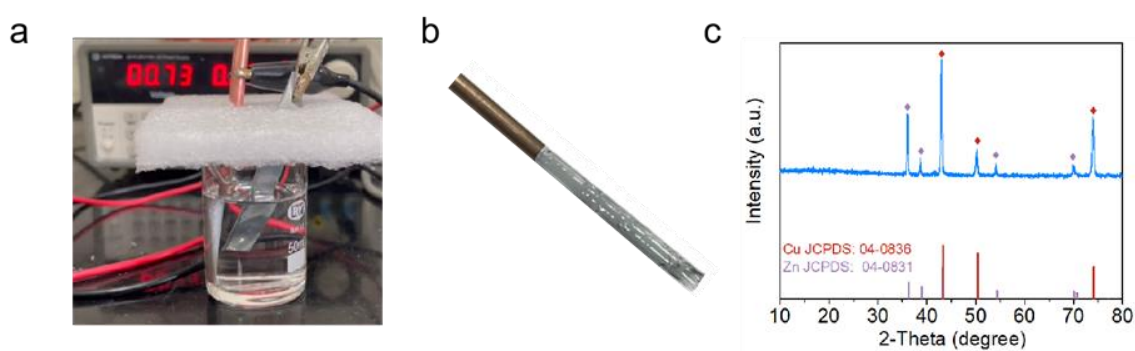


图4 a. 电镀过程图片 b. 锌修饰的铜管图片 c. 锌修饰的铜管的XRD图谱

3.3 效率评价

以碳转化率为效率评价标准。空气中CO₂浓度近似认为是400 ppm，通过产物中碳原子数与空气中CO₂碳原子数之比来计算CO₂转化率。

四. 研究结果与讨论

4.1 紫铜单管

为了探究常规电极和电解池可行性，且与后续创新进行对比，进行下列的实验。

以紫铜单管为工作电极，在H型电解池（图5a,b）中，铂丝（Pt）为对电极，银/氯化银（Ag/AgCl）为参比电极，1 M的KHCO₃溶液为电解液，将反应气空气从铜管内壁通入，调控了不同电压与流速，探究T2紫铜管作为工作电极及催化剂的可行性。

维持3 sccm（mL/min）的空气流速，以每0.2 V一个电位间隔，测试了-1.6 V~-2.4 V五个不同电位下的产物分布与转化率，发现主要产物为CO，还有少量的甲烷和乙烯，在-1.8 V的电位下可获得最高转化率（图5c）。

维持-1.8 V的电位，取3 sccm至30 sccm间7个不同流速，发现随着流速降低，转化率逐渐升高，在3 sccm下，H型电解池获得最高转化率（图5d）。其原因可能是铜电极在较高流速下，电极表面上吸附CO₂较少，因此参与还原反应的CO₂的量较少，

转化率较低。

综上，当以T2紫铜单管为工作电极时，最佳电位为-1.8 V，最佳流速为3 sccm，转化率最高可达36.3%

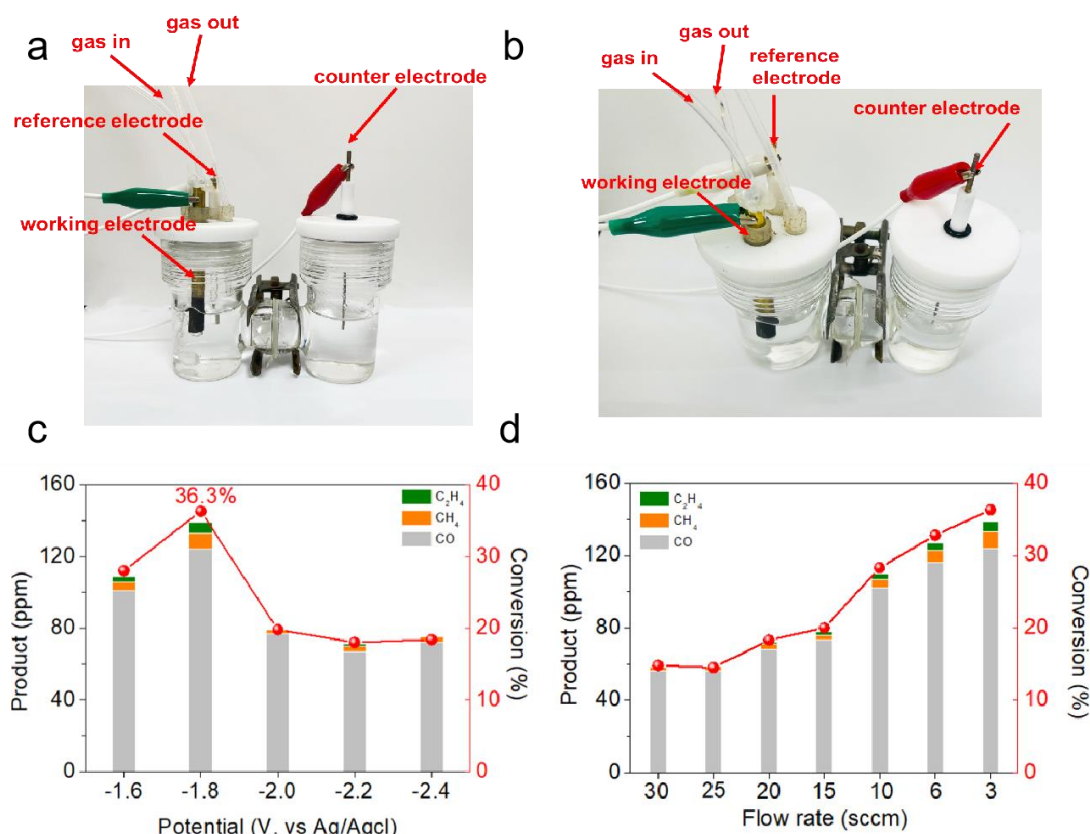


图5 a. H型电解池实物正视图 b. H型电解池实物俯视图 c. 不同电压产物分布 d. 不同流速产物分布

4.2 一管入多管出电极

在新型电解池中，以一管入多管出设计的铜电极（图6a）为工作电极，其他条件与4.1部分保持不变（图6b），探究对电极和电解池的设计是否能够提高CO₂的转化率。发现产物主要为CO。采取在单管中的最佳电压，维持-1.8 V的电位，取3 sccm至30 sccm间7个不同流速测试了不同的产物分布与转化率，

发现在3 sccm下获得最高转化率71%，与在H型电解池中使用单管作为电极相比，转化率有显著提升（图6c）。其原因可能是在一管入多管出的电极设计中，CO₂与铜电极之间的反应面积得到提高。

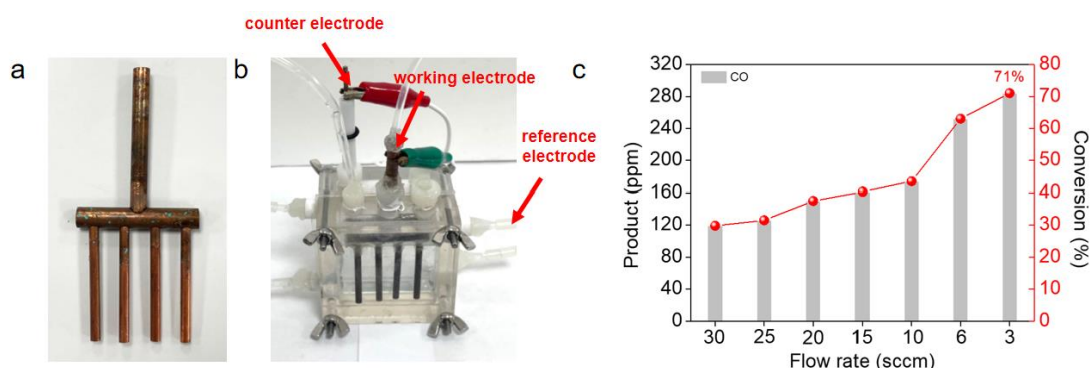


图6 a. 一管入多管出电极实物图 b. 电极与电解池装置实物图 c. 不同流速下的产物分布

4.3 锌修饰的铜单管电极

将通过电化学方法在铜单管电极表面通过电镀锌进行修饰后（图7a），重复上述步骤，维持-1.8 V的电位，取7个不同流速，发现在3 sccm下可获得最高转化率67.3 %（图7b），与用纯铜单管做工作电极相比，转化率有显著提升，证明了在表面设计CuZn催化剂可以提高转化率。

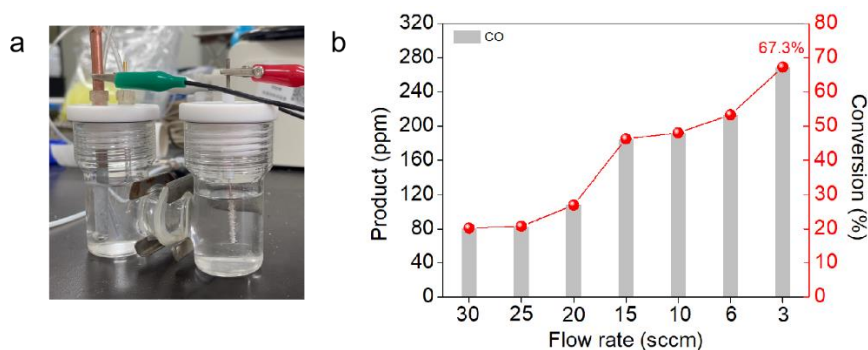


图7 a. 镀锌电极在H型电解池中实物图 b. 不同流速下的产物分布

4.4 锌修饰的一管入多管出铜电极

通过电化学方法在一管入多管出的电极表面通过电镀锌进行修饰后（图8a），在新型电解池中（图8b）重复上述步骤，维持-1.8 V的电位，取3 sccm至30 sccm间7个不同流速，发现在3 sccm下可获得最高转化率90.5%（图8c）。

除此之外，本装置在-1.8 V展现了极佳的稳定性。持续反应12小时过程中，电流密度始终保持在 $-250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 左右；反应11.5小时后， CO_2 转化率仍保持在高达66.8%。

与未镀锌时相比，转化率有显著提升，证明锌修饰对性能的提升，并提供了一种较高转化率转化空气中的 CO_2 的方法。

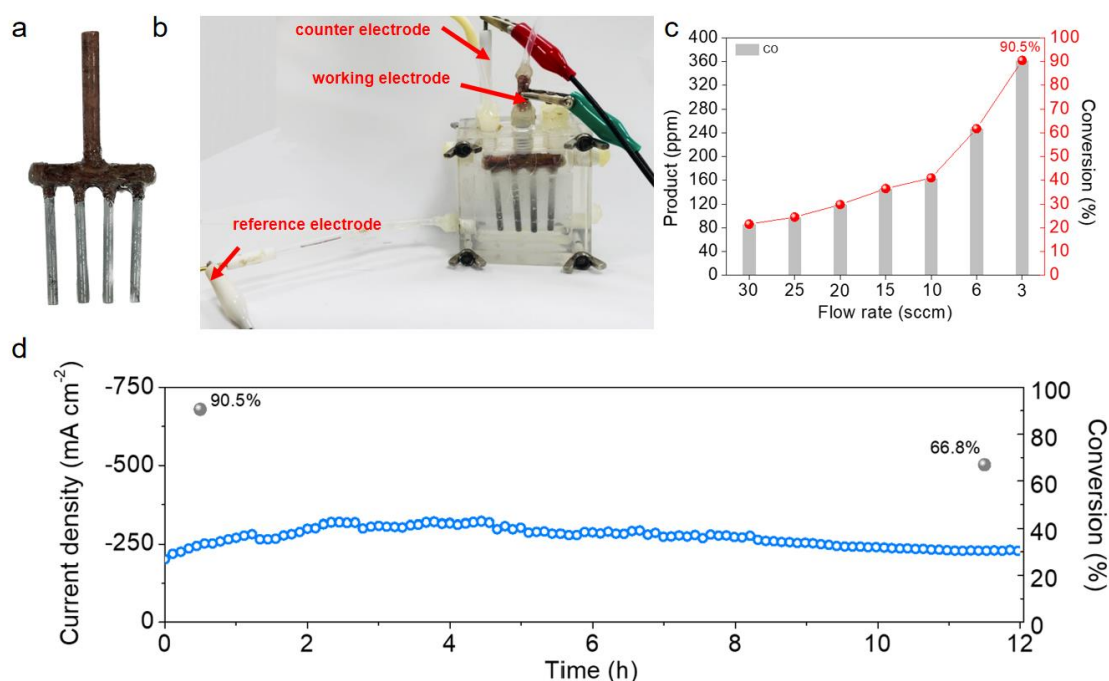


图8 a. 镀锌的一管入多管出电极实物图 b. 电极与电解池装置实物图 c. 不同流速下的产物分布 d. 装置的二氧化碳转化率稳定性与相应的电流密度曲线

4.5 太阳能驱动

为了达到环保目标并贴合大规模实际应用需求，实验测试了太阳能驱动此装置。实验将两块1.9 W, 5 V, 380 mA的太阳能板并联，于正午阳光下进行测试。空载下太阳能板电压可达约5.7 V（图9a），接通电路后电压可达约4.6 V（图9b）。

将反应气空气从铜管内壁通入（图9c），调控了不同流速来验证由太阳能驱动后电解池的性能。发现产物主要为CO。取3 sccm至30 sccm间7个不同流速测试了不同的产物分布与转化率，发现在3 sccm下获得最高转化率49%（图9d）。

通过直接用太阳能对装置进行驱动，证明了以简单的可再生能源装置作为产电驱动装置电催化CO₂RR的可行性。

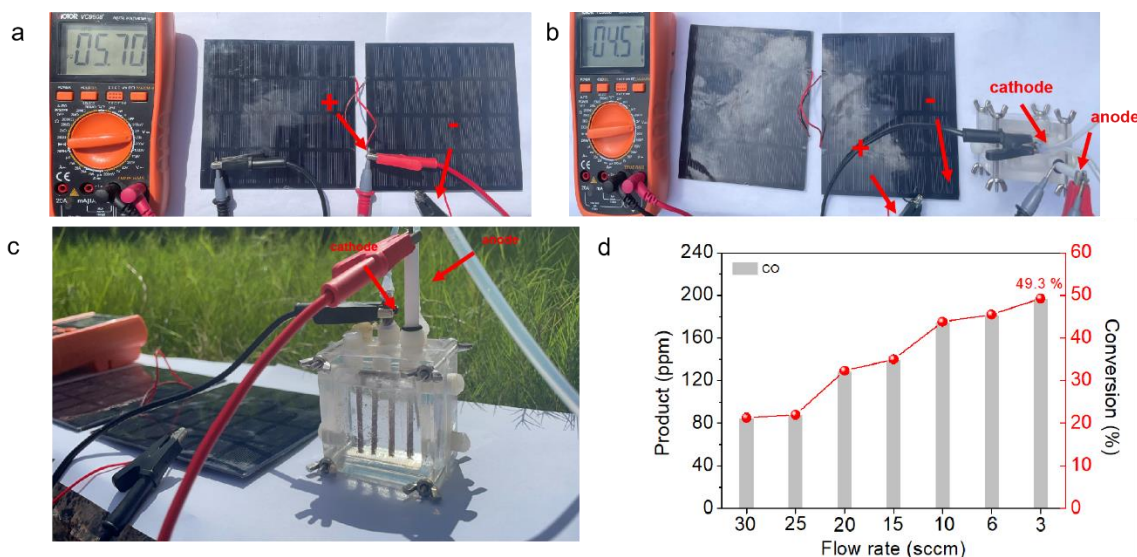


图9 (a) 太阳能板空载电压示数 (b) 太阳能板接通电路电压示数 (c) 太阳能驱动装置实物图 (d) 不同流速下的产物分布

五. 结论

首先，通过设计一管入多管出的铜电极，有效提升了铜单管作为电极和催化剂时空气中CO₂的转化率，提高值从36.6%至71%。其次，将铜电极进行修饰，验证了镀锌修饰的铜管作为电极和催化剂能够有效提升空气中的CO₂的转化率，在单管上的提升值从36.6%至67.3%，且在锌修饰的一管入多管出电极上达到了以90.5%的高转化率转化空气中的CO₂的目标。最后，本研究直接用可再生能源太阳能产电驱动CO₂RR装置，验证了完全环保的CO₂RR过程的可行性，且达到近50%的转化率。

综上所述，本研究设计了一种电解池装置，实现以最高90.5%的高转化率成功转化空气中的CO₂。

六. 展望

- (1) 对材料表面的改性获得更有经济价值的多碳产物；
- (2) 有望运用于烟道气、工业废气、汽车尾气等气体的还原，为其在生活和工业中的实际应用提供参考。

七. 参考文献

- [1] NASA Global Climate Change and Global Warming, 15 June 2008. Web. 14 Jan. 2015.
- [2] Paris Agreement to the United Nations Framework Convention on Climate Change, Dec. 12, 2015, T.I.A.S. No. 16-1104.
- [3] S. Mehla, et al., *Energy & Environmental Science*, **2021**, 14.1, 320-352.
- [4] J. Ran, et al., *Adv. Mater.*, **2018**, 30.7, 1704649.
- [5] W. Zhang, et al., *Adv. Sci.*, **2018**, 5.1, 1700275.
- [6] Y. Huang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 15844–15848
- [7] Q. Hu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 19054–19059.
- [8] D. Gao, et al., *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6, 713–727.
- [9] D. H. Won, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 128.32, 9443-9446.
- [10] F. Cheng, et al., *Energy Technol.* **2021**, 9.1, 2000799.
- [11] S. Back, et al., *ACS Catal.*, **2015**, 5.9, 5089-5096.
- [12] J.C. Bui, et al., *Accounts Chem. Res.*, **2022**, 55.4, 484-494.
- [13] H. Xie, et al., *Nano Today*, **2018**, 21, 41-54.
- [14] A.A. Peterson, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3.2, 251-258.
- [15] A. Vasileff, et al., *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7.21, 1700759.
- [16] K. Elouarzaki, et al., *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9.24, 1900090.
- [17] D. Yang, et al., *Sci. Bull.*, **2020**, 65(10), 796-802.
- [18] S. Liu, et al., *ACS Catal.*, **2020**, 10(5), 3158-3163.
- [19] A. Bagger, et al., *ChemPhysChem* **2017**, 18, 3266-3273
- [20] M. Ramdin et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60 (49), 17862-17880
- [21] Y. Xu et al., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13, 554–561.
- [22] J. McCallum, et al., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13, 554–561.
- [23] Y. Cheng, et al., *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6, 3352–3358.
- [24] D. Kim, et al., *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6, 3488–3495.
- [25] N. Kannan, et al., *Renew. Sust. Energy. Rev.*, 62, **2016**, 1092-1105.
- [26] Z. Zhu et al., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, 124, 5, 3069-3079
- [27] J. Wang et al., *Nano Materials Science*, **2021**, 3, 3, 313-318

八. 致谢

我对于中国乃至世界的环境问题十分关注。在学习了全球变暖和气候变化的原理后，我意识到碳排放是一个非常有意义的研究课题。

幸运的是，我通过英才计划走入了复旦大学先进材料实验室，接触到了电催化二氧化碳领域的领域。

我要感谢我的导师郑耿锋教授对我课题上的辛勤付出和悉心指导。郑教授是复旦大学先进材料实验室和化学系的教授与博士生导师、国家杰出青年科学基金获得者、教育部青年长江学者。从选题到课题的推进上，郑老师经常与我沟通关于课题的想法，给予我许多可行性的建议，让我的创意与想法更加完善，同时也提供给我许多新的思路。当我在实验中遇到挫折失败迷茫的时候，郑老师帮我分析实验中的问题，指点我后续的实验方向。

其次，要感谢课题组所有师兄师姐的帮助和关心。在参加组会的过程中，通过聆听课题组的师兄师姐的分享，我拓宽了我对光电催化 CO_2RR 和材料方面的认知。在实验室，我也学习到了师兄师姐们科研中认真钻研的精神。尤其要特别衷心感谢陈师兄，教会了我科研的思路与方法，指导我使用实验室设备，与我讨论课题的进展，帮助我对课题思路进行完善。

最后，十分感谢上海市英才计划提供的平台。自2023年

初入选英才计划以来，我有幸接触到了高校的科研平台，能够每周到复旦大学先进材料实验室进行实验。这是一次宝贵的接触前端科研的机会，也让我在这段经历里受益匪浅。