

2012-04-28

## Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Sn/Cu Electrodes

Chen-Chen ZHAO

Jian-Wei GUO

Li WANG

Xiang-Ming HE  
hexm@tsinghua.edu.cn

Cheng WANG

Zhi-Xiang LIU

---

### Recommended Citation

Chen-Chen ZHAO, Jian-Wei GUO, Li WANG, Xiang-Ming HE, Cheng WANG, Zhi-Xiang LIU. Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Sn/Cu Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(2): Article 13.

DOI: 10.61558/2993-074X.2899

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss2/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# Sn/Cu 电极电化学还原CO<sub>2</sub>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、CO<sub>2</sub> 还原的影响. 发现 10 mA·cm<sup>-2</sup> 和 15 mA·cm<sup>-2</sup> 电沉积电流密度下制得的电极活性较高, 尤以 15 mA·cm<sup>-2</sup> 时电极性能更佳, 并指出了电还原 CO<sub>2</sub> 关键材料的结构特性.

**关键词:** Sn/Cu 电极; CO<sub>2</sub> 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, CO<sub>2</sub> 的回收转化势在必行<sup>[1-4]</sup>. CO<sub>2</sub> 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. CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 等小分子化合物<sup>[5]</sup>. Cu 电极在 KHCO<sub>3</sub> 水溶液中可将 CO<sub>2</sub> 还原为 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、EtOH 和 *n*-PrOH, 而非 HCOOH 和 CO<sup>[6-7]</sup>, 但 Cu 的析氢电位较低, 析氢反应与 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 活性的影响.

## 1 实验

### 1.1 电镀液组分

电沉积制备 Sn/Cu: SnCl<sub>2</sub> 为主盐, K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 为主络合剂, 酒石酸钾钠为辅助络合剂(稳定 Sn<sup>2+</sup>、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)<sup>[8]</sup>. 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 a<sub>0</sub>, 电沉积电流密度 5、10、15 和 20 mA·cm<sup>-2</sup> 的 Sn/Cu 电极分别标记为 a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub> 和 a<sub>4</sub>.

表 1 电镀液组分与工艺参数

Tab. 1 Compositions of electroplating electrolytes and technological parameters

Composition	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 3H <sub>2</sub> O/mol · L <sup>-1</sup>	0.4	0.4	0.4	0.4
SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O/mol · L <sup>-1</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1
Seignette salt/mol · L <sup>-1</sup>	0.05	0.05	0.05	0.05
Gelatin/g · L <sup>-1</sup>	0.5	0.5	0.5	0.5
C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NaO <sub>3</sub> S/g · L <sup>-1</sup>	0.1	0.1	0.1	0.1
Electrodeposition time/min	10	10	10	10
Electrodeposition current density/mA · cm <sup>-2</sup>	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<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 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  $N_2$  或  $CO_2$  气氛中测试该电极的循环伏安曲线, 扫描速率  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

## 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 ( $a_1$ ) 逐渐加深至灰白色 ( $a_4$ ). 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).

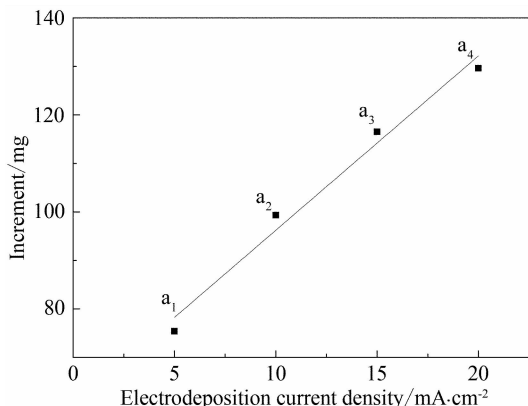


图 1 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极的增量曲线 (电沉积时间: 10 min)

Fig. 1 A plot of mass increment vs. current density for different Sn/Cu electrodes ( $t = 10 \text{ min}$ )

### 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.  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  电沉积时, 颗粒粒径约为  $1 \mu\text{m}$  ( $a_1$ ); 电流密度增加, Sn 晶粒细化;  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时, 颗粒粒径只约为  $0.4 \mu\text{m}$  ( $a_4$ ). 晶粒细化, 电极

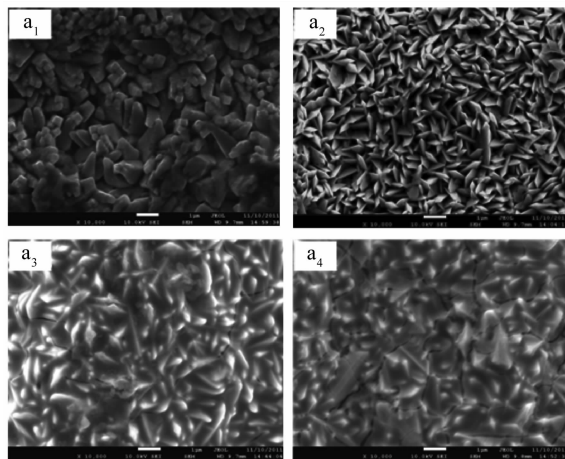


图 2 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极 ( $a_1 \sim a_4$ ) 的 SEM 照片 ( $t = 10 \text{ min}$ )

Fig. 2 SEM images of different Sn/Cu electrodes ( $a_1 \sim a_4$ ,  $t = 10 \text{ min}$ )

表面有不导电膜覆盖, 膜呈现裂缝 ( $a_3, a_4$ ).

### 2.3 循环伏安曲线

图 3 是 Sn/Cu 电极在  $N_2$  饱和的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $KHCO_3$  溶液中的循环伏安曲线. 纯铜箔 ( $a_0$ ) 析氢严重, 电沉积 (电流密度:  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $a_1$ ) 后析氢反应受抑制, 这是由于  $a_1$  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  $10 \sim 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $a_2 \sim a_4$ ), 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  $CO_2$  气氛中, 电极同时发生析氢与  $CO_2$  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  $CO_2$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $KHCO_3$  溶液中的循环伏安曲线. 如图, 当电沉积电流密度在  $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $a_1$ ) 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 ( $t = 10 \text{ min}$ )

Condition and mass	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$
Electrodeposition current density / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	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 / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$	1.3464	1.7732	2.0804	2.3143

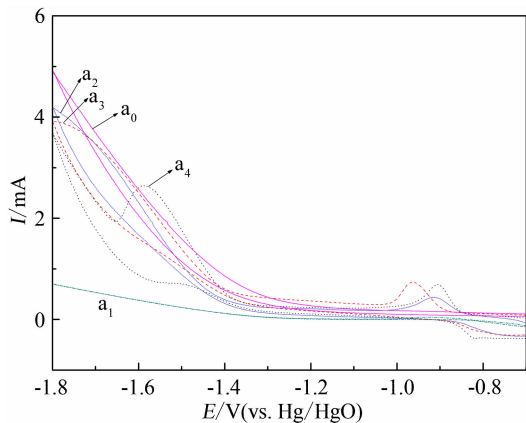


图 3 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极 (a<sub>1</sub> ~ a<sub>4</sub>) 在通 N<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of different Sn/Cu electrodes (a<sub>1</sub> ~ a<sub>4</sub>) in 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> solution saturated by N<sub>2</sub>

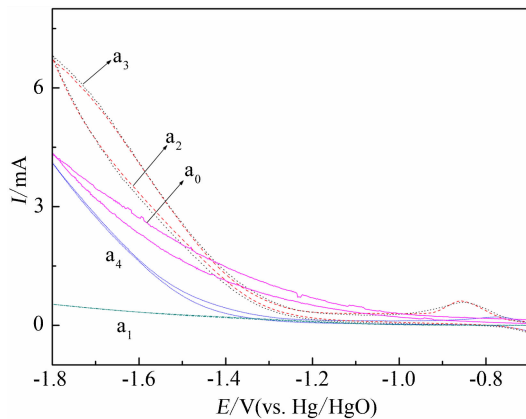


图 4 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极 (a<sub>1</sub> ~ a<sub>4</sub>) 在通 CO<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of different Sn/Cu electrodes (a<sub>1</sub> ~ a<sub>4</sub>) in 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> solution saturated by CO<sub>2</sub>

mA · cm<sup>-2</sup> (a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>) 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<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>, 20 mA · cm<sup>-2</sup>) 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

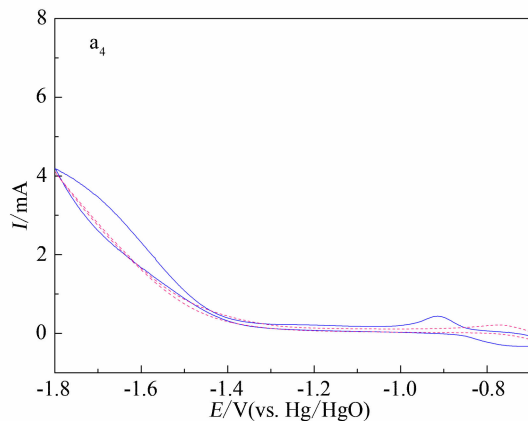
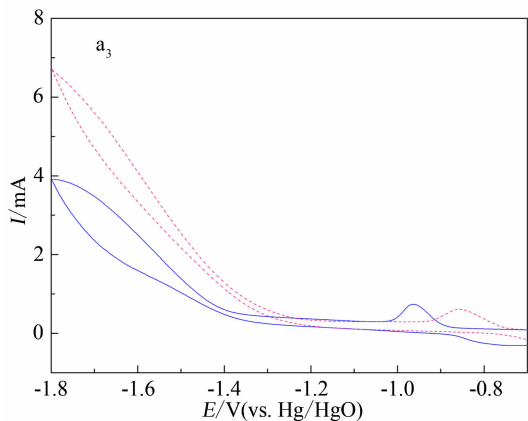
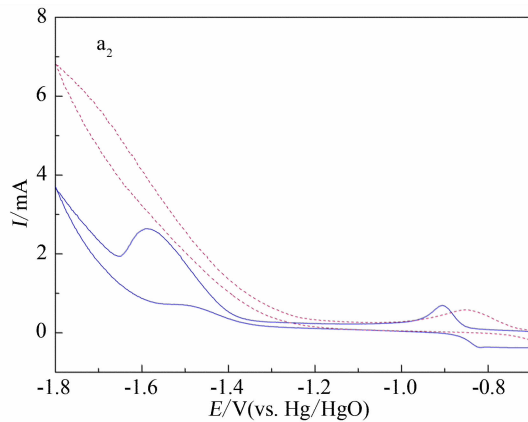
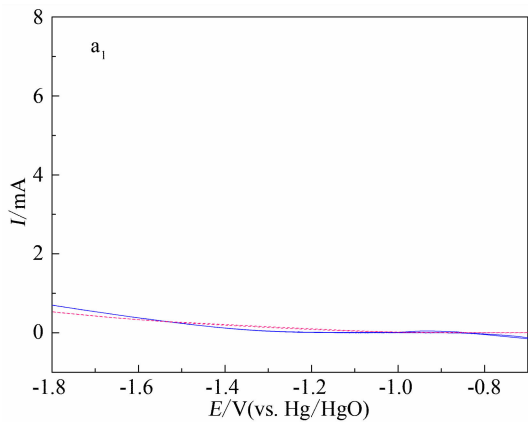


图 5 由不同电沉积电流密度制得的 Sn/Cu 电极 (a<sub>1</sub> ~ a<sub>4</sub>) 在通 N<sub>2</sub> (—) 或 CO<sub>2</sub> (···) 饱和的 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of different Sn/Cu electrodes (a<sub>1</sub> ~ a<sub>4</sub>) in 0.1 mol · L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> saturated by N<sub>2</sub> (—) or CO<sub>2</sub> (···)

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.

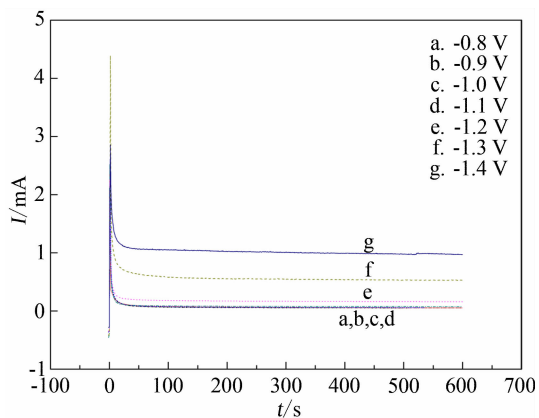


图 6 电沉积电流密度为  $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时制得的 Sn/Cu 电极 ( $a_3$ ) 在通  $CO_2$  饱和的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KHCO}_3$  溶液中的计时电流曲线

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 CO<sub>2</sub> on Sn/Cu Electrode

ZHAO Chen-chen, GUO Jian-wei, WANG Li, HE Xiang-ming<sup>\*</sup>,

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 CO<sub>2</sub> were investigated in alkaline solutions using a three-electrode system. These results indicated that the Sn/Cu electrodes prepared at 10 mA · cm<sup>-2</sup> and 15 mA · cm<sup>-2</sup> showed good activities, while that prepared at 15 mA · cm<sup>-2</sup> was even better in activities. The synergetic structure of the Sn/Cu electrode to be beneficial to electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> has been pointed out.

**Key words:** Sn/Cu electrode; electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>