

原位拉曼在电催化二氧化碳还原中的应用研究

郭冲, 马超, 李芹, 张泽栋, 宗瑞隆*

(清华大学, 北京 100084)

摘要: 电化学原位拉曼光谱技术可以用于监控反应条件下电极/电解液界面的实时结构变化, 是电催化机理研究中的一重要表征手段, 但对密闭条件下有气体参与的反应进行实时原位拉曼检测仍存在挑战。在本项目中, 我们实现了针对密闭体系气体参与的液相反应的原位拉曼检测。我们通过以电催化 CO_2 还原反应为研究对象, 成功地搭建了一套针对气体参与的液相反应原位拉曼的检测装置, 系统地探索了多种有效的电催化 CO_2 还原检测体系, 构建了完善的原位拉曼电催化 CO_2 还原反应的检测参数和方法。该项目的顺利实施有效的扩展了原位拉曼在气体参与的液相反应中的适用范围。

关键词: 原位; 拉曼; CO_2 还原; 气体参与的液相反应

In-situ Raman study of carbon dioxide electrocatalytic reduction

Guo Chong, Ma Chao, Li Qin, Zhang Zedong, Zong Ruilong*

(Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In-situ Raman spectroscopy technology can be used to monitor the molecule or catalyst real-time structural changes at the electrode/electrolyte interface under reaction conditions. It is an important characterization method in the study of electrocatalytic mechanisms. However, it remains challenges to monitor real-time information of gas-involved liquid-phase reactions. Herein, we developed an in-situ Raman test system for the gas-involved liquid-phase reactions. We choose the electrocatalytic CO_2 reduction reaction (CRR) as a model reaction. As a result, we successfully detected the key intermediates in CRR reaction using the as-developed in-situ Raman test system and the related test parameters are well documented.

Keywords: In-situ measurement; Raman spectroscopy; carbon dioxide electrocatalytic reduction; gas-involved liquid-phase reactions

随着表征技术的不断发展, 研究工作者们对催化过程的理解在不断深入, 也逐渐认识到催化过程中催化剂的动态变化对理解真实催化机理的重要性。原位表征技术是揭示众多真实

催化过程的重要手段，相比于非原位表征，它可实时监测催化剂和反应中间体反应过程中的动态演化，从而为真正理解整个催化过程提供强有力的支撑，因此，原位表征目前受到了研究工作者的广泛关注。

在众多原位技术中，原位拉曼光谱可以方便获得在反应过程中催化剂、反应中间体等物质的特征结构振动等信息。相比于原位红外光谱，原位拉曼光谱具有抗水干扰能力强等特点，因此非常适合研究水溶液中的化学及生化反应过程。虽然非原位拉曼已广泛应用于化学、材料、环境、生物等多领域。但目前关于涉及气体参与的一些液相反应的原位拉曼检测技术还有待进一步开发。

本项目以气体参与电催化二氧化碳还原为研究目标，搭建了一套适合气体参与的一些液相反应的原位拉曼检测平台，并建立了相对应的测试方法，实现了对于涉及气体参与的一些液相反应过程中催化剂和反应中间体的原位观察，以期 能加深相关反应的理解，促进相关学科科研工作的发展。

1 原位反应池子的搭建

在有气体参与的电化学反应池的设计中充分考虑压强、液体流动和材料表面传质的影响。我们采取上部石英窗口设计，气体单独设计流道的同时，改用金属材质增加耐压程度，在电极体系中采用三电极体系，使用 Ag/AgCl 电极作为参比电极，尺寸是 2 cm 长，通过单层密封垫防止阴极漏水，使用固定尺寸的石墨电极作为对电极，工作电极使用催化剂负载在碳黑面的气体扩散电极，使用防水胶带固定，铜胶带作为引线。使用蠕动泵保持电解液的流动，气体流入作为反应体系的小分子。不改变拉曼光谱的光路，石英窗口垂直向上，待测样品保持水平（图 1），该池子可以适用于大部分气体参与的液相反应。

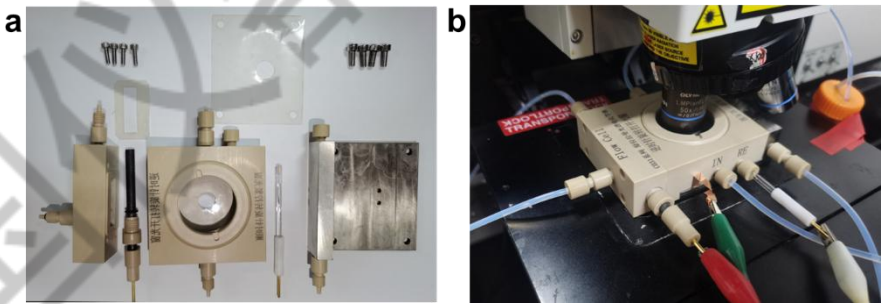


图 1 原位拉曼电化学反应流动池的拆解照片（a）和测试照片（b）

2 电催化 CO₂ 还原测试体系的探索

为验证我们搭建原位拉曼反应池的使用效果，我们对电催化二氧化碳还原不同催化体系进行了研究

2.1 原位拉曼用于研究 MOF 封装 N-杂环卡宾配位铜单原子催化剂实现高效甲烷电合成^[1]

单原子催化剂在催化条件下的稳定性是相关科研工作者非常关心的问题。在这个体系中，我们通过原位拉曼检测了 MOF 封装的 N-杂环卡宾配位铜单原子催化剂在工作条件的稳定性。图 2a 中，在 409.2 cm^{-1} 处可以观察到一个明显的单原子配位属性的 Cu-OH 的峰，并且该峰在反应施加不同还原电压后仍然能稳定存在，表明 N-杂环卡宾配位铜单原子催化剂在 CO_2 电还原过程中是稳定的。相比而言，样品 2Bn-ACu@UiO-67 中的铜未与氮杂环进行配位，在还原过程中有一个在 630 cm^{-1} 新的峰出现，这个峰可归属于 Cu_2O 的峰，表明在 CO_2 电还原过程中未被氮杂环配位稳定的单原子铜会被还原团聚成 Cu_2O （图 2b）。这个测试案例很好的表明原位拉曼可用于监测催化剂在催化条件下的稳定性。

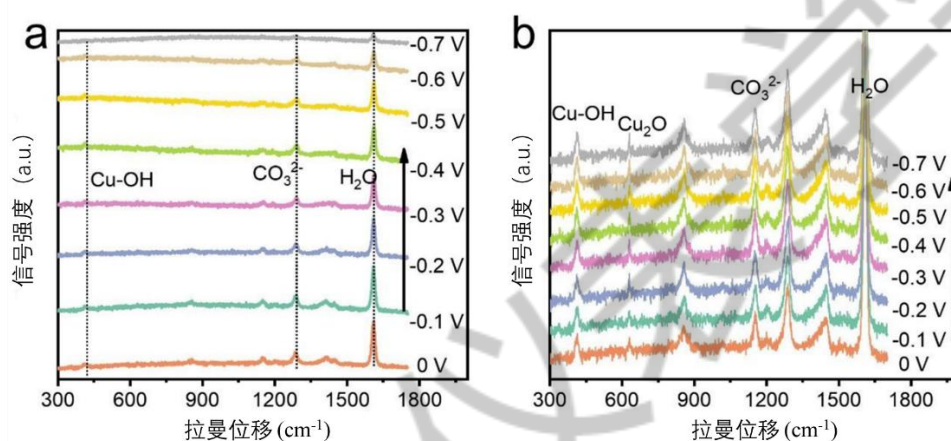


图 2 催化剂 2Bn-Cu@UiO-67 (a) 和 2Bn-ACu@UiO-67 (b) 的原位拉曼谱

2.2 原位拉曼用于研究调控多位点 Cu 催化剂激活水分子用于增强二氧化碳电还原成甲烷^[2]

在这个工作中，我们通过原位拉曼检测了催化剂在反应过程中的吸附中间体。如图 3a 所示，催化剂 $\text{Ir}_1\text{-Cu}_3\text{N/Cu}_2\text{O}$ 在工作电位 -1.3V 条件下会生成一个新的峰，这个峰对应的是催化剂表面羟基的峰，而在对比样 $\text{Cu}_3\text{N/Cu}_2\text{O}$ 中该峰却明显更弱（图 3b）。上述结果表明催化剂 $\text{Ir}_1\text{-Cu}_3\text{N/Cu}_2\text{O}$ 中单原子 Ir 的引入能有效促进催化剂活化水生成羟基，从而使得催化剂 $\text{Ir}_1\text{-Cu}_3\text{N/Cu}_2\text{O}$ 在催化 CO_2 转化生成甲烷的反应中表现出了更好的性能。原位拉曼测试为该工作中 Ir 单原子能促进活化水从而增强了催化剂 CO_2 甲烷化性能的观点提供了直接的证据。

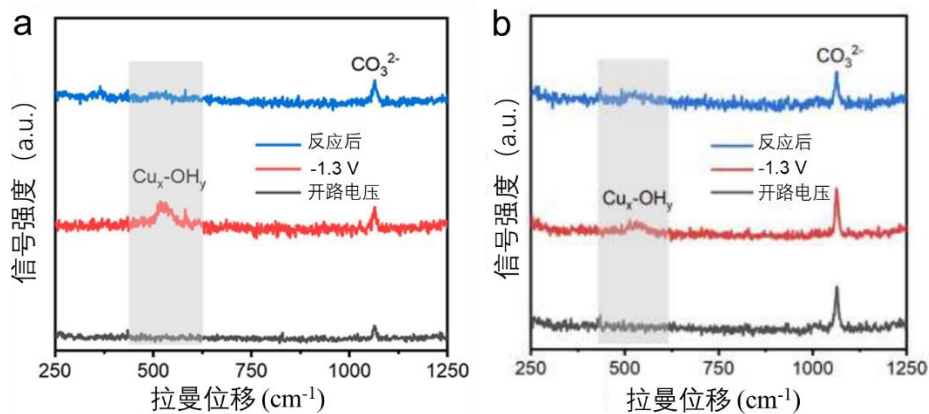


图3 催化剂 Ir1-Cu3N/Cu2O (a) 和 Cu3N/Cu2O (b) 的原位拉曼谱

2.3 原位拉曼研究电荷分离的 $\text{Pd}^{\delta-}\text{-Cu}^{\delta+}$ 原子对促进 CO_2 还原 C_{2+} 产物^[3]

在这个工作中，我们通过原位拉曼检测了催化剂在催化 CO_2 转化成 C_{2+} 产物过程中的中间体。如图 4a 所示，催化剂 $\text{Pd}^{\delta-}\text{-Cu}_3\text{N}$ 在工作电位 -1.3V 条件下能检测到中间体 CO 的峰，值得强调的是中间体 CO 的偶联是生成 C_{2+} 产物的关键步骤。相比较而言，在对比样品 Cu_3N 却观察不到 CO 的吸附峰（图 4b）。上述结果表明催化剂 $\text{Pd}^{\delta-}\text{-Cu}_3\text{N}$ 中 Pd 的引入能有效促进 CO_2 转化为 CO 中间体，从而促进 CO-CO 偶联形成乙醇，乙烯等 C_{2+} 产物。原位拉曼表征为揭示催化剂 $\text{Pd}^{\delta-}\text{-Cu}_3\text{N}$ 比 Cu_3N 具有更为优异的性能提供了有力的证据。

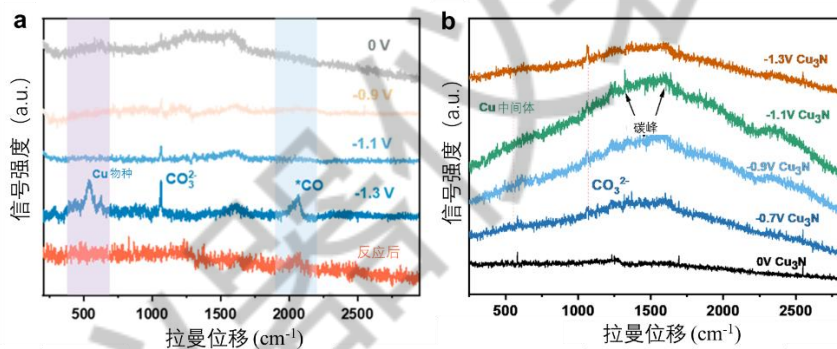


图4 催化剂 $\text{Pd}^{\delta-}\text{-Cu}_3\text{N}$ (a) 和 Cu_3N (b) 的原位拉曼谱

3 针对气体参与液相反应原位拉曼的测试注意事项

在体系的探索过程中总结并完善了该原位拉曼测试需要注意的事项具体包括以下十个方面。1) 工作电极的制备: 不同材料体系原位拉曼测试效果不同，原位拉曼测试要选择合适的材料体系才能获得较为理想的信号；2) 参比电极的选择和摆放位置: 参比电极的种类和摆放位置会影响测试信号，针对不同反应和体系选择合适的参比电极以及参比电极需要放于离工作电极合适的距离；3) 对电极的选择: 针对不同反应对电极选择也有要求，比如 Pt 电极不适合用于电催化氢析出反应，因为在施加电压条件下 Pt 可能会溶出到工作电极，从

而影响测试结果。此外，对电极的几何形状与面积对原位拉曼测试信号也存在影响；4) 电解液的选择与制备：因拉曼激光需要穿过电解液到达催化剂表面，因此电解液的选择对拉曼信号也比较大，需要筛选合适的电解液体系；5) 电解池的设计：电解池的光路的设计、工作电极与物镜的距离、薄液层引发的 iR 降、电解池材料的选择、光学窗口材质的选择等对拉曼信号都存在一定程度的影响；6) 激光参数的选择：不同的样品有不同的激光使用范围，应根据样品性质选择合适的激光波长范围来保证测试信号的强度和避免激光对样品的损害；7) 电化学测试方法的选择：根据传统线性扫描法和阶跃扫描法进行比较和选择；8) 数据的处理与报道：根据拉曼数据分析原件处理原始数据，客观真是报道测试结果。

4 结语

我们成功地搭建了一套针对气体参与的液相反应原位拉曼的检测装置，系统地探索了有效的电催化 CO₂ 还原检测体系，构建了完善的原位拉曼电催化 CO₂ 还原反应的检测参数和方法，为相关学科的科学研究的提供了有效的原位拉曼测试手段，能很好地促进相关学科的发展。

参考文献：

- [1]Chen S H, Li W H, Jiang W J, et al. MOF encapsulating N - heterocyclic carbene - ligated copper single - atom site catalyst towards efficient methane electrosynthesis[J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 134(4), e202114450.
- [2]Chen S H, Zhang Z D, Jiang W J, et al. Engineering water molecules activation center on multisite electrocatalysts for enhanced CO₂ methanation[J]. J. Am. Chem. Soc. 2022, 144(28), 12807-12815.
- [3]Zhang Z D; Chen S H, Zhu J X, et al. Charge-separated Pd^{δ-}-Cu^{δ+} atom pairs promote CO₂ reduction to C₂[J]. Nano Lett. 2023, 23(6), 2312-2320.