

CO₂ 电化学还原技术中电解池及醇胺溶液电解质的研究进展



张梦娇¹, 贾成梁², 左臣盛³, 刘彬^{1,*}

¹ 青岛科技大学化工学院, 山东青岛 266045

² 青岛市即墨区科学技术局, 山东青岛 266200

³ 滨州恒一新材料有限责任公司, 山东滨州 256623

摘要: 随着工业化进程的加速和全球经济的发展, CO₂ 排放量持续增加, 导致温室气体浓度升高, 气候变化问题日益严重。为了实现双碳目标下碳排放目标要求, 将 CO₂ 转化为有价值的化学品对实现碳循环具有重要意义。而 CO₂ 电化学还原制备化学燃料具有操作方便、绿色等优点, 是最有前途的化学燃料制备方法之一。近年来, CO₂ 电还原反应 (CO₂RR) 在绿色能源转换和储存方面具有广阔的前景。CO₂RR 是一种将电化学方法应用于 CO₂ 捕集电化学还原的技术。在 CO₂RR 过程中, 电解池的设计是至关重要的, 因为它直接影响到反应的效率、选择性和稳定性。在这篇综述中首先介绍了 CO₂RR 常用的三种类型的电解池, 探讨了不同类型 CO₂ 电解池的优缺点, 接着从催化剂和电解质两方面分析了影响 CO₂RR 的主要因素。最后, 介绍了一种新型替代传统的基于胺的 CO₂ 捕集方法以及研究现状, 提出了未来 CO₂RR 过程应研究方向和应用前景。

关键词: 电解; CO₂RR; 绿色化工; 可持续发展; 碳捕集

DOI: [10.57237/j.cse.2024.03.003](https://doi.org/10.57237/j.cse.2024.03.003)

Research Progress on Electrolytic Cell and the Electrolyte of Alcohol Amine Solution in CO₂ Electrochemical Reduction Technology

Zhang Mengjiao¹, Jia Chengliang², Zuo Chensheng³, Liu Bin^{1,*}

¹ College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266045, China

² Qingdao Jimo District Bureau of Science and Technology, Qingdao 266200, China

³ Binzhou Heng New Material Limited Liability Company, Binzhou 256623, China

Abstract: With the acceleration of industrialization and the development of the global economy, CO₂ emissions continue to increase, leading to higher greenhouse gas concentrations and a growing climate change problem. In order to accomplish the requirements of carbon emission targets under the dual-carbon goal, the conversion of CO₂ into valuable chemicals is of great significance in achieving the carbon cycle. And CO₂ electrochemical reduction for the preparation of chemical fuels is one of the most promising methods for the preparation of chemical fuels with the advantages of easy operation and green color. In recent years, CO₂ electrochemical reduction reaction (CO₂RR) has a broad prospect for

*通信作者: 刘彬, liubinchem@qust.edu.cn

green energy conversion and storage. CO₂RR is a technology that applies electrochemical methods to the electrochemical reduction of CO₂ capture. In the CO₂RR process, the design of the electrolytic cell is crucial because it directly affects the efficiency, selectivity and stability of the reaction. In this paper, three types of electrolytic cells commonly used for CO₂RR were firstly introduced, and the advantages and disadvantages of different types of CO₂ electrolytic cells were discussed, followed by analyzing the main factors affecting CO₂RR in terms of both catalysts and electrolytes. Finally, a new alternative to the traditional amine-based CO₂ capture method and the current research status were introduced, and the future research direction and application prospect of CO₂RR process were proposed.

Keywords: Electrolytic; CO₂RR; Green Chemical Industry; Sustainable Development; CO₂ Capture

1 引言

工业革命以来,随着化石燃料的大量燃烧,大气中温室气体含量急剧上升,CO₂作为主要的温室气体之一,其持续排放会对气候造成不利影响,如变暖、干旱、洪水,海洋变暖还会加剧暴雨和风暴的强度,从而导致对人类健康和建筑设施的危害[1]。目前,全球每年的CO₂去除量远小于CO₂净总排放量,为保证经济社会的可持续发展,中国政府做出“2030年碳达峰,2060年碳中和”的承诺。根据国际能源署报告,2023年中国的碳排放量增长了约5.65亿吨,所以,投资发展CO₂捕集与利用技术刻不容缓。为减少CO₂排放,寻找有效的CO₂减排和利用途径成为了当前科学界和工业界共同关注的焦点之一。电催化CO₂还原反应(CO₂RR)技术作为一种新兴的CO₂转化技术,具有将CO₂直接转化为高附加值化学品和燃料的潜力,被认为是一种可持续的CO₂减排和资源化利用途径。该技术利用电能驱动CO₂还原反应,将CO₂转化为有机化合物等有价值产品,实现了CO₂的循环利用,具有重要的环境和经济价值。本文首先介绍了现阶段三种CO₂RR电解池的结构和不同特点,接着探讨了CO₂RR过程反应机理,并从催化剂和电解质方面分析了CO₂RR的主要影响因素,最后介绍了一种新的替代传统的基于胺的CO₂捕集,直接还原CO₂饱和胺溶液制取产物的新技术。

2 CO₂RR 电解池类型

电解池通常由两个电极(阳极和阴极)、电解质溶液、电源和连接电极的导线组成。电解质在电源的作用下进行电离,从而产生正负离子。阳极和阴极在电解质溶液中提供了电子转移的场所,分别进行氧化和还原反应。醇胺溶液充当催化剂和载体,促进CO₂的

还原反应,电子将CO₂还原为CO, CH₄, HCOOH, CH₃OH或其他碳氢化合物, H₂O被氧化为O₂ [2]。目前,反应容器主要可分为H型电池、流通池和固体氧化物电解池。

2.1 H型电解池

H型电解池是一种常见的电解池结构,其外形形状类似拉丁字母“H”,因此得名,实验装置如图1所示。它通常用于电化学实验和工业生产中。2001年,LEE等首次建立了电催化CO₂还原反应(CO₂RR)的完整电解H型电池(H-cell)。铜电极用作工作电极,并与饱和甘汞电极(参比电极)一起位于阴极室中。碳棒(对电极)放置在阳极室中,离子交换膜用作阴极室和阳极室之间的隔膜。两个腔室中的电解质均为KHCO₃溶液。该H型电解池能更直观地测试催化剂的本征活性。此外,由于其易于组装,操作简单,成本低,它是适合于快速评价和筛选的电催化剂[3]。迄今为止,H型电池仍然是用于CO₂RR的实验室规模的反应器中使用最多的一种[4]。KENDRA等采用由聚碳酸酯制成并装配有聚四氟乙烯涂覆的硅-氧形环的定制电化学电池进行CO₂电解实验,在膜的每一侧上的电解质上方留有约3 mL的气体顶部空间,电解期间通过质量流量控制器以20 sccm调节的CO₂流过电解池,以确保足够的CO₂输送到表面,同时防止气泡撞击表面的干扰。通过气相色谱(GC)和核磁共振(NMR)光谱法结合两种不同形式的产物分析测出了16种二氧化碳减排产物,其中5种产物为首次报告[5]。经典的H型电解池虽然可以快速筛选高效催化剂,但低电流密度和有限的CO₂传质过程本质上阻碍了其工业应用。



图 1 H 型电解池装置实物图[6]

Figure 1 Physical diagram of H-type electrolytic cell device

2.2 流通池

基于电解质流动系统的电解池（流动池）由于更高的电流密度、改善的局部 CO₂ 浓度和更好的传质效率而在工业设备中显示出巨大的潜力（图 2）。流通池的设计和优化对于进一步加速电催化 CO₂RR 的产业化具有重要意义。流动池的主要结构由五部分组成：进气支撑板、流场板、阴极/阳极 GDE、离子交换膜和电

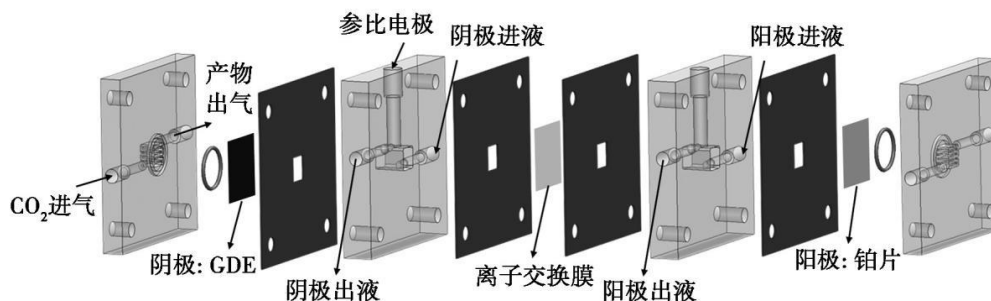


图 2 流动池构造图[8]

Figure 2 Structure diagram of flow pool

2.3 固体氧化物电解池（SOEC）

除了上述流动电池之外，在高温（高于 873K）下用于 CO₂RR 的固体氧化物电解池（SOEC）在近期研究中引起了更多的关注（图 3），SOEC 是将 CO₂ 和 H₂O 共电解成合成气的有前途的装置。高温固体氧化物电解池包括阴极（燃料电极）、阳极（氧电极）和密集电解质。SOEC 的电解工作原理很简单，燃料极和氧电极分别连接直流电源的负极和正极，通过电解反应将电能转化为化学能[16, 17]。MOMMA 等通过实验证明 Ni-YSZ 电极具有良好的电化学性能和高稳定性，可

解质[7, 8]。2010 年，WHIPPLE 等首次提出了用于 CO₂RR 的微流体液相流动池[9]。PARK 等在 2018 年使用了一种称为膜电极组件（MEA）的气相流动池，用于高效的电催化 CO₂RR。与液相流动电池不同，MEA 电池不需要阴极电解质[10]。BURDYN 等建立了液相流动池中的扩散模型。CO₂ 的扩散距离约为 50 nm，比 H 电池中的扩散距离（50 μm）大大缩短，从而有效地解决了 CO₂ 溶解度低和传质受限的问题，为实现高反应电流密度提供了可能[11-13]。MA 等在微流体流动池中合成了用于 CO₂RR 的 Cu 纳米颗粒。结果表明，Cu 颗粒可以在超低过电位（<0.7V）和高电流密度（200 mA cm⁻²）下 C₂₊ 的法拉第效率高达 46%。催化性能的提高主要归因于微流控池中气体扩散电极的应用，有效地提高了界面 CO₂ 浓度[14]。虽然液相流动电池系统表现出有效的 CO₂RR 性能，但阴极电解质将在长时间的操作期间渗透 GDE 的背面。此外，碱性电解液中 CO₂ 和 OH⁻ 之间的平衡反应引起表面盐沉淀问题，造成电极孔堵塞，严重降低体系的选择性和稳定性。进一步改进和优化 GDE 以防止液泛和盐沉淀问题是当前液相流动池发展的优先事项[15]。

用于 SOEC 中 CO₂ 的电解[18]。Ni-GDC 和 Ni-Ru-GDC 具有比 Ni-YSZ 更高的电化学性能，这是由于 GDC 优异的离子导电性和 Ru 显著的抑制积碳的能力[19, 20]。在阴极材料的选择方面，PARK 等将具有 RP-PSMF 阴极的 SOEC 在电流循环操作下进行电解，结果表现出 100 小时稳定的电解性能。这些结果表明，具有溶出的 Fe 纳米粒子的 RP-PSMF 是用于高温直接 CO₂ 电解池的非常有前途的阴极[21]。LI 等使用一种用于 CO₂ 直接电解的钙钛矿结构 Sr_{1.9}Fe_{1.5}Mo_{0.4}Ni_{0.1}O_{6-δ} 陶瓷 SOEC 阴极材料[22]，在 800 °C H₂ 气氛中退火，从 Sr_{1.9}Fe_{1.5}Mo_{0.4}Ni_{0.1}O_{6-δ} 钙钛矿晶格中析出了均匀分散的 NiFe 合金纳米颗粒。析出的 NiFe 纳米颗粒显著增强了

CO₂与阴极的化学吸附和表面反应动力学。然而，除了阴极材料的选择受限，CO₂在SOEC中形成的产物的种类是有限的，其中CO是主要产物且受高温限制。另外，目前用于CO₂转换和利用的SOEC技术还不够成熟，CO₂的转化率还有待提高，不足以满足实际实施和商业化的要求。因此，提高材料的催化还原性能是目前SOEC研究中面临的最大挑战[23]。

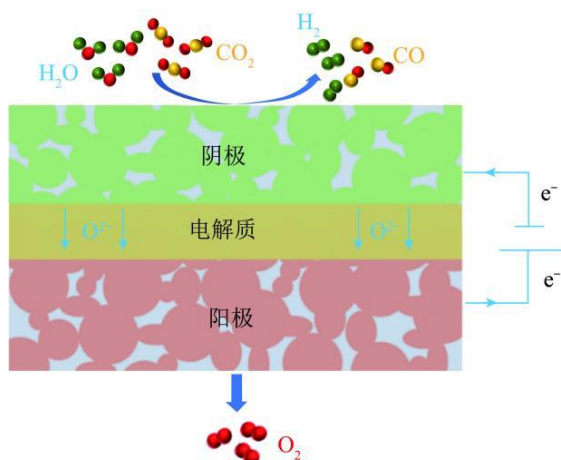


图3 固体电解质原理图[17]

Figure 3 Schematic diagram of solid electrolytic cell

3 CO₂RR 影响因素

3.1 催化剂

催化剂表面的活性位点能够吸附和激活CO₂分子，促使其发生电化学还原反应，合适的活性位点可以降低CO₂的还原能垒，提高反应速率。ZHAO等开发了一种方法的朗缪尔吸附模型衍生的电位依赖动力学（LPD-K）探测的电位依赖动力学的CO₂RR的单原子电催化剂，研究结果揭示了不同配位环境的单Ni原子催化剂的催化活性的结构影响，为CO₂RR催化剂在原子尺度上活性位点和催化条件的筛选提供了参考[24]。但单Ni原子催化剂的活性受到其结构稳定性的限制，容易发生聚集和失活现象，导致活性不稳定。石墨烯及其衍生物因具有比表面积大、导电性优异、稳定性好、结构和表面性质易于调节等优点，被认为是开发新型CO₂RR电催化剂的理想材料。但石墨烯表面的活性位点相对较少，限制了其在某些电化学反应中的催化活性。而纳米材料具有大量的活性位点，有利于反应物的吸附和催化反应的进行。其结构和成分也可以通过合成方法进行调控，但稳定性不如石墨烯。表1为近年来部分研究人员对两种材料的研究结果。

表1 CO₂RR 催化剂参数

Table 1 CO₂RR Catalyst parameters

催化剂	电流密度 (vs. RHE)	主要产物及法拉第效率 (vs. RHE)	参考
Ag ₂ /石墨烯	11.87 mA cm ⁻² (-0.7V)	CO 93.4% (-0.7V)	LI [25]
Bi/Gr	28.1 mA cm ⁻² (-1.17V)	甲酸盐 92.1% (-0.97V)	WU [26]
Ni@N-C/rGO	23 mA cm ⁻² (-0.97V)	CO 90% (-0.97V)	ZHAO [27]
SnO ₂ /NH ₂ -GQD	16.2 mA cm ⁻² (-1.3V)	甲酸盐 92.9% (-1.3V)	WANG [28]
A-Fe@NG-Li ₁ K ₃	97 mA cm ⁻² (-0.45V)	CO 95% (-0.45V)	LIU [29]
ZnO-UR		CO 98% (-0.95V)	WANG [30]
M-N-C	100 mA cm ⁻² (-0.64V)	CO 98% (-0.64V)	GANG [31]
Cu-Oleylamine	186 mA cm ⁻² (-1.0V) 245 mA cm ⁻² (-1.0V)	C ₂ H ₄ 54% (-1.0V) C ₂₊ 79% (-1.0V)	LIU [32]
PdCu 合金纳米片	521 mA cm ⁻² (-0.88V)	CO 96% (-0.88V)	WANG [33]
Bi ₁₉ Br ₃ S ₂₇ 纳米棒	150 mA cm ⁻² (-1.2V)	甲酸盐 90% (-1.2V)	MA [34]

3.2 电解质

CO₂RR 电解槽的应用受低能量和法拉第效率的阻碍，伴随着电化学反应的进行，引起的析氢反应(HER)会降低选择性，而通过溶液酸碱反应将CO₂转化为碳酸氢盐会引起额外的浓度过电势。在水介质中的CO₂RR过程中，局部pH值碱性大于主体pH值碱性，导致均相反应额外消耗CO₂，所以，对电解质pH酸碱

性的研究已成为调节能量和法拉第效率的重要因素[35]。

由于金属阳离子可以稳定和活化吸附在催化剂表面的CO₂中间体，所以在电解质中没有金属阳离子，CO₂在Au、Ag和Cu电极上不会发生CO₂RR[36]。然而，大多数基于近中性或碱性水性电解质存在电池能量效率低、碳效率低和稳定性差的问题[37, 38]。因为碳酸盐和碳酸氢盐离子不会在酸中形成，所以在酸性电解质中CO₂

电解可以避免碳酸盐的形成[39-42]。然而,在酸性条件下 HER 会抑制 CO₂ 选择性。BONDUE 等证明, Au 电极处附近的局部碱性可以中和 H⁺,并在弱酸性条件下 (pH 3-4) 抑制 Au 电极上的 HER [43]。由于在催化剂表面引入酸性/碱性官能团有助于降低 CO₂RR 过电位和调整 Cu 基催化剂的选择性,所以 MICHELE 等研究证明了两性磷酸钙添加剂羟基磷灰石 (HAP, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) 通过将 CO₂RR 选择性转向液体含氧产物,促进了甲酸盐的生产,使其产率高于 CO,从而改变了 Cu 基催化剂的产物分布[44]。KIM 等在酸性条件下 (pH 2),选择高性能碳纳米管负载 Ni 单原子催化剂 (Ni-SAC-CNTs) 作为催化剂,CO 的法拉第效率高达 93%,并确定了酸性电解质优于碱性电解质的条件[45]。但 CO₂ 电解对于电解槽

的膜电极组件与离子交换膜等方面还有待更进一步的研究,从而早日实现高效和经济的 CO₂RR。

4 CO₂RR 中使用醇胺电解质新技术

传统的 CO₂ 用于 CO₂RR 需要经过吸收解吸两个阶段,而解吸过程存在着耗能高的问题 (图 4a)。为了突破此限制,近年来研究者们开始将目光转向直接电解 CO₂ 醇胺溶液的新方向。电解 CO₂ 醇胺溶液是将吸收 CO₂ 后的醇胺饱和溶液直接进行电解 (图 4b),从而就解决了 CO₂ 解吸过程中存在的耗能高的问题,为 CO₂RR 技术的进一步发展开辟了新的可能性。

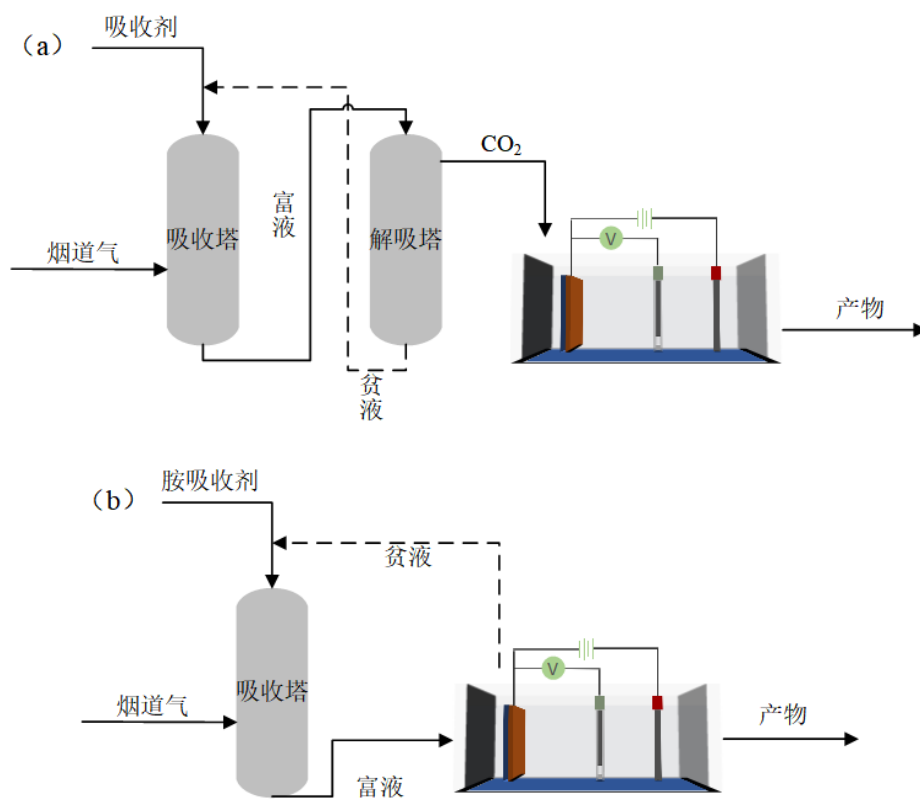


图 4 传统 CO₂RR 示意图 (a)和直接电解饱和 CO₂ 胺溶液示意图 (b)

Figure 4 Traditional CO₂RR schematic diagram (a) and direct electrolysis of saturated CO₂ amine solution schematic diagram (b)

CHOI 等在 MEA 电解槽中研究了 Cu 催化剂-膜界面之间传质影响,并根据实验结果建立了 CFD 模型,CFD 模拟显示,阴极动力学过电位的影响是由离子和反应物的流体动力学引起的,这些流体动力学存在于催化剂表面的几微米范围内。因此,通过将催化剂厚度调整在 1-10 mm 的范围内,MEA 电解槽中的 C₂₊法

拉第效率达 67.3%[46]。而选择合适的催化剂对 CO₂ 在醇胺溶液中的还原反应进行催化是提高法拉第效率的重要途径。催化剂的设计应考虑到其对 CO₂ 的吸附能力、催化活性以及反应产物的选择性等因素,以实现高效的 CO₂ 转化。SHAHLA 等发现在低共熔溶剂 (DES) 中可以提高 CO₂ 溶解度,选取乙醇作为电解溶液发现

电解 CO_2 转换为 CO 的法拉第效率高达 81.8%，并使用分子动力学模拟 (MD) 进行理论研究证明了 Au 工作电极在乙醇中催化效果更好 [47]。SERGEY 等在 298-323 K 温度范围内通过分子模拟 (MS) 对筛选出的四种典型的醇胺分子 (单乙醇胺 (MEA)、3-氨基丙醇 (MPA)、2-甲氨基乙醇 (MMEA) 和 4-二乙氨基-2-丁醇 (DEAB)) 在 CO_2 存在的条件下从结构和动力学方面进行了研究。结果表明在水溶液中，伯胺和仲胺显示与溶剂水分子的优先相互作用，而与 CO_2 的优先相互作用较少。在水溶液中， CO_2 扩散快，停留时间短。而 DEAB 作为一种新型的叔胺吸收剂，显示出良好的结构和动力学特征 [48]。但叔胺的反应机理相对复杂，涉及到 CO_2 的电化学还原以及胺分子的活化和转化过程，因而目前对于伯胺和仲胺的研究更为广泛。

4.1 单乙醇胺 (MEA)

MEA 是一种常用的醇胺吸收剂，广泛应用于 CO_2 捕集过程中。MEA 中的胺基团 ($-\text{NH}_2$) 与 CO_2 反应，在这个过程中，MEA 能够有效地捕集 CO_2 ，并形成稳定的胺盐。PICHETWANIT 等研究证明将有效的表面活性剂与胺溶液混合会降低胺的表面张力，MEA 溶液的表面张力随表面活性剂浓度的增加而减小，且 MEA 溶液中表面活性剂的浓度保持在 1CMC 以下，此时 MEA 吸收 CO_2 效果最好，也更有利于进行电解 [49]。

LEE 等使用 30% MEA 在 50mA cm^{-2} 的应用电流密度下通过引入 K^+ 将 CO_2 转化为 CO ，转换公式见 2-1，其法拉第效率高达 72%，胺- CO_2 电解质的循环性能也得到了证明 [50]。CHEN 等报道了在 MEA 水溶液中的 CO_2 电解，其中，作者提出氨基甲酸盐 (MEACOO^-) 和乙醇胺 (MEAH^+) 离子作为支持电解质，但碳源是溶解的 CO_2 ，在电解中加入 0.1% (w/w) 的表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)，并且使用珊瑚状结构的铟电极，产生 CO 和 HCOO^- 的法拉第效率分别为 22.8% 和 54.5%，相比之下，多孔铅电极的效率为 2.9% 和 60.8%，多孔银电极的效率为 38.2% 和 2.4% [51]。然而，尽管 CO_2 饱和的 30wt% MEA 表现出用作 CO_2 电催化还原的反应介质的许多有吸引力的特征，即高 CO_2 含量和高电导率，但大规模工业应用的前景可能受限。因为似乎只有浓度约为 0.03M 的游离 CO_2 分子，而不是主要的含 CO_2 物质 [MEACOO^-] 可以被直接还原，这意味着大多数 CO_2 未使用。所以接下来可寻找合适的电催化剂来直接还原 MEA- CO_2 络合物。

4.2 2-氨基-2-甲基-1-丙醇 (AMP)

AMP 是一种氨基醇类化合物，具有氨基 (NH_2) 和甲基 (CH_3) 基团，这使得它具有较高的 CO_2 吸收速率和吸收量，可以有效地从气相中吸收二氧化碳。相对于一些其他吸收剂，AMP 在吸收 CO_2 时需要较低的能量，这有助于降低吸收过程的能耗成本。AMP 作为一种碱性物质，在电解过程中，碱性环境有助于促进反应的进行，它能够中和二氧化碳带来的酸性并减少不必要的副反应。PÉREZ-GALLEN 等使用 1M AMP 在 PC 中的混合物作为 CO_2 捕集介质，然后作为电解质时， CO_2 转化为甲酸盐，法拉第效率约为 100%。并发现反应速率的增加与高温下 CO_2 的大量释放有关，75 °C 时的 CO_2 释放量是 15 °C 时的 8 倍。然而，较高浓度的 AMP 导致甲酸盐反应速率和效率降低，这可能是由于电解质黏度较高导致的传质限制所致，所以选择适当的电解质成分对于选择性形成所需产物至关重要 [52]。

5 总结与展望

本文首先介绍了三种常见的 CO_2 RR 电解池类型：H 型电解池、流通池和固体氧化物电解池 (SOEC)，并对它们的结构和特点进行了详细描述。接着分析了 CO_2 RR 过程中的主要影响因素，包括催化剂和电解质，并举例说明了不同催化剂的性能参数和反应产物。最后，文章介绍了一种新型的 CO_2 RR 技术，即直接电解 CO_2 醇胺溶液，醇胺吸收剂是一种成熟、广泛应用的 CO_2 捕集技术，可以有效地吸收 CO_2 。传统的工艺在经过吸收过程之后对饱和醇胺溶液进行解吸释放 CO_2 ，这一过程需要消耗大量能量。而对于直接电解 CO_2 醇胺溶液的技术，将吸收过后的饱和醇胺溶液直接进行电解，解决了传统 CO_2 捕集过程中高能耗的问题。 CO_2 RR 与传统系统相比，集成工艺更具有经济优势， CO_2 RR 通过将 CO_2 这一廉价、丰富的废气资源转化为有用的化学品和燃料，实现了对碳资源的有效利用和循环利用，有助于减少对化石燃料的依赖，同时减少 CO_2 排放。随着对可持续能源和碳减排的需求不断增加， CO_2 RR 技术具有进一步降低总资本和运营成本的潜力，未来如果要进行更大规模的应用与研究，关键是开发节能的集成 CO_2 电还原，将吸收的 CO_2 转化为有价值的产品。同时，需要对电解电位、电解电流密度、电解液组成等工艺条件进行优化设计，以提高 CO_2 RR 的效率和产物选择性。在这个电化学还原 CO_2 醇胺溶液

方向的研究中, 首先是寻找合适的醇胺溶液, 优化其组成和性质, 以提高 CO₂ 的吸收和电解转化效率。此外, 还可以加强对新型 CO₂RR 技术的实验验证和工程应用研究, 推动其在工业领域的应用和推广, 为实现碳中和目标做出更大的贡献。

参考文献

- [1] MORA C, SPIRANDELLI D, FRANKLIN E C, et al. Broad threat to humanity from cumulative climate hazards intensified by greenhouse gas emissions [J]. *Nature Climate Change*, 2018, 8(12): 1062-1071.
- [2] WU J H, HUANG Y, YE W, et al. CO₂ Reduction: From the electrochemical to photochemical approach [J]. *Advanced Science*, 2017, 4(11): 1700194.
- [3] LEE J Y, TAK Y S. Electrocatalytic activity of Cu electrode in electroreduction of CO₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(19): 3015-3022.
- [4] LIANG S Y, ALTAF N, HUANG L, et al. Electrolytic cell design for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 35: 90-105.
- [5] KUHL K P, CAVE E R, ABRAM D N, et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5, 7050-7059.
- [6] 张瑞, 吕伟欣, 雷立旭. H 型电解池中 CO₂ 电化学还原的阳极电解液问题 [J]. *电化学*, 2017, 23(1): 72-79.
- [7] ZHANG R, LV W X, LEI L X. Problems of anodic electrolyte for electrochemical reduction of CO₂ in H-type electrolytic cell [J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017, 23(1): 72-79.
- [8] JIA Y F, LI F, FAN K, et al. Cu-based bimetallic electrocatalysts for CO₂ reduction [J]. *Advanced Powder Materials*, 2022, 1(1): 100012.
- [9] 何川, 朱英明, 薛雨, 等. 纳米泡沫银用于流动池电催化还原 CO₂ [J]. *化学试剂*, 2023, 45(8): 25-31.
- [10] HE C, ZHU Y M, XUE Y, et al. Silver nanofoam for flow cell electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Chemical Reagents*, 2023, 45(8): 25-31.
- [11] WHIPPLE D T, FINKE E C, KENIS P J A. Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: the effect of pH [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(9): B109.
- [12] LEE W H, KIM Y E, YOUN M H, et al. Catholyte - free electrocatalytic CO₂ reduction to formate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(23): 6883-6887.
- [13] BURDYN T, SMITH W A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1442-1453.
- [14] WEEKES D M, SALVATORE D A, REYES A, et al. Electrolytic CO₂ reduction in a flow cell [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(4): 910-918.
- [15] WAKERLEY D, LAMAISSON S, WICKS J, et al. Gas diffusion electrodes, reactor designs and key metrics of low-temperature CO₂ electrolyzers [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(2): 130-143.
- [16] MA S, SADAKIYO M, LUO R, et al. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 219-228.
- [17] CHEN Q, WANG X Q, ZHOU Y J, et al. Electrocatalytic CO₂ reduction to C₂₊ products in flow cells [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(5): 2303902.
- [18] ZHENG Y, WANG J C, YU B, et al. A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(5): 1427-1463.
- [19] 王傲雪, 郭琳, 郑金玉, 等. 固体氧化物电解池材料发展现状与展望 [J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(3): 62-77.
- [20] WANG A X, GUO L, ZHENG J Y, et al. Solid oxide electrolytic cell materials development status and prospects [J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(3): 62-77.
- [21] MOMMA A, KATO T, KAGA Y, et al. Polarization behavior of high temperature solid oxide electrolysis cells (SOEC) [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1997, 105(1221): 369-373.
- [22] SINGH V, MUROYAMA H, MATSUI T, et al. Feasibility of alternative electrode materials for high temperature CO₂ reduction on solid oxide electrolysis cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 642-648.
- [23] KIM-LOHSOONTORN P, BAE J Y. Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(17): 7161-7168.
- [24] PARK K, LEE T H, WANG W H, et al. High-performance ruddlesden-popper perovskite oxide with in situ exsolved nanoparticles for direct CO₂ electrolysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(39): 21354-21364.

- [25] LI Y H, HU B B, XIA C R, et al. A novel fuel electrode enabling direct CO₂ electrolysis with excellent and stable cell performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(39): 20833-20842.
- [26] 刘红. Sr₂MoFeO_{6-δ} 基用于 CO₂ 电解固体氧化物电解池电极材料的研究 [D]. 山西大学, 2023.
- [27] LIU H. Sr₂MoFeO_{6-δ} based electrode materials for CO₂ electrolytic solid oxide cell electrolysis [D]. Shanxi university, 2023.
- [28] ZHAO H Y, CAO H, ZHANG Z S, et al. Modeling the potential-dependent kinetics of CO₂ electroreduction on single-nickel atom catalysts with explicit solvation [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(18): 11380-11390.
- [29] LI Y F, CHEN C, CAO R, et al. Dual-atom Ag₂/graphene catalyst for efficient electroreduction of CO₂ to CO [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118747.
- [30] WU D, CHEN W Y, WANG X W, et al. Metal-support interaction enhanced electrochemical reduction of CO₂ to formate between graphene and Bi nanoparticles [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 37: 353-359.
- [31] ZHAO Y Z, MIAO Z C, WANG F Y, et al. N-doped carbon-encapsulated nickel on reduced graphene oxide materials for efficient CO₂ electroreduction to syngas with potential-independent H₂/CO ratios [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105515.
- [32] WANG Z Y, TIAN W S, ZHAN J Y, et al. Tunable electronic properties of graphene quantum dots guide the CO₂-to-formate conversion efficiency on SnO₂ nanosheet [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(12): 4940-4946.
- [33] LIU W P, WANG K, GONG L, et al. Edge-located Fe-N₄ sites on porous graphene-like nanosheets for boosting CO₂ electroreduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134269.
- [34] WANG H T, XIAO Y Y, QI Y, et al. Fabrication of ZnO nanosheets self-assembled by nanoparticles for accelerated electrocatalytic reduction of CO₂ to CO [J]. *Fuel*, 2023, 333: 126431.
- [35] GANG Y, PELLESIER J, DU Z C, et al. Facile and scalable synthesis of metal- and nitrogen-doped carbon nanotubes for efficient electrochemical CO₂ reduction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11: 7231-7243.
- [36] LIU X Y, LI J Z, XUE Y, et al. Electrochemical CO₂ reduction to C₂₊ products with Cu-oleylamine based nanoparticles synthesized by simple thermal treatment [J]. *Fuel*, 2023, 348: 128498.
- [37] WANG J G, ZHANG G Y, LIU H, et al. High-performance electrocatalytic reduction of CO₂ to CO by ultrathin PdCu alloy nanosheets [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124186.
- [38] MA X, WANG Q, WANG M, et al. Bi₁₉Br₃S₂₇ nanorods for formate production from CO₂ electroreduction with high efficiency and selectivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145711.
- [39] MARCANDALLI G, MONTEIRO M C O, GOYAL A, et al. Electrolyte effects on CO₂ electrochemical reduction to CO [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(14): 1900-1911.
- [40] MONTEIRO M C O, DATTILA F, HAGEDOORN B, et al. Absence of CO₂ electroreduction on copper, gold and silver electrodes without metal cations in solution [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(8): 654-662.
- [41] CHEN Z P, ZHANG D D, ZHANG H N, et al. Nitrogen-doped carbon nanofibers confined bismuth oxide nanocrystals boost high single-pass CO₂-to-formate conversion in large area membrane electrode assembly electrolyzers [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 620: 156867.
- [42] TAN Y C, LEE K B, SONG H, et al. Modulating local CO₂ concentration as a general strategy for enhancing C-C coupling in CO₂ electroreduction [J]. *Joule*, 2020, 4(5): 1104-1120.
- [43] GU J, LIU S, NI W Y, et al. Modulating electric field distribution by alkali cations for CO₂ electroreduction in strongly acidic medium [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(4): 268-276.
- [44] JENG E, JIAO F. Investigation of CO₂ single-pass conversion in a flow electrolyzer [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(9): 1768-1775.
- [45] HUANG J E, LI F W, OZDEN A, et al. CO₂ electrolysis to multicarbon products in strong acid [J]. *Science*, 2021, 372(6546): 1074-1078.
- [46] LI J N, KORNIENKO N. Electrocatalytic carbon dioxide reduction in acid [J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(1): 29-38.
- [47] BONDUE C J, GRAF M, GOYAL A, et al. Suppression of hydrogen evolution in acidic electrolytes by electrochemical CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(1): 279-285.
- [48] FERRI M, DELAFONTAINE L, GUO S Y, et al. Steering Cu-based CO₂RR electrocatalysts' selectivity: effect of hydroxyapatite acid/base moieties in promoting formate production [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(7): 2304-2310.

- [49] KIM J H, HA T H, KIM J Y, et al. Design principles for selective and economical CO₂ electrolysis in acids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 339: 123160.
- [50] CHOI W, CHOI Y J, CHOI E S, et al. Microenvironments of Cu catalysts in zero-gap membrane electrode assembly for efficient CO₂ electrolysis to C₂₊ products [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(19): 10363-10372.
- [51] IMTEYAZ S, SURESH C M, KAUSAR T, et al. Carbon dioxide capture and its electrochemical reduction study in deep eutectic solvent (DES) via experimental and molecular simulation approaches [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 68: 102349.
- [52] MELNIKOV S M, STEIN M. Solvation and dynamics of CO₂ in aqueous alkanolamine solutions [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1): 1028-1037.
- [53] PICHETWANIT P, KUNGSANANT S, SUPAP T. Effects of surfactant type and structure on properties of amines for carbon dioxide capture [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 622: 126602.
- [54] LEE G H, LI Y G C, KIM J, et al. Electrochemical upgrade of CO₂ from amine capture solution [J]. *Nature Energy*, 2021, 6(1): 46-53.
- [55] CHEN L, LI F W, ZHANG Y, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide in a monoethanolamine capture medium [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(20): 4109-4118.
- [56] PÉREZ-GALLENT E, VANKANI C, SÁNCHEZ-MARTÍNEZ C, et al. Integrating CO₂ capture with electrochemical conversion using amine-based capture solvents as electrolytes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(11): 4269-4278.