

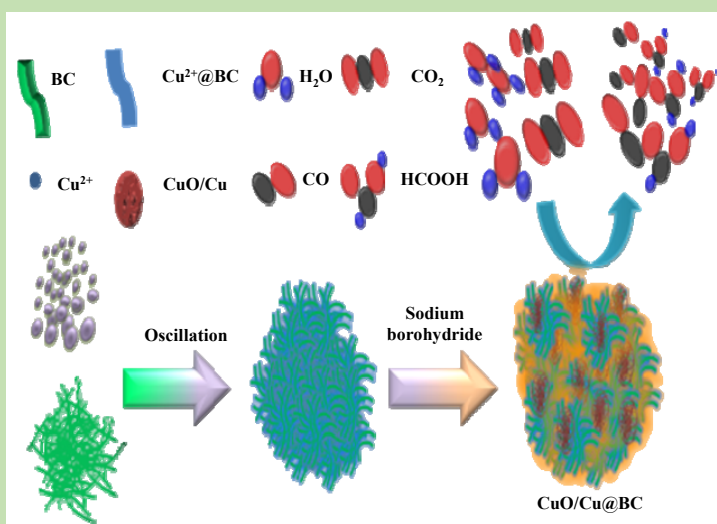
Effect of different soaking time on catalytic performance of CuO/Cu@BC electrode for CO₂ reduction

Yue ZHOU¹, Xiaojing GUO¹, Xuanjiang LI², Lu GAO², Feng HONG², Jinli QIAO^{1*}

1. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

2. College of Chemistry, Chemical Engineering & Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: As an environmentally-friendly and cost-effective biological 3D carbon nanomaterial, bacterial cellulose (BC) has been gradually used in flexible electronics. However, the application of BC in electrochemical CO₂ reduction (ECR-CO₂) reactions is rare. Herein, to promote its applications in ECR-CO₂, BC with a 3D network structure was used as a catalyst carrier, and a catalyst electrode (CuO/Cu@BC) supporting Cu and CuO nanocomposites was prepared by *in situ* chemical reduction. To investigate optimal conditions, the soaking time of the BC membrane was changed to achieve structure regulation. The results revealed



that at a soaking time of 24 h, the CuO/Cu_{24h}@BC electrode exhibited a high electroactive area (12 mF/cm²), providing a considerable increase in the number of active sites for CO₂ absorption; this result was verified by investigation of the electrocatalytic activity and performance. The electrochemical impedance test revealed that the activation resistor of the electrode was small and that the activation energy was high, thereby improving the electron conductivity by building an efficient transfer highway for Cu and CuO. Scanning electron microscopy analysis of the morphology of the CuO/Cu@BC electrode revealed a uniform coverage in addition to the even decoration of nanoparticles (50~70 nm) on the top, facilitating the penetration of the electrolyte. On the other hand, the seaweed structure of the CuO/Cu_{8h}@BC electrode and the adverse combination of the nanoparticles of the CuO/Cu_{16h}@BC electrode were disadvantageous to the transformation of CO₂. In terms of the product analysis by ECR-CO₂, the CuO/Cu_{24h}@BC electrode exhibited outstanding selectivity for CO with a faradaic efficiency of 52% at a potential of -0.6 V vs. RHE in a 0.5 mol/L KHCO₃ electrolyte. All the above results demonstrated that BC was superior as an efficient electrode substrate to support electrocatalysts for CO₂ reduction and that the CuO/Cu_{24h}@BC electrode exhibited good performance for the reduction of CO₂ to CO.

Key words: electrochemical CO₂ reduction reactions; bacterial cellulose membrane; copper; copper oxide; *in situ* chemical reduction; carbon monoxide

收稿: 2019-10-10, 修回: 2019-12-07, 网络发表: 2019-12-31, Received: 2019-10-10, Revised: 2019-12-07, Published online: 2019-12-31
基金项目: 中央高校修购计划(编号: 2232018A3-06); 国家自然科学基金重大项目(培育)资助项目(编号: 91645110)
作者简介: 周玥(1996-), 女, 江西省抚州市人, 硕士研究生, 环境科学专业, E-mail: 1075048206@qq.com; 乔锦丽, 通讯联系人, E-mail: qiaojl@dhu.edu.cn.

引用格式: 周玥, 郭晓晶, 李宣江, 等. 不同浸渍时间对 CuO/Cu@BC 电极催化 CO₂ 还原性能的影响. 过程工程学报, 2020, 20(8): 989-996.
Zhou Y, Guo X J, Li X J, et al. Effect of different soaking time on catalytic performance of CuO/Cu@BC electrode for CO₂ reduction (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2020, 20(8): 989-996, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219314.

不同浸渍时间对 CuO/Cu@BC 电极催化 CO₂ 还原性能的影响

周 玥¹, 郭晓晶¹, 李宣江², 高 璐², 洪 枫², 乔锦丽^{1*}

1. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 201620

2. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620

摘 要: 将具有 3D 网状结构的细菌纤维素(BC)膜作为催化剂载体, 通过原位化学还原法制备了负载 Cu 和 CuO 纳米复合材料的催化剂电极(CuO/Cu@BC), 并通过改变 BC 膜的浸渍时间实现电极结构调控以探索最佳条件。结果表明, 具有 3D 球形结构的 CuO/Cu_{24h}@BC 电极对 CO₂ 还原表现出较好的电子传输性能和更高的电流密度。CuO/Cu_{24h}@BC 电极的电化学比表面积最大, 达 12 mF/cm²。CuO/Cu_{24h}@BC 电极可将 CO₂ 电催化转化为 CO, 且产生 CO 的法拉第效率为 52%。

关键词: 电化学 CO₂ 还原反应; 细菌纤维素膜; 铜; 氧化铜; 原位化学还原法; 一氧化碳

中图分类号: TQ150

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2020)08-0989-08

1 前 言

近年来, 电化学 CO₂ 还原反应(ECR-CO₂)的研究引起广泛关注, 因为 CO₂ 可转化为有用且有价值的燃料, 如 C₁ 产品(如 HCOOH, CO)和 C₂ 产品(如 C₂H₅OH, C₂H₄)^[1,2]。HCOOH 和 CO 是典型的 C₁ 产品, 其中 HCOOH 被广泛应用于燃料电池的燃料、皮革中的中和剂和农药原料等领域^[3]; CO 是水煤气的重要组成部分, 可使用费托法^[4]生产合成石油和烃类燃料。与其他有机物相比, 双电子还原过程更容易将 CO₂ 电化学还原为 CO^[5]。中间体 CO₂⁻在反应中起至关重要的作用, 可有效减少反应过程中的过电势, 并确定最终产物的分布^[6]。但 CO₂ 是一种非常稳定的线性分子, 高能量会导致其他反应发生过高电势^[7]。因此, 探索一种高效且具有更多的活性位点的催化剂至关重要。

研究人员已设计出各种用于水溶液中 ECR-CO₂ 的催化剂(如金属^[8,9]、金属氧化物^[10,11]和碳基材料^[12,13])。作为贵金属催化剂的 Au^[14]、Ag^[4]可实现较高的 CO 法拉第效率(FE), 然而, 由于高成本和低的地球储量, 其大规模应用受到限制。而非贵金属受到了更多的关注和研究, 如 Cu^[6,15]、Zn^[16]、In^[17]等在各条件下均表现出对 CO 的高选择性。然而, 由于选择性差和 H₂O 还原的竞争, ECR-CO₂ 中的 Cu 倾向于以高过电势(>0.7 V)产生产物^[18]。因此, Cu 和 Cu 基催化剂已受到广泛的研究, 用于增加促进产物选择性的活性位点。氧化物或氧化物衍生的 Cu 基催化剂的制备方法, 对 CO, CH₄, C₂H₄, HCOOH, H₂ 等产物的分布产生重大影响^[19]。作为粉末状的电催化剂, 需要将 Cu 和 Cu 基催化剂涂覆在气体

扩散电极(GDE)上, 但其具有以下缺点: (1) 聚合物黏合剂和附加的导电材料成本高; (2) 电化学活性表面积小; (3) 涂覆程序耗时且复杂; (4) 团聚严重且结构不受控制^[2,6]。而自支撑电极可以克服以上困难, 引起了广泛关注。作为新型的自支撑基底, 环境友好型细菌纤维素(BC)引起了极大的关注, 且其可批量生产。BC 是由几种细菌产生的细菌菌丝, 具有超细的三维网状纳米结构, 该结构由直径为 20~100 nm 的纳米纤维组成^[20]。BC 的化学结构与植物纤维素类似, 均是由 D-葡萄糖通过 β-1,4-糖苷键连接成的直链大分子^[20,21]。由于 BC 的这些独特特性, 已被应用于各种领域, 如甜品中 nata-de-coco 的原材料、造纸材料和人造皮肤的合成^[22]。近年来, BC 已被成功地应用于电化学领域, 如柔性 BC 衍生的 3D 的 N 掺杂 CNF 已用于具有高能量密度的全固态超级电容器^[23]。

本工作通过使用原位化学还原法, 制备了以 BC 为载体涂覆 CuO/Cu 的自支撑催化剂电极, 通过改变反应剂中 BC 膜的浸渍时间实现电极的形态调控。该项工作对开发具有自支撑功能的电极, 并使该电极在较低温度下实现 CO₂ 还原成高效产物具有创新性。

2 实 验

2.1 实验材料

柠檬酸(≥99.5%)、五水硫酸铜(≥99.0%)、D(+)-葡萄糖一水合物、氢氧化钠(≥96.0%)和硼氢化钠(98wt%)均购自国药控股上海化学试剂有限公司, 胰蛋白胨[中国医药(集团)上海化学试剂有限公司], 乙醇(≥99.7%, 常熟市宏升精细化工有限公司)。

2.2 BC 膜的合成

通过传统静态培养方法制备细菌纤维素膜。将 50 g 葡萄糖、3 g 酵母粉、5 g 胰蛋白胨溶于 1 L 去离子水中,用柠檬酸调节混合溶液的 pH=5.2。将混合溶液置于灭菌锅中于 115 °C 下灭菌 30 min,以除去试剂中的细菌,并在生物安全柜中加入 8 mL 名为“DHU-ATCC-1”的种子溶液。将接种的溶液于 30 °C 的培养箱中培育 7 d 至肉眼可见的膜,并在 80 °C 下浸入 1 wt% NaOH 溶液中 2 h 以除去杂质。再用 80 °C 的去离子水将膜反复冲洗,至膜呈乳白色,反复冲洗至溶液 pH=7,进行后续实验。

2.3 不同浸渍时间下 CuO/Cu@BC 电极的合成

采用原位化学还原法制备不同浸渍条件下的 CuO/Cu@BC 电极,将 0.4 mol/L CuSO₄·5H₂O 溶于 15 mL 去离子水及 35 mL 乙醇中。将面积为 2 cm×2 cm 的 BC 膜在混合溶液中分别浸渍 8, 16 和 24 h。在冰浴条件下,将 0.3 mol/L NaBH₄ 和 0.1 mol/L NaOH 溶解于 50 mL 去离子水中,并在 30 °C 的水浴中振荡 90 min。用去离子水洗涤 BC 膜以除去表面化学品。分别得到 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 及 CuO/Cu_{24h}@BC 电极。

2.4 CuO/Cu@BC 电极的物理表征

用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 日本 Hitachi 公司)分析 CuO/Cu@BC 电极的微观形态,用 PHI-5400 型 X 射线光电子能谱(XPS, 美国 ULVCA-PHI 公司)分析 CuO/Cu@BC 电极的表面化学成分。

2.5 CuO/Cu@BC 电极的电化学性能测试

用 H 型电解槽进行电化学测试, Nafion 117 膜分离阳极和阴极隔室。实验采用三电极体系, Pt 片作为对电极, CuO/Cu@BC 电极作为阴极, 饱和氯化银电极(Ag/AgCl)作为参比电极, 0.5 mol/L KHCO₃ 水溶液用作电解质。该工作中测量的所有电位均相对于可逆氢电极(RHE)进行换算分析: $E_{RHE}(V) = E_{Ag/AgCl}(V) + 0.197 V + (0.0591 V \times pH)$ 。测量 CO₂ 还原之前, 向阴极室的电解质溶液中通入 N₂ (99.999%) 至少 30 min, 以除去电解质中的空气(pH=8.3)。实验开始后, 持续向阴极室中通入 CO₂ (99.99%), 以保持电解质的 pH 值达 7.4。线性扫描伏安法(LSV)测试的电压窗口为 -0.2~1.55 V vs. Ag/AgCl, 扫速为 5 mV/s。在上述测试都结束后进行恒电位电解测试, 选择催化性能最佳的电解电压 -1.2 V vs. Ag/AgCl (即 -0.6 V vs. RHE) 作为电解电压, 并对不同浸渍时间下的 CuO/Cu@BC 电极电解 1 h。

通过奈奎斯特频谱图估算所制备的 CuO/Cu@BC 电极的电化学阻抗, 在 -1.2 V vs. Ag/AgCl 的初始电位下

的频率设置范围为 100 kHz~0.1 Hz。

2.6 CuO/Cu@BC 电极的电化学活性比表面积测试

用 CHI760E 电化学工作站(上海辰华有限公司)通过双层电容测量所有电极的电化学活性面积^[18]。在 N₂ 饱和的 0.5 mol/L KHCO₃ 电解质中进行循环伏安(CV)测试, 扫速分别为 20, 40, 60, 80, 100, 120 mV/s。电压范围为 -0.4~0.7 V vs. Ag/AgCl。通过记录不同扫速下的 CV 曲线, 取中间电位对应的电流密度对扫速做拟合曲线绘制电流密度与 CV 不同扫速之间的关系图, 所拟合出的直线的斜率等于电极的电容。

2.7 CO₂ 还原产物分析测试

本工作中测试的液体产物主要为甲酸盐(HCOO⁻), 用 IC1280 型离子色谱仪(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)对产物定量分析, 气体产物主要为 CO 和 H₂, 用 GC1120 型气相色谱仪(上海舜宇恒平科学仪器有限公司)进行定量分析。

产物的法拉第效率(FE)计算如下^[24]:

$$FE = \frac{ZnF}{Q}$$

式中, n 为产物的摩尔数(mol), $Z=2$, 为 1 mol CO₂ 产生产物所需转移的电子数, 法拉第常数 $F=96485 C/mol$, Q 为电化学工作站读取的电解过程中通过的总电荷(C)。

3 结果与讨论

3.1 不同浸渍时间下 CuO/Cu@BC 电极的物理表征及结构形态

为进一步研究不同浸渍时间对 CuO/Cu@BC 电极的形貌影响, 对其进行 SEM 测试分析。图 1 为 BC 膜的 SEM 图, 由 30~100 nm 直径的纳米纤维组成的网状结构。图 2 为不同浸渍时间下 CuO/Cu@BC 电极的 SEM 图。由图 2(a)和 2(b)可知, BC 膜的浸渍时间为 8 h 时, 所制备的 CuO/Cu_{8h}@BC 电极表面为 100 nm 的小颗粒纵向生长在纳米纤维上, 呈树枝状结构; 随 BC 膜浸渍时间延长至 16 h (CuO/Cu_{16h}@BC) 时, 树枝状的 CuO/Cu 开始横向生长, 并逐渐出现粒径为 50~100 nm 颗粒状的雏形[图 2(b)]; 当 BC 浸渍时间延长至 24 h (CuO/Cu_{24h}@BC) 时, 团聚的颗粒形成 50~70 nm 的 3D 球状均匀地分散在 BC 膜上[图 2(c)]。以上结果表明, 表面结构随 BC 浸渍时间延长而改变。独特的 3D 球形结构促进了电解质的渗透, 为离子和电子的扩散提供更多的活性位点。

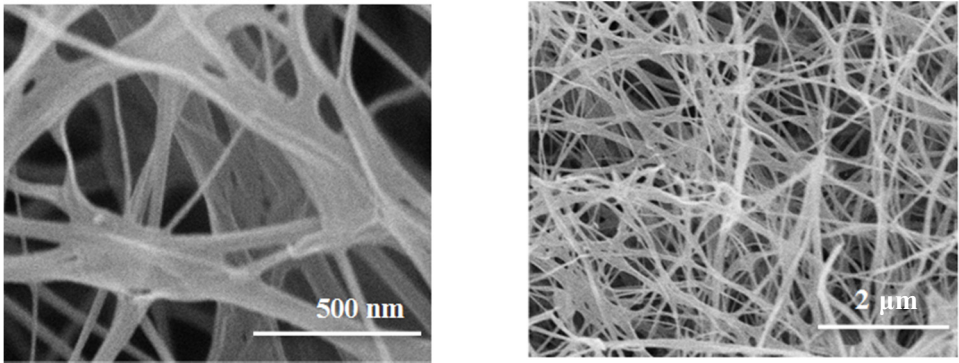


图 1 BC 膜的 SEM 图
Fig.1 SEM images of BC membrane

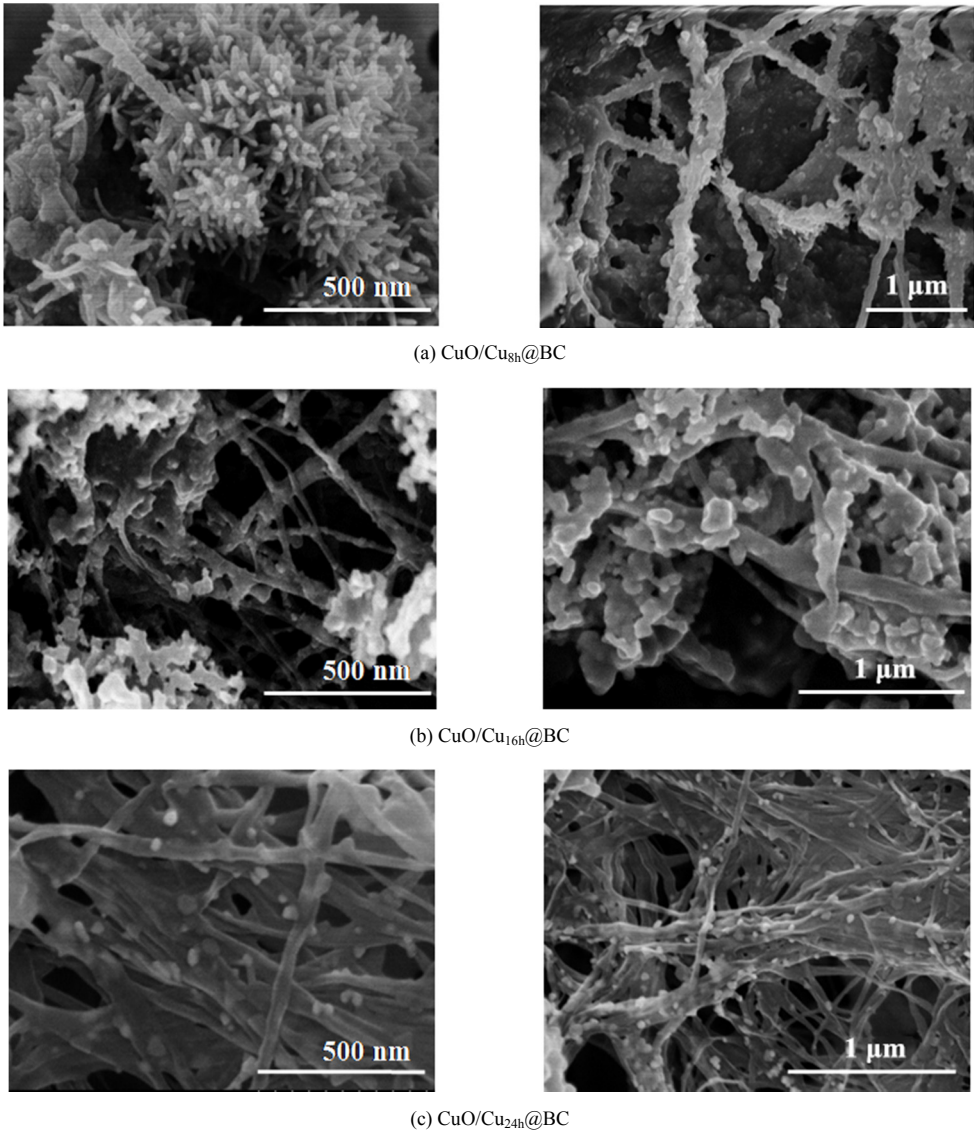


图 2 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的 SEM 图
Fig.2 SEM images of CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC and CuO/Cu_{24h}@BC electrodes

为了分析不同浸渍时间下 CuO/Cu@BC 电极的化学价态，对 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极进行 XPS 测试。由图 3(a)和 3(b)可知，当浸渍时间为 8 h 时，CuO/Cu_{8h}@BC 电极中铜主要

以 Cu 单质形式存在;浸渍时间延长至 16 h 时,在 CuO/Cu_{16h}@BC 电极中发现 Cu²⁺,表明 CuO/Cu_{16h}@BC 电极中有 CuO/Cu[图 3(c)];随时间延长至 24 h, Cu²⁺与

Cu 的比例显著增加,在 Cu_{2p_{1/2}} 峰中该比值由 0.41 大幅增至 1.88,在 Cu_{2p_{3/2}} 峰中该比值由 0.38 增至 1.27[图 3(d)],表明 Cu²⁺与 Cu 的比例随浸渍时间延长而增加。

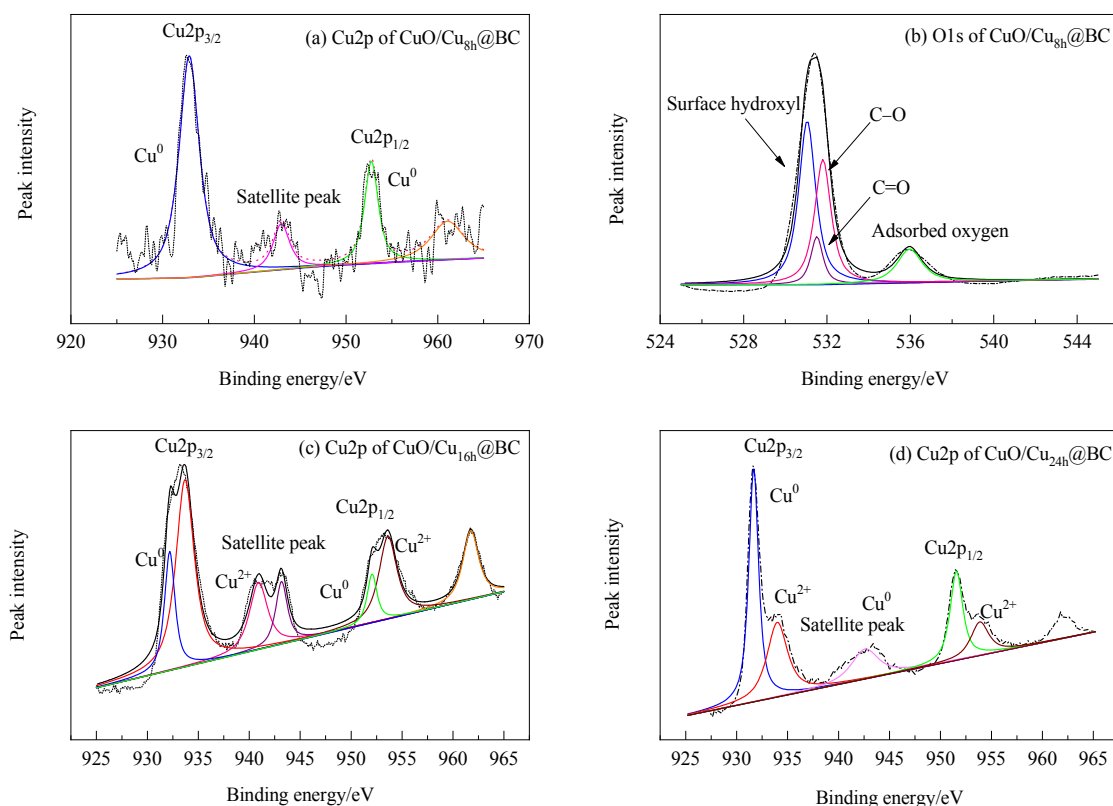


图3 CuO/Cu_{8h}@BC 电极的(a) Cu_{2p} 和(b) O1s, (c) CuO/Cu_{16h}@BC 和(d) CuO/Cu_{24h}@BC 电极的 Cu_{2p} 高分辨率 X 射线光谱分析
Fig.3 High-resolution X-ray spectroscopic analysis of (a) Cu_{2p} and (b) O1s for CuO/Cu_{8h}@BC electrode, Cu_{2p} for (c) CuO/Cu_{16h}@BC and (d) CuO/Cu_{24h}@BC electrodes

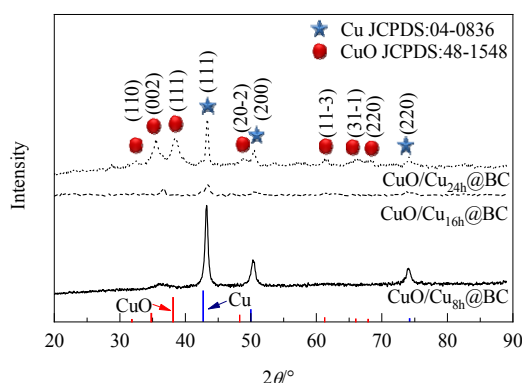


图4 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC and CuO/Cu_{24h}@BC electrodes

图4为 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的 XRD 谱。由图分析可知,位于 35.081°, 38.560°和 61.281°处的强峰分别对应于 CuO 的

(002), (111) 和 (11-3) 晶面(JCPDS, 48-1548)。43.360°, 50.500°和 74.100°处的峰分别对应于 Cu 的(111), (200), (220)晶面(JCPDS, 04-0836)。而 CuO/Cu_{8h}@BC 的 XRD 分析中主要含 Cu 的(111), (200), (220)晶面,与 XPS 的结果一致。

3.2 不同浸渍时间下的 CuO/Cu@BC 电极的 CO₂ 还原性能测试

图5为不同浸渍时间下制备的 CuO/Cu@BC 的 LSV 曲线。由图可知,在 CO₂ 饱和的 0.5 mol/L KHCO₃ 电解质溶液中,所有电极在高电位下均显示出比 N₂ 饱和下具有更高的电流密度,表明 CuO/Cu@BC 具有明显的 ECR-CO₂ 催化活性。CuO/Cu_{24h}@BC 电极在 CO₂ 和 N₂ 饱和的 0.5 mol/L KHCO₃ 间的电流密度在所有电极中差异最大(7 mA/cm²),表明 CuO/Cu_{24h}@BC 电极 CO₂ 还原性能更好。如图 5(c)所示, CuO/Cu_{24h}@BC 电极的电流密度在 -0.81 V vs. RHE 时达 -27.05 mA/cm², 约为

CuO/Cu_{16h}@BC 的电流密度四倍。此外, 观察到的所有电流密度都遵循以下顺序: CuO/Cu_{24h}@BC (−27.1 mA/cm²) > CuO/Cu_{8h}@BC (−18.2 mA/cm²) >

CuO/Cu_{16h}@BC (−6.9 mA/cm²)。可知随浸渍时间延长, CuO/Cu@BC 电极对 CO₂ 的电催化活性先减弱后增强。

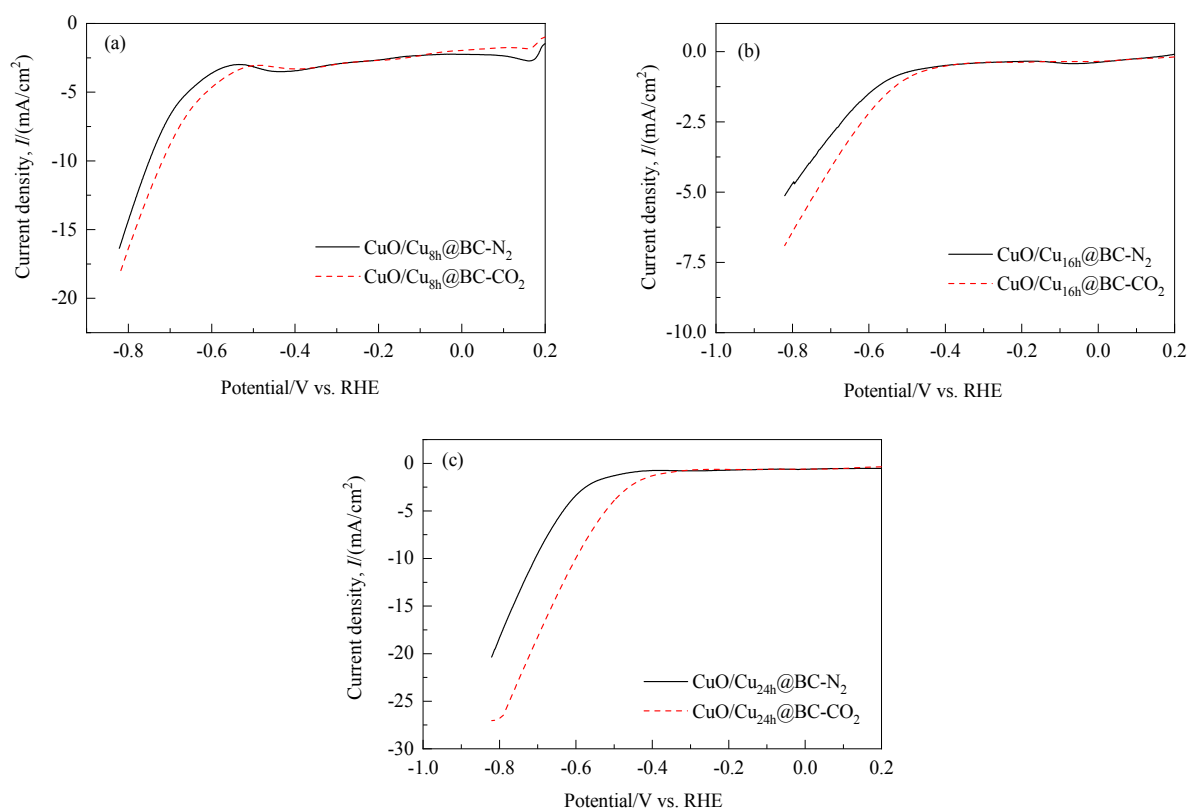


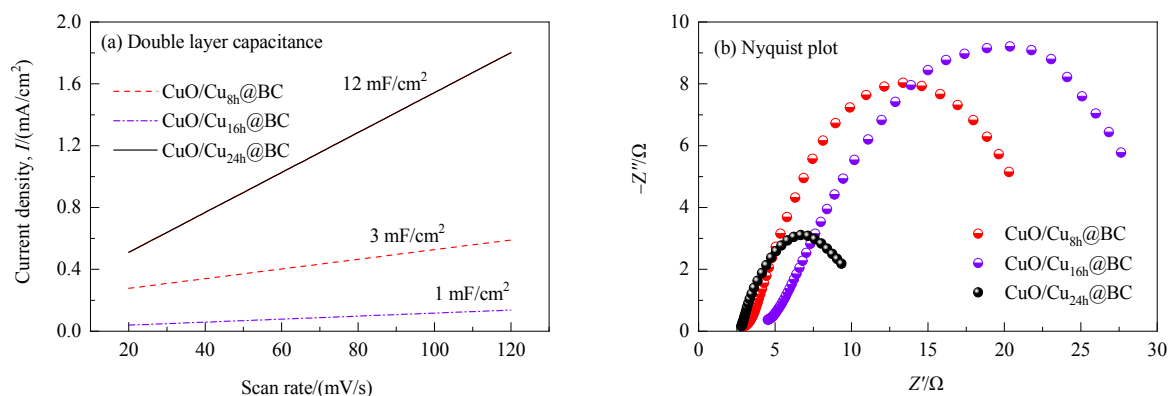
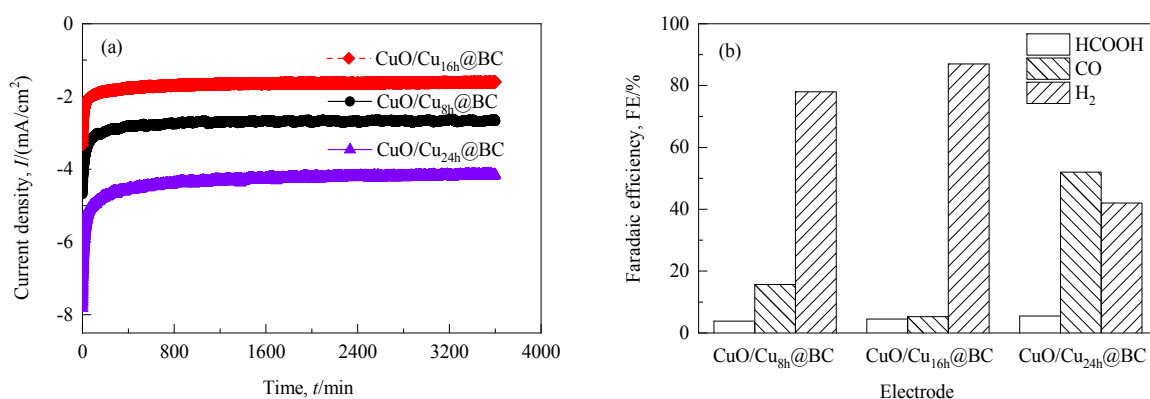
图5 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC, CuO/Cu_{24h}@BC 电极的 LSV 曲线
Fig.5 LSV curves of CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC, CuO/Cu_{24h}@BC electrodes

为了进一步分析 CuO/Cu_{24h}@BC 的催化机制, 对其进行电化学比表面积测试及交流阻抗测试。随浸渍时间延长, 由于双电层电容与电化学比表面积间的正相关, 电化学活性比表面积先减小后增大[图 6(a)]。CuO/Cu_{24h}@BC 电极的电化学比表面积最大, 达到 12 mF/cm², 是 CuO/Cu_{8h}@BC 电极(3 mF/cm²)的 4 倍, CuO/Cu_{16h}@BC 电极(1 mF/cm²)的 12 倍。结合 SEM 图分析, 从树枝状结构到不规则小颗粒, 再到 3D 球形结构, 3D 球形结构的 CuO/Cu_{24h}@BC 电极有最大的双电层电容, 进一步证实了 3D 球形结构在电化学活性表面积方面具有良好的优势。

同时, 通过交流阻抗测试的奈奎斯特图[图 6(b)]发现 CuO/Cu_{24h}@BC 电极具有最小的极化电阻, 表明电极的激活电阻较小, 激活能量较高。此外, CuO/Cu_{24h}@BC 电极具有最快的电子传输速率, 可加速形成 CO₂^{•−}, 促进 CO₂ 进行还原反应。

3.3 不同浸渍时间对于 ECR-CO₂ 的 CuO/Cu@BC 的产品影响

通过计时安培法进一步评估了 CuO/Cu@BC 电极的 ECR-CO₂ 性能。图 7(a) 为 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的恒电位电解图。由图可知, CuO/Cu_{8h}@BC 电极的平均电解电流密度为 −2.67 mA/cm², CuO/Cu_{16h}@BC 电极为 −1.63 mA/cm², CuO/Cu_{24h}@BC 电极的平均电解电流密度最大, 达 −4.16 mA/cm²。随浸渍时延长, 电极的电流密度先减小后增大, 与 LSV 测试结果一致。在产物测试中, 由图 7(b)可知, 主要还原产物为 CO 和 H₂, 通过离子色谱检测到 HCOOH 产物的法拉第效率很小, 均未达到 10%。CuO/Cu_{8h}@BC 的 HCOOH 法拉第效率为 3.8%, CuO/Cu_{16h}@BC 为 4.5%, CuO/Cu_{24h}@BC 电极的 HCOOH 法拉第效率达最大, 为 5.5%。CuO/Cu_{24h}@BC 电极的产 CO 的法拉第效率也最大, 达 52%, 而 CuO/Cu_{8h}@BC 和

图6 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的双层电容及奈奎斯特图Fig.6 Double layer capacitances and Nyquist plots of CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC and CuO/Cu_{24h}@BC electrodes图7 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的电流-时间曲线图及产物法拉第效率图Fig.7 $I-t$ curves and faradaic efficiencies of CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC and CuO/Cu_{24h}@BC electrodes

CuO/Cu_{16h}@BC 电极的 CO 法拉第效率分别为 15.7% 和 5.2%，均未超过 20%。CuO/Cu_{8h}@BC 电极的 H₂ 法拉第效率为 78%，CuO/Cu_{16h}@BC 电极为 87%，均超过了 75%，而 CuO/Cu_{24h}@BC 电极仅为 42%，浸渍时间延长有效抑制了 H₂ 的产生。随浸渍时间延长，对 HCOOH 的选择性逐渐增大，而 CO 的产率则先减小后增大。后续研究中发现，当浸渍时间继续延长至 32 h 时，经产物测试发现其产生 CO 的法拉第效率仅减小了 3%，H₂ 的法拉第效率增加相对较小，仅为 2%，与 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的结果相似。因此，在网状多孔 BC 衬底上均匀分布的 CuO/Cu 纳米复合材料可确保电解质具有较多的活性位点，有效将 CO₂ 电解为 CO。

4 结论

采用原位化学还原法成功制备了 CuO/Cu@BC 电极，通过改变不同浸渍时间合成具有不同表面结构的 CuO/Cu@BC 电极，并对其进行测试，以研究不同浸渍时间对 CuO/Cu@BC 电极对 CO₂ 电催化性能的影响，并结合 SEM 表征、电化学比表面积测试、交流阻抗测试

及产物分析，得到以下结论：

(1) CuO/Cu_{24h}@BC 电极的电催化 CO₂ 还原性能最佳。

(2) 在 CuO/Cu_{8h}@BC, CuO/Cu_{16h}@BC 和 CuO/Cu_{24h}@BC 电极的电催化 CO₂ 还原性能产物测试中发现主要的 CO₂ 电化学还原产物为 H₂, CO 和甲酸。

(3) CuO/Cu_{24h}@BC 电极在 -0.6 V vs. RHE 的较低电压下表现出 52% 的 CO 的法拉第效率，远高于 CuO/Cu_{8h}@BC (15.7%) 和 CuO/Cu_{16h}@BC (5.2%) 的 CO 的法拉第效率。

(4) CuO/Cu_{24h}@BC 电极生成的 H₂ 的法拉第效率仅为 42%，极大地得到了抑制，浸渍时间为 8 和 16 h 的 H₂ 法拉第效率均超过了 75%；甲酸法拉第效率均未超过 10%。

(5) CuO/Cu_{24h}@BC 电极的巨大的 3D 网状孔结构增大了电极表面的电化学活性比表面积，同时可减小界面传质电阻。此外，均匀负载在 BC 网状膜上的 50~70 nm 尺寸的 CuO/Cu 催化剂结构促进了 CO₂ 的进入及吸附，激发其转化为 CO₂⁻，从而转化为 CO。

参考文献

- [1] Whipple D T, Kenis P J A. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(24): 3451–3458.
- [2] Qiao J L, Liu Y Y, Hong F, et al. A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(2): 631–675.
- [3] Zhang X, Hou X F, Zhang Q, et al. Polyethylene glycol induced reconstructing Bi nanoparticle size for stabilized CO₂ electroreduction to formate [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 63–70.
- [4] Liu M, Pang Y J, Zhang B, et al. Enhanced electrocatalytic CO₂ reduction via field-induced reagent concentration [J]. *Nature*, 2016, 537(7620): 382–386.
- [5] Tamura J, Ono A, Sugano Y, et al. Electrochemical reduction of CO₂ to ethylene glycol on imidazolium ion-terminated self-assembly monolayer-modified Au electrodes in an aqueous solution [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(39): 26072.
- [6] Xie H, Wang T Y, Liang J H, et al. Cu-based nanocatalysts for electrochemical reduction of CO₂ [J]. *Nano Today*, 2018, 21: 41–54.
- [7] Lee H, Ahn S H. Ag displacement on Cu foam with additives for electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon monoxide [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2017, 38(9): 1085–1090.
- [8] Marepally B C, Ampelli C, Genovese C, et al. Role of small Cu nanoparticles in the behaviour of nanocarbon-based electrodes for the electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 534–542.
- [9] Mistry H, Reske R, Zeng Z H, et al. Exceptional size-dependent activity enhancement in the electroreduction of CO₂ over Au nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(47): 16473–16476.
- [10] Kumar B, Atla V, Brian J P, et al. Reduced SnO₂ porous nanowires with a high density of grain boundaries as catalysts for efficient electrochemical CO₂-into-HCOOH conversion [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(13): 3645–3649.
- [11] Chi D H, Yang H P, Du Y F, et al. Morphology-controlled CuO nanoparticles for electroreduction of CO₂ to ethanol [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(70): 37329–37332.
- [12] Tan X Y, Yu C, Zhao C T, et al. Restructuring of Cu₂O to Cu₂O@Cu-metal-organic frameworks for selective electrochemical reduction of CO₂ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10): 9904–9910.
- [13] Qiu Y L, Zhong H X, Zhang T T, et al. Selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework for CO₂ capture [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(3): 2480–2489.
- [14] Hong S, Lee S, Kim S, et al. Anion dependent CO/H₂ production ratio from CO₂ reduction on Au electro-catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2017, 295: 82–88.
- [15] Sen S, Liu D, Palmore G T R. Electrochemical reduction of CO₂ at copper nanofoams [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(9): 3091–3095.
- [16] Zhang T T, Li X F, Qiu Y L, et al. Multilayered Zn nanosheets as an electrocatalyst for efficient electrochemical reduction of CO₂ [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 357: 154–162.
- [17] Ding C M, Li A L, Lu S M, et al. *In situ* electrodeposited indium nanocrystals for efficient CO₂ reduction to CO with low overpotential [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(10): 6438–6443.
- [18] Li C W, Kanan M W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(17): 7231–7234.
- [19] Lee S Y, Jung H, Kim N K, et al. Mixed copper states in anodized Cu electrocatalyst for stable and selective ethylene production from CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(28): 8681–8689.
- [20] Wu Z Y, Liang H W, Chen L F, et al. Bacterial cellulose: a robust platform for design of three dimensional carbon-based functional nanomaterials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 96–105.
- [21] Abeer M M, Amin M C I M, Martin C. A review of bacterial cellulose-based drug delivery systems: their biochemistry, current approaches and future prospects [J]. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2014, 66(8): 1047–1061.
- [22] Kucińska-Lipka J, Gubanska I, Janik H. Bacterial cellulose in the field of wound healing and regenerative medicine of skin: recent trends and future perspectives [J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72(9): 2399–2419.
- [23] Yu W D, Lin W R, Shao X F, et al. High performance supercapacitor based on Ni₃S₂/carbon nanofibers and carbon nanofibers electrodes derived from bacterial cellulose [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272: 137–143.
- [24] 张宝花, 张进涛. 氧化还原刻蚀铜表面对二氧化碳电催化还原性能的研究 [J]. *电化学*, 2019, (4): 497–503.
- Zhang B H, Zhang J T. Study on electrocatalytic reduction performance of carbon dioxide by oxidation-reduced etching copper surface [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2019, (4): 497–503.