JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
Volume 54, Issue 3, March 2026

燃料化学学报(中英文)
Journal of Fuel Chemistry and Technology

Cite this article as: J Fuel Chem Technol, 2026, 54, 20250259

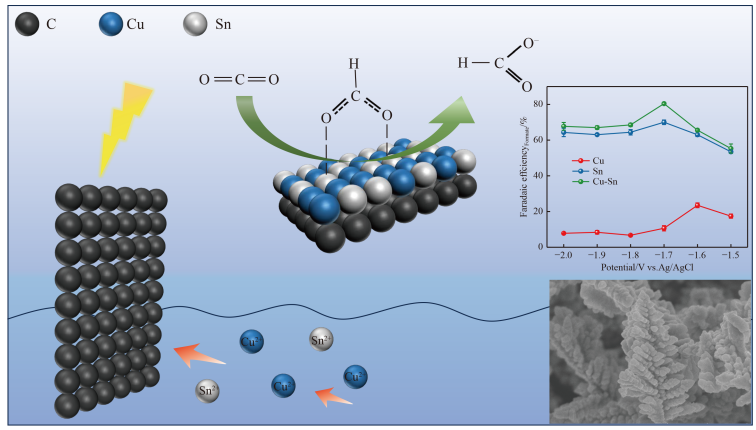
RESEARCH PAPER

一步电还原法制备 Cu-Sn 合金催化剂实现高效电还原 CO_2 制备甲酸盐

苗家赫[1,2,3]，杨　颂[1]，胡　昊[2,3]，白亚东[1,*]，杨言言[2,3,*]，余钟亮[2,3]

（1. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024; 2. 上饶师范学院化学与环境科学学院, 江西 上饶 334001;
3. 江西省教育厅黑滑石功能材料制备与应用重点实验室, 江西 上饶 334001）

摘　要: 电催化 CO_2 还原（CO_2 Reduction Reaction, CO_2RR）被视为降低 CO_2 排放和生产多种高价值化合物的有效途径。本工作采用一步电沉积法制备了类麦穗状枝晶结构的 Cu-Sn 合金催化剂用于 CO_2 选择性电还原为甲酸盐。实验结果表明, 与 Cu 和 Sn 电极相比, 因其独特的类麦穗状结构可为反应过程提供大量的活性位点, Cu-Sn 合金催化剂对甲酸盐展现出较高的催化活性和选择性, 甲酸盐的法拉第效率最高可达 80%, 并且在−1.7− −2.0 V 的电位窗口下均可以达到 70% 以上的法拉第效率。结合电化学数据及 XPS 分析表明, Cu 原子和 Sn 原子共同调节了电还原过程中 CO_2^{*-} 中间体的吸附。该制备方法可为 CO_2RR 设计双金属催化剂提供新的途径。



关键词: CO_2 电还原; 甲酸盐; 合金; 电沉积

中图分类号: X701, TQ151.5, O646　　**文献标识码:** A

Fabrication of Cu-Sn alloy catalysts *via* one-step electrodeposition for efficient electroreduction of CO_2 to formate

MIAO Jiahe[1,2,3], YANG Song[1], HU Hao[2,3], BAI Yadong[1,*], YANG Yanyan[2,3,*], YU Zhongliang[2,3]

[1] Department of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
[2] School of Chemistry and Environmental Science, Shangrao Normal University, Shangrao 334001, China;
[3] Key Laboratory of Preparation and Application of Black Talc Functional Materials, Jiangxi Provincial Department of Education, Shangrao 334001, China

Abstract: Electrocatalytic CO_2 reduction reaction (CO_2RR) is regarded as an effective approach to reduce CO_2 emissions and produce various high-value compounds. In this study, a Cu-Sn alloy catalyst with a wheat-ear-like dendritic structure was prepared *via* a simple one-step electrodeposition method and used for the selective electro-reducing CO_2 to formate. Experimental results demonstrate that, compared to Cu and Sn electrodes, the Cu-Sn alloy catalyst exhibits higher catalytic activity and selectivity toward formate due to its unique wheat-ear-like structure, which could provide abundant active sites for the reaction process. The Faradaic efficiency for formate reaches up to 80%, and remains above 70% within the potential range from −1.7− −2.0 V. Combined electrochemical data and XPS analysis revealed that Cu and Sn

Received: 2025-09-28; Revised: 2025-10-25
Foundation items: Supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20242BAB25167) and the National Natural Science Foundation of China (22169017).
江西省自然科学基金（20242BAB25167）和国家自然科学基金（22169017）资助
* Corresponding author.　E-mail: baiyadong@tyut.edu.cn, yangyy0927@163.com.
DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0027　CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0164　Associated Data DOI: 10.57760/sciencedb.j00124.00292

atoms collectively modulate the adsorption of the CO_2^{*-} intermediate during the electroreduction process. Therefore, this simple preparation method offers a new pathway for the design of bimetallic catalysts for CO_2RR.

Key words: CO_2 electroreduction; formate; alloy; electrodeposition

近年来,由于化石燃料的大量消耗导致全球范围内 CO_2 的排放量日益升高[1]。据相关数据显示,近年来,CO_2 每年的排放量已超过百亿吨,由此引发了温室效应加剧、全球变暖、海洋酸化等一系列环境问题[2],严重威胁着地球生态系统的平衡和人类社会的稳定。因此,开发高效的 CO_2 减排技术已经迫在眉睫。在现有的减排路径中,碳捕集与封存技术展现出显著优势[3−4],它能够直接从空气或工业气源中捕获 CO_2 并进行封存从而减少大气的碳负荷,因此,该技术尤其适用于重工业等难脱碳领域,可为能源结构转型提供充足的时间,但其发展受到了高成本和长期封存安全性的制约。在此背景下,将 CO_2 还原转化为高价值化学品的策略受到了人们的广泛关注[5]。

目前,CO_2 还原技术主要有电催化、光催化以及热催化等,其中,电催化还原 CO_2 技术因其绿色环保、反应条件温和、可直接利用可再生能源等优势[6],被视为实现"碳中和"目标的重要途径之一。二氧化碳还原反应(CO_2 Reduction Reaction, CO_2RR)产物的还原电势极为接近,因电催化的条件不同,CO_2 可以转变为多种增值化学品,例如甲酸(HCOOH)[7−9]、甲醇(CH_3OH)[10]、甲烷(CH_4)、一氧化碳(CO)[11]、乙烯(C_2H_4)[12]、乙醇(C_2H_5OH)[13]等。其中,甲酸(HCOOH)因其高经济价值和广泛应用而备受关注。迄今为止,人们开发了用于二氧化碳选择性电还原产甲酸盐的各种金属催化剂,例如 In 基催化剂[14]、Bi 基催化剂[15]、Sn 基催化剂[16−18]、Cu 基催化剂[19]等。

从目前 CO_2RR 催化剂的研究现状来看,单金属催化剂虽然制备简便,但存在活性和选择性互斥的问题,如 In 基催化剂(例如 In_2O_3)对甲酸盐的法拉第效率可达 85%,但电流密度仅为 2−5 mA/cm^2。Cu 是可以生产多碳产物(例如乙烯,乙醇)且低成本、无毒、对环境友好的二氧化碳电还原催化剂,对于 CO_2RR 有着较高的电催化活性。然而,其对甲酸盐的选择性不太理想,并且会生成较多的析氢反应副产物,严重挤占了 CO_2RR 的活性位点[20]。此外,Sn 基催化剂作为主流的甲酸盐合成催化剂,其金属颗粒或 SnO_2 纳米结构可以达到 80% 以上的法拉第效率,但其需施加−1.8 V (*vs.* Ag/AgCl)的高过电位并且质量活性低于 8 mA/mg[21]。Yang 等[22]的研究发现,与金属及其氧化物相比,合金化会产生具有内置电场的电子界面,其通过降低反应能垒调节催化剂对于中间体的吸附能,使催化剂实现了选择性吸附中间体。因此,若将 Cu、Sn 合金化,从而综合 Cu 的催化活性以及 Sn 对甲酸盐的选择性,无疑是提高催化剂电化学性能的有效策略[23]。

电镀法由于其绿色环保、方便快捷的优点被广泛应用到金属及合金的制备,一般通过电化学还原将金属或合金直接沉积在电极基体上。目前,大部分的 Cu-Sn 合金催化剂采用以下两步法制备:首先铜在导电基体上的生长并进行预处理,在改性后的铜金属上电沉积锡[24]。该方法制备的催化剂显示出了良好的 CO_2RR 性能,但制备过程稍显复杂。

基于此,本工作采用一步电沉积法构建了具有类麦穗状晶枝结构的 Cu-Sn 合金,简化了传统两步法的制备流程。此外,通过恒电位(I−t)、线性扫描伏安法(LSV)、循环伏安法(CV)等电化学测试研究了催化剂的催化活性与选择性。探索了 Cu-Sn 合金催化还原 CO_2 产生甲酸盐的机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

碳纸基体预处理:首先将碳纸裁剪为 1 cm×1.5 cm 的小块,使用乙醇和稀硫酸的混合溶液浸泡后超声清洗干净,目的是增加其亲水性。Cu 电极的制备:配置 0.1 mol/L 硫酸铜溶液,在单室电解槽中使用石墨棒作为对电极,银/氯化银电极(Ag/AgCl/饱和 KCl)作为参比电极,在碳纸上采用−0.2 V 恒电位电还原沉积 600 s 制备单质铜电极。Sn 电极制备方法同理,配置 0.1 mol/L 硫酸亚锡溶液,使用−0.8 V 恒电位电沉积 600 s。铜锡合金电极制备:使用 1 mol/L 硫酸溶液配置 0.1 mol/L 的硫酸亚锡(防止硫酸亚锡在水中生成氢氧化锡沉淀),后用该溶液配置 0.1 mol/L 硫酸铜溶液并加入足量的无水柠檬酸钠(由于 Cu^{2+}和 Sn^{2+}的沉积电位相差较多,因此,需加入柠檬酸钠作为络合剂生成金属络合物,使其沉积电位更接近),并在−1 V 恒电位下进行电沉积。

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD, Mini-

Flex600, RIGAKU)分析样品晶体结构, X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha)分析催化剂的组成元素及价态, 扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, 日本, SU8010)及透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM, 日本, JEOL JEM-F200)分析样品的微观形貌。

1.3 电化学表征

通过线性扫描伏安法(LSV)、循环伏安法(CV)、恒电位电解测试其电化学性能。所有的电化学表征和测试是在 H 型电解槽中完成的, 其中, 对电极和工作电极通过质子交换膜(Nafion N117)隔开, 分别用沉积在工作面积为 1 cm×1 cm 的碳纸上的 Cu、Sn 及 Cu-Sn 合金电极作为工作电极, Ag/AgCl 和铂片分别作为参比电极和对电极, 电解液为 0.1 mol/L $KHCO_3$, 除非另有说明, 工作电极和对电极的工作面积均为 1 cm×1 cm。本项工作可逆氢电极电位均由以下公式校正:

$$E(\mathrm{RHE}) = E(\mathrm{Ag/AgCl}) + 0.0592 \times \mathrm{pH} + 0.197\ \mathrm{V} \quad (1)$$

LSV 在 −2−0 V 以 5 mV/s 的扫描速率分别在 CO_2 饱和和 N_2 饱和的 $KHCO_3$ 溶液中进行。CV 在 −1.2−0 V 以 5 mV/s 的扫描速率在 CO_2 饱和的 $KHCO_3$ 溶液中扫描, 以得到非法拉第区间, 后在非法拉第区间分别以 40、80、120、160、200 mV/s 扫描速率扫描来确定双电层电容。在 CO_2 饱和的 $KHCO_3$ 溶液中, 在 −1.5、−1.6、−1.7、−1.8、−1.9、−2.0 V 电位下进行恒电位电解, 在此期间, CO_2 气流以 10 cm^3/min 的流量持续通入反应器中, 反应结束收集尾气以及液体产物进行分析。

1.4 产物分析

恒电位电解的产物主要通过气相色谱仪(Gas chromatograph, FULI, GC9790Ⅱ)和离子色谱仪(Ion chromatograph, 盛瀚 CIC-D150 型离子色谱仪)来进行检测。其中, 离子色谱仪使用在 $KHCO_3$ 溶液中配置 $HCOO^-$的标准曲线, 后续产品的浓度测试通过该标曲进行计算。气态产物和液态产物计算法拉第效率(FE)的公式如下:

$$\mathrm{FE} = (N \times n \times F)/Q \quad (2)$$

式中: N: 产生液态产物 (例如 $HCOO^-$) 以及气态产物(例如 CO)转移的电子数, 数值均为 2, n: 产生液态产物(例如 $HCOO^-$)以及气态产物(例如 H_2、CO)的摩尔数, F: 法拉第常数, 取 96485 C/mol, Q: 恒电位电解期间通过系统的总电量。

2 结果与讨论

2.1 沉积参数的调节

电沉积法制备过程中, 沉积时间以及沉积液中不同离子的比例是对催化剂的合成起到关键作用的参数。因此, 分别对比考察了沉积时间和离子比例对催化剂催化性能的影响。首先对 Cu^{2+}/Sn^{2+}物质的量比为 1∶1 的离子比例下, 沉积时间分别为 60、600、1000 s 的条件下制备的电极进行比较, 结果如图 1(a) 所示。可以发现, 600 s 制作的电极在 −1.7 V 可以达到最高的法拉第效率(80%), 并且在其他不同电位下的平均法拉第效率也明显比其他制备时间更有优势。在 600 s 沉积时间下, 考察铜锡物质的量比分别为 Cu^{2+}/Sn^{2+} = 5∶2 (命名为 Cu5-Sn2)、Cu^{2+}/Sn^{2+} = 1∶1 (命名为 Cu-Sn)、Cu^{2+}/Sn^{2+} = 2∶5 (命名为 Cu2-Sn5)电极的催化性能。

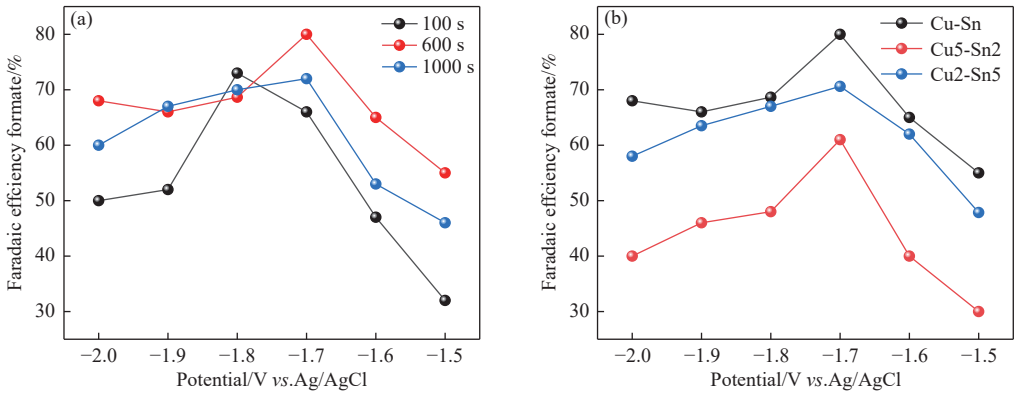


图 1 不同电沉积条件对 Cu-Sn 合金性能的影响: 电沉积时间(a)、Cu^{2+}和 Sn^{2+}的比例(b)

Fig. 1 The influence of different electrodeposition conditions on Cu-Sn alloys: electrodeposition time (a); ratio of Cu^{2+} and Sn^{2+} (b)

如图 1(b) 所示，随着沉积液中 Sn 离子的比例升高，电极性能呈现出先增加后缓慢减小的趋势。这可能是由于当 Cu 含量过高时，过多的 Cu 位点易吸附 CO_2^{*-}中间体形成 CO 并增强析氢反应，与甲酸盐路径形成竞争[25]。当物质的量比为 1∶1 时，Cu 与 Sn 可能形成最优协同，优化了 *OCHO 中间体的吸附，最高甲酸盐法拉第效率达到了 80%。当沉积液中 Sn 离子含量升高时，不仅 Sn 离子易水解生成氢氧化锡沉淀，而且过量的单质 Sn 更易生成 SnO_x 氧化层，遮蔽了部分活性点位，从而降低甲酸盐生成效率[21]。

2.2 催化剂结构和形貌分析

由如图 2(a) 所示的三种催化剂电极的 XRD 谱图可知，在 2θ=54°的峰是碳纸基底的特征峰。金属 Sn 催化剂在 2θ=30.36°、32.022°处出现对应金属 Sn 的(200)、(101)晶面的特征峰(PDF#01-086-2265)，说明了单质 Sn 的生成。同理，Cu 在 2θ=43.297°、50.434°的两处特征峰分别对应于(111)、(200)两个晶面，也证明了金属 Cu 的生成。图 2(a) 中 Cu-Sn 合金的 XRD 谱图，2θ 位于 30.12°、42.972°、43.283°的三个主特征峰分别对应于 Cu-Sn 合金的(101)、(110)、(102)晶面。此外，这三个主峰明显在 Cu 和 Sn 的主特征峰之间，并且 XRD 谱图中并未出现杂峰，说明了合金的形成并且具有较高的结晶度。为了进一步研究催化剂表面的元素价态，对样品进行 XPS 表征分析。如图 2(b) 所示，在 Cu 2*p* 的 XPS 谱图中，Cu-Sn 主要有三个特征峰，位于 932 和 952 eV 的特征峰主要归因于合金中所存在的 Cu(0)[5]；另一对在 935 和 955 eV 出现的双峰被认为是 Cu–O 键中的 Cu^{2+}[26]，这与催化剂表面暴露在空气中所导致的轻微氧化有关[27]。并且在 943 eV 处出现 Cu^{2+}的特征峰，这可能是由于制备电极过程中，提供 Cu 源的硫酸铜溶液所残留的。尽管在 Cu 和 Cu-Sn 电极中 Cu 的化学状态相同，但在 Cu 2*p* 中从 Cu-Sn 观察到轻微的正移，表明合金化后 Cu 的电荷重新分布，电子可能从 Cu 转移到 Sn[28]。图 2(c) 所示，在 Sn 3*d* 光谱中，Sn 和 Cu-Sn 都显示出 487.03 和 495.46 eV 代表 SnO_x 的特征峰，以及 485.36 和 493.8 eV 的肩峰分配给了 Sn(0)，表明在样品表层中 SnO_x 的含量较高[5]。

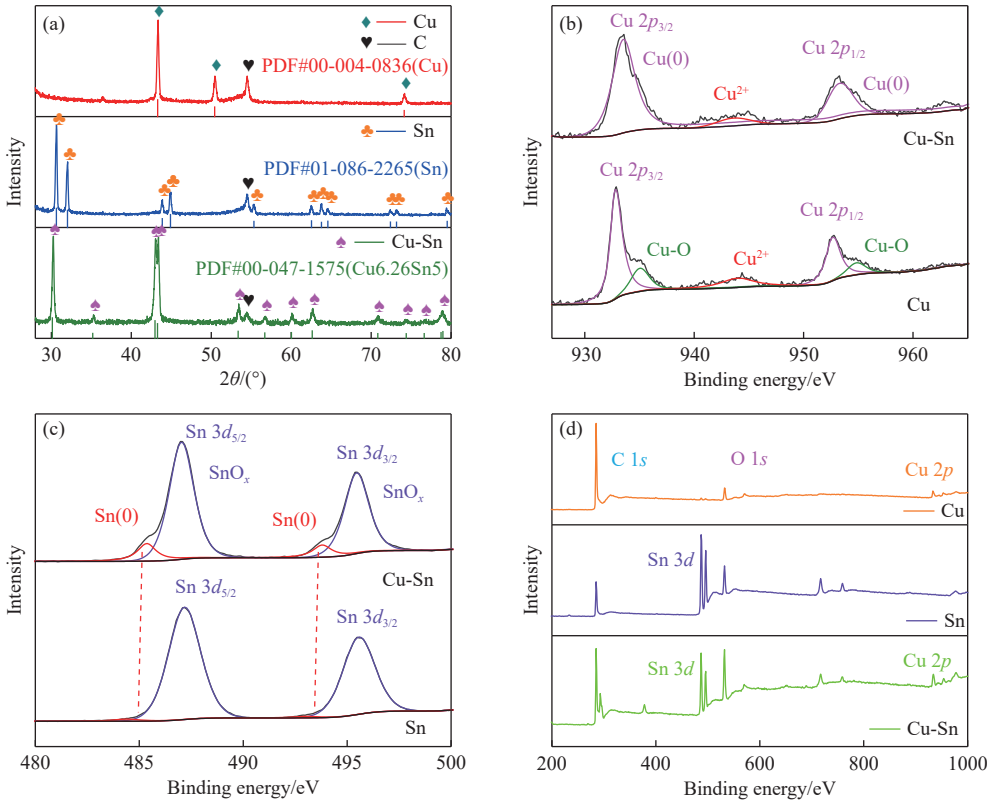


图 2 Cu、Sn、Cu-Sn 合金的 XRD 谱图(a)；Cu、Sn、Cu-Sn 合金 Cu 2*p*(b)和 Sn 3*d*(c)的光谱谱图；Cu、Sn、Cu-Sn 合金的 XPS 光谱谱图(d)

Fig. 2 XRD patterns of Cu, Sn, Cu-Sn alloys (a); XPS spectra of Cu 2*p* (b) and Sn 3*d* (c) of Cu, Sn, Cu-Sn alloys; XPS survey spectra of Cu, Sn, Cu-Sn alloys (d)

为了研究催化剂的微观形貌，对三种催化剂进行了 SEM 表征，如图 3(a)−(d) 所示为 Cu、Sn 以及 Cu-Sn 合金的表面形貌，可以明显观察到 Cu 电极具有少量的结块(图 3(a))，Sn 是以尺寸大约 250 nm 的球形颗粒分散黏附在碳纸纤维上(图 3(b))。Cu-Sn 合金则是形成类麦穗状枝晶结构，并且上面带有大量的纹路，这可为反应提供更多的活性位点。从 Cu-Sn 合金的 TEM 图像(图 3(f))可以看到，Cu-Sn 合金的微观结构显示出向两侧伸长的类似麦穗的枝晶形貌，这种结构可以提供更多的电极比表面积[29]，有利于催化反应的进行。同时，从枝晶的高分辨透射电镜照片(图 3(e))可观察到间距为 0.239 nm 的晶格条纹，恰好对应于 XRD 谱图中特征峰(102)晶面，进一步证实了 Cu-Sn 合金的形成。此外，通过图 3(g)−(i) 中 Cu-Sn 合金的元素分析结果可以看出，Cu 和 Sn 元素在合金枝晶中的分布非常均匀。

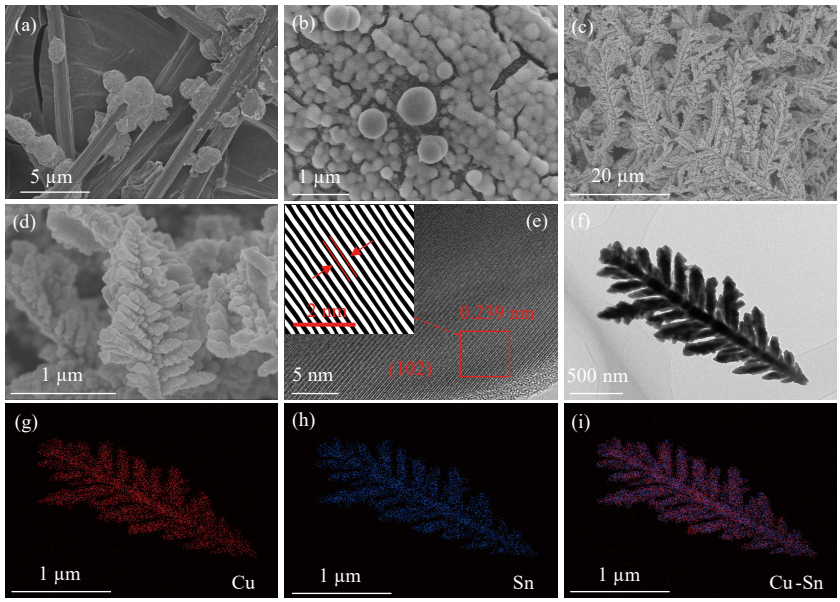


图 3　Cu (a)、Sn (b)、Cu-Sn 合金(c), (d)的 SEM 图像; Cu-Sn 合金的 TEM 图像(e), (f)和 EDS 谱图(g)−(i)

Fig. 3　SEM images of Cu (a), Sn (b), Cu-Sn alloys (c), (d); TEM images (e), (f) and EDS mappings (g)−(i) of Cu-Sn alloys catalyst

2.3　电化学性能分析

将一个三电极体系 H 型电解槽(对电极为 Pt 片，参比电极为 Ag/AgCl)与辰华电化学工作站相连，向阳极室和阴极室分别注入 35 mL 0.1 mol/L $KHCO_3$，在测试电化学性能之前，向阴极液持续以 10 cm^3/min 的流量通入 1 h 的 CO_2 使溶液达到饱和，并且在整个反应过程中保持 CO_2 的供应。首先在−1.2− 0 V 进行了 CV 扫描，目的是去除催化剂表面可能出现的氧化物，并对催化剂进行活化。如图 4(a) 所示，在 N_2 氛围下，Cu 电极在约−0.9 V 表现出强烈的析氢电流，并且在 CO_2 氛围下，电流明显变大，但未观察到明显的 CO_2 还原峰，这表明在 Cu 的表面 CO_2RR 和析氢反应竞争激烈。与 Cu 电极相比，Sn 电极如图 4(b) 所示，在−0.8 V 的电位下可以观察到明显的还原峰，这归因于 CO_2 还原生成 $HCOO^-$的关键途径，表明 Sn 电极对 $HCOO^-$具有更高的选择性[30]。如图 4(c) 所示，Cu-Sn 合金不仅在 CO_2 氛围下表现出最大的电流密度，其还原电位与 Sn 相比均略微正移，这表明，合金化降低了 CO_2RR 的还原过电位，提高了反应动力学。同时，更高的电流密度也初步证明了 Cu、Sn 之间的双金属协同效应，有效提升了整体的 CO_2RR 活性。此外，根据 CV 曲线氧化还原峰的电位，便于选择非法拉第区间进行不同扫速的 CV 测试以进一步计算双电层电容 C_{dl}。如图 5(a)−(c) 所示，综合三种催化剂的氧化还原电位选择−0.55− −0.45 V 作为非法拉第区间，并在此区间内分别以 40、80、120、160、200 mV/s 的扫速进行 CV 测试。图 5(d) 显示 Cu 的双电层电容为 0.08 mF/cm^2, Sn 的双电层电容为 0.054 mF/cm^2, Cu-Sn 的双电层电容为 1.57 mF/cm^2。此外，根据公式 (3) 计算电化学活性面积(Electrochemical Active Surface Area, ECSA)。Cu 电极的 ECSA 为 2 cm^2/cm^2; Sn 电极的 ECSA 为 1.35 cm^2/cm^2; Cu-Sn 合金的 ECSA 为 39.25 cm^2/cm^2, 是 Cu 电极的 19.6 倍、Sn 电极的 29.1 倍。该结果证实了 Cu-Sn 合金的类麦穗状枝晶结构显著增大了电化学活性面积，可为 CO_2RR 提供更多活性位点。

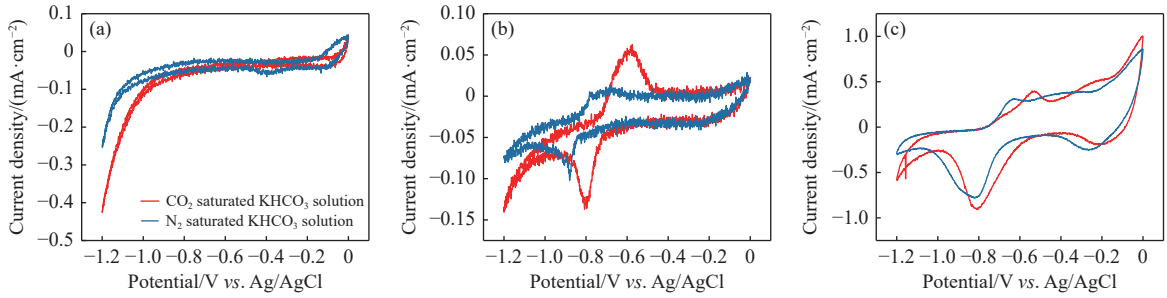


图 4　Cu、Sn、Cu-Sn 合金三种催化剂在 CO_2 和 N_2 饱和的 $KHCO_3$ 溶液中的 CV 曲线

Fig. 4　CV curves of the Cu (a), Sn (b), Cu-Sn alloys (c) electrodes in the N_2 and CO_2 saturated 0.1 mol/L $KHCO_3$ solution at 5 mV/s

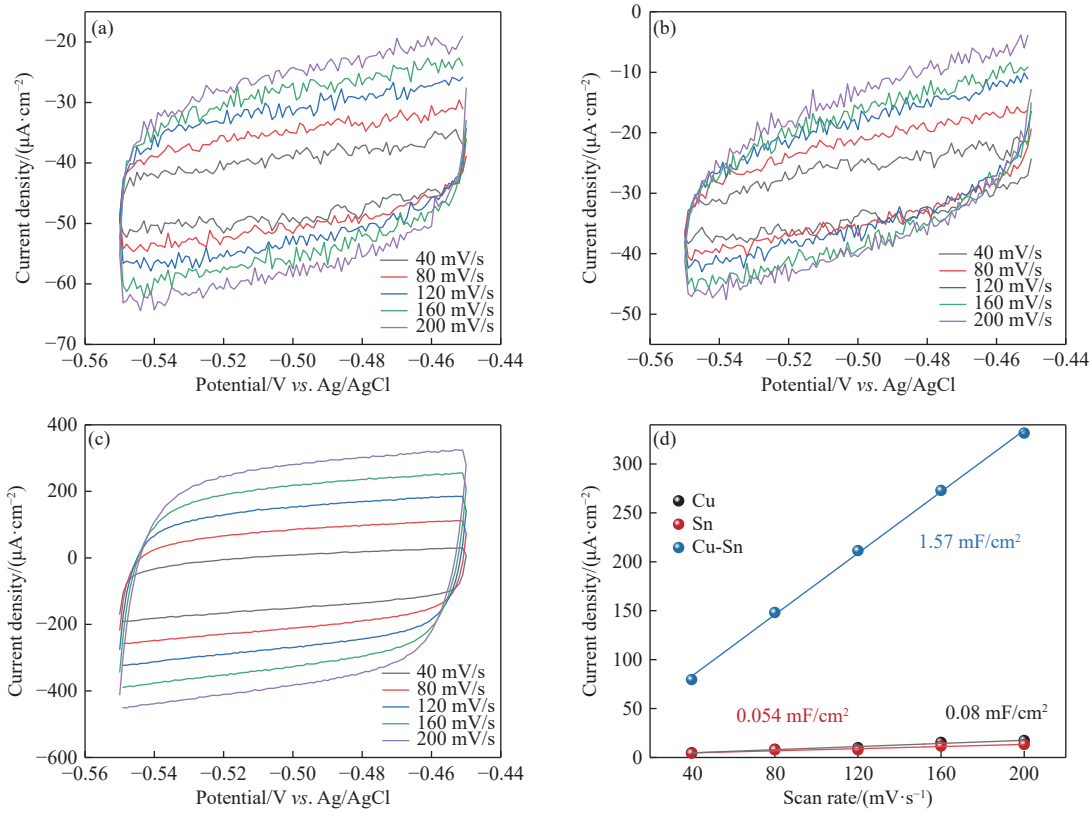


图 5　Cu (a)、Sn (b)、Cu-Sn 合金(c)在 CO_2 饱和的 $KHCO_3$ 中不同扫速的 CV 曲线; 双电层电容(d)

Fig. 5　CV curves of the Cu (a), Sn (b), Cu-Sn alloys (c) electrodes at different scan rates in CO_2 saturated 0.1 mol/L $KHCO_3$ solution; electric double-layer capacitance (d)

$$\mathrm{ECSA} = C_{dl}/C_0 \tag{3}$$

式中: C_0 为单位真实表面积的标准双电层电容, 在 0.1 mol/L $KHCO_3$ 溶液中取 0.04 mF/cm^2。

而后分别在 N_2 和 CO_2 饱和的 $KHCO_3$ 溶液中在−2–0 V 进行 LSV 测试, 如图 6(a) 所示。铜锡合金的电流密度要明显高于单金属 Cu 和 Sn 电极, 在−2– −1.2 V, 随着电位的升高, 电流密度快速增大, 并在−0.7– −0.5 V条件下, 一些催化剂会出现明显的阴极峰, 这可能归因于电极表面氧化物的生成, 例如氧化锡或氧化铜。每种催化剂在 CO_2 饱和的 $KHCO_3$溶液中的电流密度明显要高于在 N_2 饱和的 $KHCO_3$ 溶液中, 这揭示了电还原过程中 CO_2 的参与, 并且生成了 $HCOO^-$或 CO 等产物, 进一步说明了催化剂的催化活性。

如图 6(c) 所示在不同电位下探讨了三种催化剂对于甲酸盐的法拉第效率。可以发现, Cu 虽然对电还原 CO_2 生产碳氢化合物有不错的催化效果, 但是对甲酸盐的选择性要差很多, 法拉第效率在−1.6 V 时达到最大, 但仅为 28%。

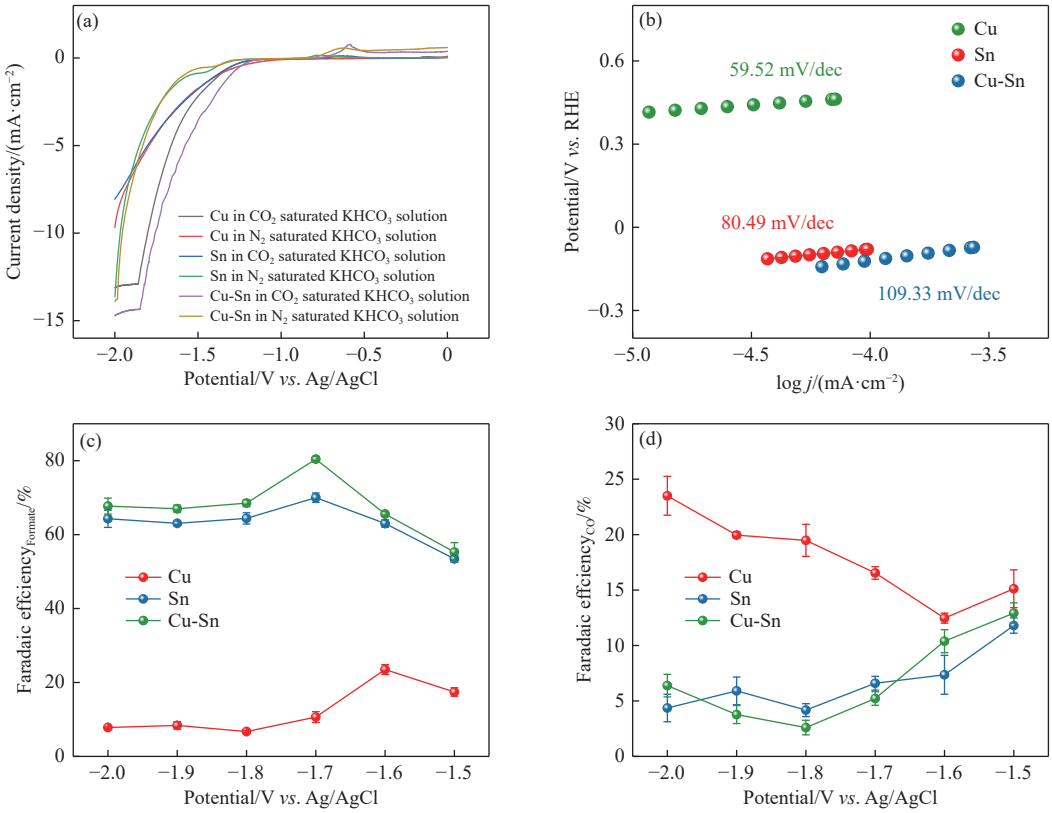


图 6　Cu、Sn、Cu-Sn 合金电极的性能测试: 在 N_2 和 CO_2 饱和的 0.1 mol/L $KHCO_3$ 溶液中扫速为 5 mV/s 的 LSV 曲线(a); 塔菲尔斜率(b); 甲酸盐的法拉第效率(c); 一氧化碳的法拉第效率(d)

Fig. 6　Performance tests of the Cu, Sn, Cu-Sn alloys electrodes: LSV at scan rate of 5 mV/s in the N_2 and CO_2 saturated 0.1 mol/L $KHCO_3$ electrolyte (a); Tafel slopes (b); Faradaic efficiency (FE) of formate (c); Faradaic efficiency (FE) of CO (d)

如图 6(d) 所示, 对于气态产物 CO, 在−2 V 可以达到 23% 的法拉第效率, 这说明 Cu 对于 CO_2RR 具有一定的电催化活性。对比而言, Sn 则是对甲酸盐的生成具有较高的选择性, 如图 6(c)、(d) 所示, 在−1.7 V 时可以达到接近 70% 的法拉第效率, 而且相同电位下对于 CO 的法拉第效率仅为 6%。Cu-Sn 合金催化剂在−2− −1.5 V 的法拉第效率呈现出先增加后减少并在−1.7 V 达到最高(80%), 这一结果并未低于两步法合成的 Cu-Sn 合金催化剂[21,24]。同时, 可以明显观察到的是金属 Sn 电还原 CO_2 制备甲酸盐的法拉第效率变化趋势几乎和 Cu-Sn 合金基本相同, 这说明 Cu-Sn 合金的电催化活性可能主要来源于金属 Sn 及其合金产生的协同效应。从 Cu-Sn 合金催化剂计算出的气态产物 CO 的法拉第效率在图 6(d) 可以看出, CO 的法拉第效率最高仅为 14%, 明显低于金属 Cu 的 23%。因此, 对于 Cu 主要产物为 CO 而甲酸盐为副产物; 对于 Sn 和 Cu-Sn 合金, 主要产物为甲酸盐, 副产物为 CO。

对催化剂的稳定性进行了测试, 如图 7 所示。如图 7(a) 所示, 在−1.7 V 电位下进行 10 h 的恒电位电解, 记录了电流密度随时间的变化, 表明电流密度未发生明显降低或升高, 间接说明了 Cu-Sn 合金电催化性能的稳定性。同时, 根据稳定性测试前后 Cu-Sn 合金的 XRD 谱图(图 7(b) 所示), 也可以看出反应前后 2θ 位于 30.12°、42.972°、43.283°的三个主特征峰并未发生明显偏移, 且无新的杂峰生成, 证明合金的晶体结构在反应前后未被破坏。

2.4　机理探讨

电还原二氧化碳过程复杂, 首先会生成多种多样的中间体进而转化成为单碳、多碳产物, 目前得到普遍认可的转化路径为[31−32]:

$$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2{}^{*-} \tag{4}$$

$$CO_2{}^{*-}(ads) + H^+ \rightarrow OCHO^*(ads) \tag{5}$$

$$OCHO^*(ads) + e^- \rightarrow HCOO^-(ads) \tag{6}$$

$$HCOO^-(ads) \rightarrow HCOO^-(aq) \tag{7}$$

其中, *是代表物质可吸收的活性位点, CO_2 分

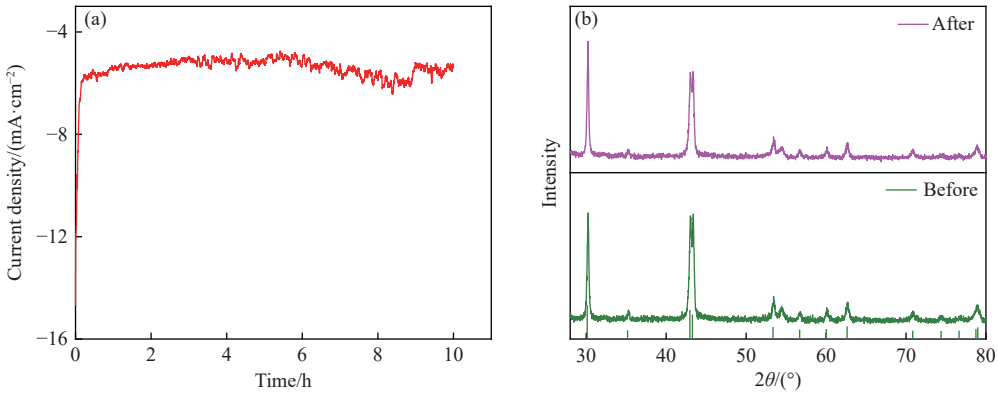


图 7　稳定性测试(a)、Cu-Sn 合金稳定性测试前后的 XRD 谱图(b)

Fig. 7　Stability testing (a), XRD patterns of Cu-Sn alloys before and after stability testing (b)

子溶解于电解质中作为 CO_2*吸附在电极表面，并通过一个电子转移生成 CO_2*$^-$(式(4))，经过质子迁移生成*OCHO 中间体(式(5))，后再得到一个电子生成吸附态的 $HCOO^-$(式(6))，经过电极的解吸及脱附扩散到溶液中(式(7))[33]。其中，CO_2*$^-$自由基阴离子经历质子化，在碳原子上加氢，形成关键的中间体*OCHO，此外加氢步骤中还分为表面氢(*H)和溶解氢(H^+)两种加氢方式。研究表明，由于 C−H 键极性比 O−H 键更小，使得表面加氢更加有利[34]。为了验证该过程的速率决定步骤(Rate-Determining Step, RDS)，对 LSV 曲线进一步处理可得到塔菲尔斜率，如图 6(b) 所示。一般来讲，更低的塔菲尔斜率对应更快的反应动力学，但不同的塔菲尔斜率控制着不同的 RDS。并且，研究表明塔菲尔斜率约为 120 mV/dec 时，RDS 发生在第一个电子转移到 CO_2*期间，通过结合低电荷电阻增加的电化学活性面积进一步增强电子传输[35]。上述结果表明，Cu-Sn 合金是比 Cu 和 Sn 更合适有效的电催化剂，其内在原因可归因于 Cu 和 Sn 原子之间独特的电子与几何协同效应。XPS 表征中 Cu 2*p* 结合能的正移表明了电子的转移，这种电子重新排布有效的变动了催化剂表面对关键中间体 CO_2*$^-$的吸附能，使其既足以稳定中间体以进行后续反应，又可促使甲酸盐产物顺利的脱附，平衡了反应活性和选择性。同时，Cu-Sn 合金的双电层电容值显著高于单金属，这依赖于合金独特的树枝麦穗状结构极大地增加了电化学活性面积，Cu 和 Sn 的共存在表面形成了独特的双金属活性位点：Sn 位点负责吸附和活化 CO_2 分子，Cu 促进水分子解离以提供质子，两者协同降低了中间体*OCHO 形成的能垒，抑制了析氢反应，使反应选择性的导向甲酸盐路径。因此，Cu-Sn 合金的高性能源于 Sn 提供的本征选择性以及 Cu 提升的导电性及反应活性，最终实现在宽电位窗口对甲酸盐的高效选择性电合成。

3　结　论

通过一步电沉积法制备了具有类麦穗状的枝晶结构的 Cu-Sn 合金。与单纯的 Cu 和 Sn 电极相比，Cu-Sn 合金对 CO_2RR 具有更高的催化活性，甲酸盐的法拉第效率最高可以达到 80% 以上，并且在较宽的电位窗口(−2− −1.7 V)内保持 70% 以上的法拉第效率。此外，在恒电位 *I*−*t* 测试中可以保持较高的稳定性。这一良好的 CO_2RR 性能可能归因于 Cu-Sn 合金独特的类似麦穗的枝晶结构可以提供更大的电化学活性面积，有利于在反应时吸附更多的 CO_2 以及 Cu、Sn 的合金化调节了电子结构和 CO_2*$^-$的结合强度，优化了 CO_2*$^-$的吸附并促进其后续质子化生成*OCHO中间体，提高了甲酸盐的选择性。本研究有望为双金属合金化调节电子结构控制 CO_2 高效电还原制备甲酸盐研究提供一定的参考。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

[1] WEI Y, SONG Y, ZHU C, et al. Facet-oriented SnO_2@Ni hollow fiber enables ampere-level CO_2 electroreduction to formate with 85% single-pass conversion[J]. The Innovation, 2025: 100844.

[2] 张艺严, 陈熙元, 董灵玉, 等. 炭载单原子催化剂在电还原二氧化碳领域的研究进展[J]. 燃料化学学报 (中英文), 2023, 51(11): 1617−1632.
(ZHANG Yiyan, CHEN Xiyuan, DONG Lingyu, et al. Research progress on electrocatalytic CO_2 reduction overcarbon-based single-atom catalysts[J]. J Fuel Chem Technol, 2023, 51(11): 1617−1632.)

[3] 孔祥宇, 谢亮, 王延民, 等. CO_2 的捕集及资源化利用[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1187−1198.
(KONG Xiangyu, XIE Liang, WANG Yanmin, et al. CO_2 capture and resource utilization[J]. Chem Ind Eng Prog, 2022, 41(3): 1187−1198.)

[4] RIAHI K, RUBIN E S, TAYLOR M R, et al. Technological learning for carbon capture and sequestration technologies[J]. Energ Econ, 2004, 26(4): 539−564.

[5] LI D, HUANG L, TIAN Y, et al. Facile synthesis of porous Cu-Sn alloy electrode with prior selectivity of formate in a wide potential range for CO_2 electrochemical reduction[J]. Appl Catal B: Environ, 2021, 292: 120119.

[6] 武玉泰, 王佳琦, 李丹, 等. 双金属-氮掺杂炭催化剂的制备及其电催化 CO_2 性能[J]. 石油化工高等学校学报, 2023, 36(3): 1−10.
(WU Yutai, WANG Jiaqi, LI Dan, et al. Preparation of bimetallic-nitrogen doped carbon catalysts and electrocatalytic CO_2 performance[J]. J Petrochem Univ, 2023, 36(3): 1−10.)

[7] HE H, YU X, WANG W, et al. Metal (Ca, Cu, Zn)-modified defect-rich Bi nanosheets for electrocatalytic reduction of CO_2 to HCOOH at high current density[J]. Chem Eng J, 2024, 493: 152855.

[8] NAIKKATH A, MOHAN N G, RAMANUJAM K, et al. Mechanism of electrochemical carbon dioxide reduction to formate on tin electrode[J]. Chem Eng J, 2024, 482: 148972.

[9] LIU X, WANG Y, DAI Z, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide to produce formic acid coupled with oxidative conversion of biomass[J]. J Energy Chem, 2024, 92: 705−729.

[10] KUHL K P, HATSUKADE T, CAVE E R, et al. Electrocatalytic conversion of carbon dioxide to methane and methanol on transition metal surfaces[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(40): 14107−14113.

[11] LU Q, ROSEN J, ZHOU Y, et al. A selective and efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction[J]. Nat Commun, 2014, 5(1): 3242.

[12] NI W, CHEN H, TANG N, et al. High-purity ethylene production *via* indirect carbon dioxide electrochemical reduction[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 6078.

[13] ZHANG T, XU S, CHEN D, et al. Selective increase in CO_2 electroreduction to ethanol activity at nanograin - boundary - rich mixed Cu(I)/Cu(0) sites *via* enriching Co - adsorbed CO and hydroxyl species[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(33): e202407748.

[14] WANG W, WANG X, MA Z, et al. Carburized In_2O_3 nanorods endow CO_2 electroreduction to formate at 1 a cm^{-2}[J]. ACS Catal, 2023, 13(1): 796−802.

[15] LI L, MA D K, QI F, et al. Bi nanoparticles/Bi_2O_3 nanosheets with abundant grain boundaries for efficient electrocatalytic CO_2 reduction[J]. Electrochim Acta, 2019, 298: 580−586.

[16] LUC W, COLLINS C, WANG S, et al. Ag–Sn bimetallic catalyst with a core–shell structure for CO_2 reduction[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(5): 1885−1893.

[17] LI Q, FU J, ZHU W, et al. Tuning Sn-catalysis for electrochemical reduction of CO_2 to CO *via* the core/shell Cu/SnO_2 structure[J]. J Am Chem Soc, 2017, 139(12): 4290−4293.

[18] CHEN Y, KANAN M W. Tin oxide dependence of the CO_2 reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(4): 1986−1989.

[19] 杨予辰, 杨应举, 刘晶, 等. 铜改性黄铁矿催化剂的 CO_2 电催化还原性能研究[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(9): 1167−1174.
(YANG Yuchen, YANG Yingju, LIU Jing, et al. Copper modification of pyrite for CO_2 electrochemical reduction[J]. J Fuel Chem Technol, 2022, 50(9): 1167−1174.)

[20] JIA J, HAO X, CHANG Y, et al. Rational design of Cu_3PdN nanocrystals for selective electroreduction of carbon dioxide to formic acid[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 586: 491−497.

[21] YE K, CAO A, SHAO J, et al. Synergy effects on Sn-Cu alloy catalyst for efficient CO_2 electroreduction to formate with high mass activity[J]. Sci Bull, 2020, 65(9): 711−719.

[22] YANG S, SUN Y, WANG C, et al. One-step co-electrodeposition of SnBi for efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid[J]. Catal Sci Technol, 2023, 13(3): 758−766.

[23] RASUL S, PUGNANT A, XIANG H, et al. Low cost and efficient alloy electrocatalysts for CO_2 reduction to formate[J]. J CO_2 Util, 2019, 32: 1−10.

[24] CHEN C, PANG Y, ZHANG F, et al. Sharp Cu@Sn nanocones on Cu foam for highly selective and efficient electrochemical reduction of CO_2 to formate[J]. J Mater Chem A, 2018, 6(40): 19621−19630.

[25] GO S, KWON W, HONG D, et al. Thermodynamic phase control of Cu-Sn alloy electrocatalysts for selective CO_2 reduction[J]. Nanoscale Horiz, 2024, 9: 2295−2305.

[26] DONG W J, NAVID I A, XIAO Y, et al. CuS-decorated GaN nanowires on silicon photocathodes for converting CO_2 mixture gas to HCOOH[J]. J Am Chem Soc, 2021, 143(27): 10099−10107.

[27] WANG Z, LI Z, LIU S, et al. Enhancing the selectivity of CO_2-to-HCOOH conversion by constructing tensile-strained Cu catalyst[J]. Mater Today Phys, 2023, 38: 101247.

[28] VASILEFF A, ZHI X, XU C, et al. Selectivity control for electrochemical CO_2 reduction by charge redistribution on the surface of copper alloys[J]. ACS Catal, 2019, 9(10): 9411−9417.

[29] KOTTAKKAT T, KLINGAN K, JIANG S, et al. Electrodeposited AgCu foam catalysts for enhanced reduction of CO_2 to CO[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(16): 14734−14744.

[30] ZHAO C, WANG J. Electrochemical reduction of CO_2 to formate in aqueous solution using electro-deposited sn catalysts[J]. Chem Eng. J, 2016, 293: 161−170.

[31] ZHUANG Z, HUANG A, TAN X, et al. p-block-metal bismuth-based electrocatalysts featuring tunable selectivity for high-performance oxygen reduction reaction[J]. Joule, 2023, 7(5): 1003−1015.

[32] XIONG Y, WEI B, WU M, et al. Rapid synthesis of

amorphous bimetallic copper-bismuth electrocatalysts for efficient electrochemical CO_2 reduction to formate in a wide potential window[J]. J CO_2 Util, 2021, 51: 101621.

[33] LOU W, PENG L, HE R, et al. CuBi electrocatalysts modulated to grow on derived copper foam for efficient CO_2-to-formate conversion[J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 606: 994−1003.

[34] KIBRIA M G, EDWARDS J P, GABARDO C M, et al. Electrochemical CO_2 reduction into chemical feedstocks: From mechanistic electrocatalysis models to system design[J]. Adv Mater, 2019, 31(31): 1807166.

[35] ASEERI J A, AMER M S, PERAMAIAH K, et al. Electrochemical reduction of CO_2 by In doped- SnO_2 nanoparticles with high stability and activity toward selective formic acid formation[J]. J CO_2 Util, 2025, 99: 103174.

作者简介:

苗家赫(2001), 硕士, 学生, 研究方向为电催化还原 CO_2 制甲酸, miaojiahe@shanxilongxing.cn。

杨言言(1983), 博士, 副教授, 主要从事电驱动膜技术回收废弃物中的有价离子及电催化剂的制备和表征等方面的研究, yangyy0927@163.com。

白亚东(1980), 博士, 高级实验师, 主要从事化工计算以及工业催化剂的制备和表征等方面的研究, 尤其是制备合成多级孔 SAPO-34 以及小晶粒 SAPO-34 催化剂的相关研究, baiyadong@tyut.edu.cn。