

限碳背景下燃煤电厂对策分析与电化学 催化还原技术进展

马双忱 武 凯 刘 畅 别 璇 王 智 王雨菲 李嘉雨

(华北电力大学 环境科学与工程系 河北省电厂烟气多污染物控制重点实验室 河北 保定 071003)

摘 要: 分析了目前 CO₂ 减排的压力和趋势,以电化学催化还原为技术核心,结合燃煤排放特点,对电化学体系进行了优选,提出限碳背景下燃煤电厂的减排策略。在缓解日益严峻的 CO₂ 减排和温室效应问题的同时,将大体量废弃的 CO₂ 转化为具有利用价值的产品是碳捕集与利用的必由之路。对 CO₂ 电化学催化还原技术的过程原理进行简要阐述,围绕电极、电解质、CO₂ 溶解性、反应器形式进行讨论,结合电化学催化还原技术特点和燃煤电厂结构特征,对大体量、低浓度 CO₂ 电化学催化还原条件进行筛选,确定了以 Cu 基气体扩散电极-离子液体-连续式反应器为核心的基本电化学体系,进而提出燃煤电厂烟气中 CO₂ 电化学催化还原对策,但在向实际应用转化过程中该技术仍面临非理想气源中杂质的影响、还原电流密度低引发的产物生成速率慢、电极寿命短、产物多样性伴随的分离及提纯难度大等障碍,为面向应用的技术发展指明了研究方向。

关键词: 碳减排; CO₂; 电化学催化还原; 燃煤电厂; 尾气; 资源化

中图分类号: TQ53; TK114

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)02-0139-11

Countermeasure analysis and progress in electrochemical catalytic reduction technology of coal-fired power plants under carbon-limiting background

MA Shuangchen, WU Kai, LIU Chang, BIE Xuan, WANG Zhi, WANG Yufei, LI Jiayu

(Hebei Key Lab of Power Plant Flue Gas Multi-Pollutants Control, Department of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: The current pressure and trend of CO₂ emission reduction were analyzed, and using electrocatalytic reduction as the technical core, combined with characteristics of coal-fired emissions, the selection of the electrochemical system was optimized, and the emission reduction strategies for coal-fired power plants under the background of carbon limitation was put forward. In order to alleviate the increasingly serious problems of CO₂ emission reduction and greenhouse effect, it is the inevitable choice for carbon capture and utilization to transform the large volume of discarded CO₂ into usable products. In this paper, the process principle of CO₂ catalytic reduction technology was briefly clarified, and the electrode, electrolyte, solubility of CO₂ and reactor form were discussed. Combined with the characteristics of electrochemical catalytic reduction technology and the structural characteristics of coal-fired power plants, the electrochemical catalytic reduction conditions of large volume and low concentration CO₂ were filtered, the basic electrochemical system with Cu based gas diffusion electrode-ionic liquid-continuous reactor as the core was determined. Furthermore, the countermeasures for the electrochemical catalytic reduction of CO₂ in the flue gas of coal-fired power plants were proposed. However, in the process of transforming the technology into practical application, the technology still faces obstacles, such as the influence of impurities in non-ideal gas source, slow product generation rate caused by low reduction current density, short electrode life, and difficult separation and purification associated with product diversity, which points out the research direction for the development of application-oriented technology.

Key words: carbon reduction; CO₂; electrochemical catalytic reduction; coal-fired power plants; exhaust gas; resource

收稿日期: 2020-12-14; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CCUS20121401

作者简介: 马双忱(1968—),男,辽宁大连人,教授,主要从事燃煤电厂烟气脱硫、脱硝技术方面的研究。E-mail: msc1225@163.com

引用格式: 马双忱,武凯,刘畅,等.限碳背景下燃煤电厂对策分析与电化学催化还原技术进展[J].洁净煤技术,2021,27(2): 139-149.

MA Shuangchen, WU Kai, LIU Chang, et al. Countermeasure analysis and progress in electrochemical catalytic reduction technology of coal-fired power plants under carbon-limiting background [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(2): 139-149.



移动阅读

0 引 言

对于人类社会和地球,气候变化是一项紧迫的威胁,且具有潜在的不可逆性。2018 年 10 月,联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)审议了《关于全球升温 1.5 °C 的特别报告》(SR1.5)^[1],报告指出:截至 2017 年,人类活动导致的气候变暖比工业化前的水平高出约 1 °C,若继续以目前的速率升温,全球升温可能会在 2030—2052 年达到 1.5 °C,将增大健康、生计、粮食安全、水供应、安全、经济增长等气候相关风险。根据美国国家航空航天局戈达德太空研究所(NASA GISS)科学家正在进行的一项温度分析^[2-3],与 1951—1980 年的平均温度相比,2019 年全球年平均温度增幅 0.98 °C。

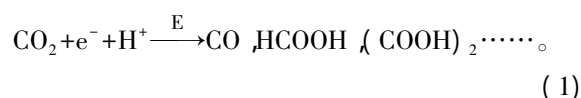
Jouzel 和 Lüthi 等^[4-5]通过分析南极的冰层结构及其成分,证实了温度与 CO₂ 浓度关系密切。据夏威夷莫纳罗亚观测站(Mauna Loa Observatory)的监测结果,2020 年 5 月大气 CO₂ 浓度达 750.77 mg/m³ 的季节性峰值,创造了有监测记录以来 CO₂ 月平均浓度新高。同时大气中 CO₂ 浓度的增速正稳步加快,2000—2010、2010—2020 年的年平均增长分别为 3.60、4.32 mg/m³,大量证据表明,大气中 CO₂ 浓度增速加快是由排放量增加引起^[6]。据《2018 年国民经济和社会发展统计公报》^[7]数据,2018 年中国能源消费总量为 46.4 亿 t 标准煤,其中煤炭消费占比 59.0%,在能源构成中仍处于主体地位。根据全球碳计划组织发布的报告^[8],中国碳排放量在全球碳排放总量的占比由 2016 年的 25% 升至 2017 年的 27%,是全球最大的碳排放国,正面临着严峻的碳减排形势。

采用物理、化学、生物等方式对分离后的 CO₂ 加以利用或封存,以实现 CO₂ 减排的工业过程,是减少 CO₂ 排放、控制温室效应、实现化石能源清洁利用的重要手段。电化学催化还原(Electrochemical catalytic reduction, ECR)由于具有产物的选择性可控、反应条件温和、反应器形式紧凑等优势逐渐受到国内外研究人员的关注,且用于驱动反应的电能可由太阳能、风能、潮汐能等非稳定能源提供,为弃风、弃光、弃水等低品位电能的利用提供了途径。

本文对 CO₂ 电化学催化还原技术的过程原理进行了阐述,围绕电极、电解质、CO₂ 溶解性、反应器形式进行了讨论,通过对比分析不同体系的特点,提出燃煤电厂烟气中 CO₂ 电化学催化还原对策,并指出在向实际应用转化过程中该技术面临的障碍和研究趋势。

1 CO₂ 电化学催化还原

自 20 世纪 80 年代,电化学催化还原 CO₂ 逐渐成为国内外科界的研究热点。CO₂ 电化学催化还原是通过外加电压、电流提供电子,在不同的催化剂、电极、电解液以及电解电势等条件下,将 CO₂ 转化为 CO、甲酸、甲醇、草酸和甲烷等产物,基本化学反应式为



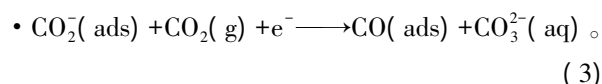
CO₂ 电化学催化还原流程通常分为:① CO₂ 分子吸附到催化剂表面;② 催化剂催化转化、电子转移和质子迁移;③ 目标产物从催化剂表面脱附并扩散到电解质中。随着 CO₂ 在不同电极上的还原过程得到广泛研究,学者们普遍认可的 CO₂ 电化学催化还原过程^[9-13]为

1) 电极对 CO₂(g) 的吸附和活化

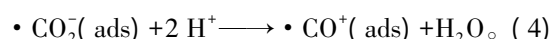


2) 电极上 $\cdot \text{CO}_2^-(\text{ads})$ 的主要还原路径及中间产物

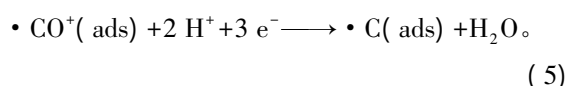
① $\cdot \text{CO}_2^-(\text{ads})$ 与 CO₂(g) 发生歧化反应生成 CO(ads):



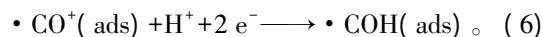
② $\cdot \text{CO}_2^-(\text{ads})$ 脱除一个 O 原子生成 $\cdot \text{CO}^+(\text{ads})$:



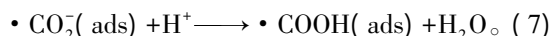
③ $\cdot \text{CO}^+(\text{ads})$ 脱除一个 O 原子生成 $\cdot \text{C}(\text{ads})$:



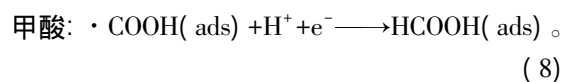
④ $\cdot \text{CO}^+(\text{ads})$ 加 H⁺ 生成 $\cdot \text{COH}(\text{ads})$:



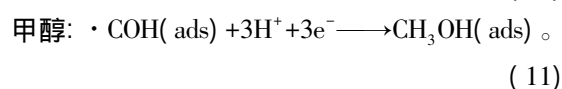
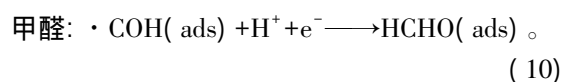
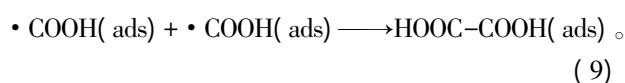
⑤ $\cdot \text{CO}_2^-(\text{ads})$ 加 H⁺ 生成 $\cdot \text{COOH}(\text{ads})$:

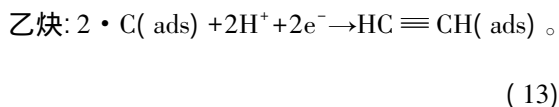
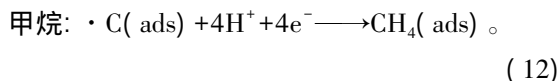


3) 中间产物加 H⁺ 和聚合生成最终产物

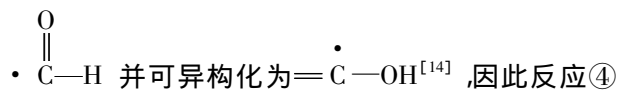


乙二酸:





反应④中 $\cdot \text{CO}^+$ 加 H^+ 生成的 $\cdot \text{COH}$ 结构式为



可生成 $\cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ 和 $= \dot{\text{C}} - \text{OH}$ 两种中间产物, 在后续反应中进一步生成醛和醇。CO₂ 电化学催化还原路径及中间产物如图 1 所示。

在一定的过电位条件下, H^+ 和 $\cdot \text{C}(\text{ads})$ 、 $\cdot \text{COH}$

(ads)、 $\cdot \text{COOH}(\text{ads})$ 等中间产物通过聚合生成链状大分子有机物 C_xH_y 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{CHO}$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{COOH}$ 等, CO₂ 电化学催化还原过程如图 2 所示。

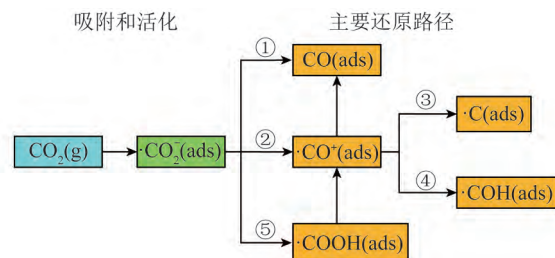


图 1 CO₂ 电化学催化还原路径及中间产物

Fig.1 CO₂ electrochemical catalytic reduction path and intermediate products

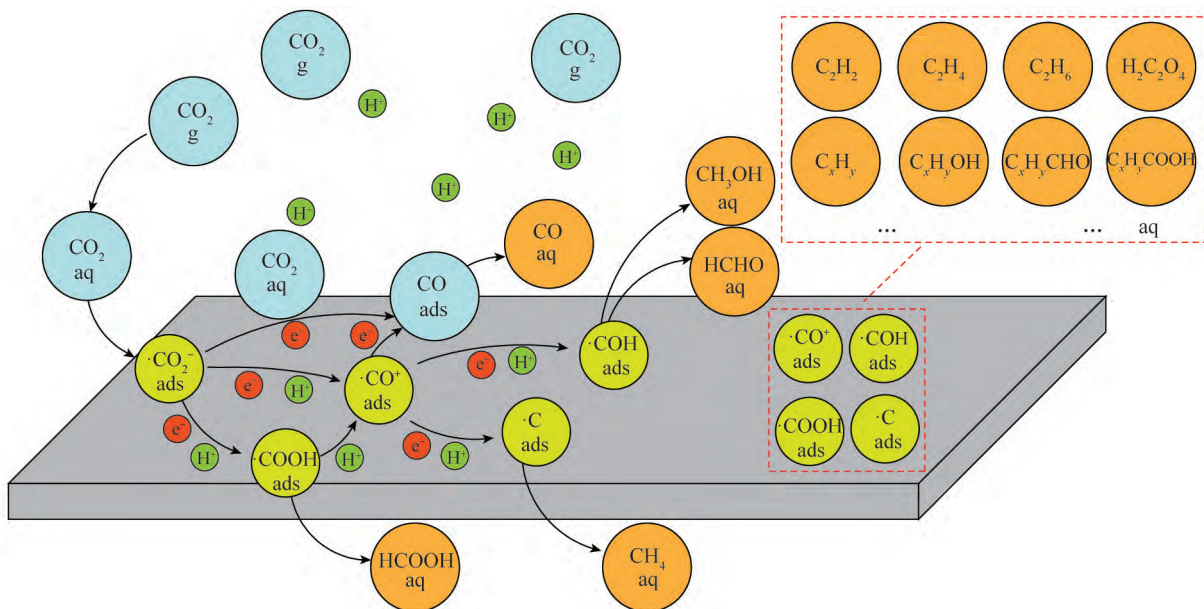


图 2 CO₂ 电化学催化还原过程

Fig.2 CO₂ electrochemical catalytic reduction process

1.1 电催化过程中的电极问题

CO₂ 电化学催化还原过程的最终产物通常为 CO、HCOOH、(COOH)₂ 等小分子物质, 难以生成更具利用价值的长链大分子有机物。最终产物的影响因素复杂, 除了电极材质和电解液组成, 物种在电极上的吸附能力差异也是影响反应路径及最终产物的显著因素。在水溶液中部分金属电极对物种的吸附能力与最终主要产物的关系如图 3 所示。

由图 3 可知, 当阴极 M 对 CO₂ 的吸附能力很弱时(如 Ti、Mo 等), 通常只在阴极生成 H₂, 只有在较高 CO₂ 浓度或压力下, 部分阴极(如 Fe、Co 等)才会通过路径⑤生成 HCOOH; 当中间产物 M-CO 易脱附时(如 Zn、Ag 等), 反应倾向于通过路径①生成 CO; 当中间产物 M-COOH 易脱附时(如 In、Sn 等),

反应倾向于通过路径⑤生成 HCOOH; 当阴极 M 对 CO₂ 具有一定的吸附能力, 且各类中间产物脱附差异不明显时(如 Cu、Ru), 反应倾向于路径①~⑤联合生成种类更多、链式结构更长的 C_xH_y 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{COOH}$ 等大分子。因此强化电极对 CO₂ 及其中间产物的吸附能力是促使生成更具利用价值的长链大分子有机物的有效方法。

由于 Cu 与 Cu 基材料具有产物种类丰富、材料廉价易得等特点, 在电化学催化还原 CO₂ 研究中受到关注。Kendra 等^[15] 试验研究了在 Cu 电极上还原 CO₂, 发现 CH₄、C₂H₄、羧酸、醛、酮等 16 种还原产物。Hansen 等^[16-17] 结合 DFT 计算, 发现 Cu 电极对 -CO 和 -COOH 基团的结合能力处于最均衡的状态, 电极上吸附的中间产物种类丰富, 为还原反应

提供了更多路径,为生成烃类、长链终产物提供了更多可能。

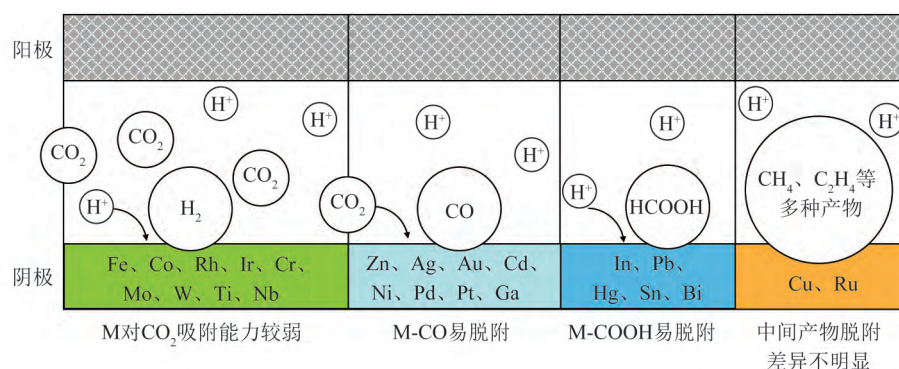


图3 物种在电极上的吸附能力差异与最终主要产物的关系

Fig.3 Relationship between the adsorption strength difference of species on the electrode and the final major products

为了进一步强化以 Cu 基材料为阴极的 CO_2 电化学催化还原特性,对 Cu 基材料进行改性和修饰,其中改进 Cu 基电极的形貌结构、制备 Cu 基合金和 Cu 基复合材料的研究最受关注。

Cu 基电极的形貌结构对产物具有重要影响, Pardal 等^[18]在研究树状、蜂窝状和泡沫状结构的 Cu 电极时发现,树状结构电极上的产物主要为 CO 和 CH_4 ,而蜂窝状和泡沫结构电极上的主要产物为 C_2H_4 、 C_2H_6 。由于不同金属电极的 CO_2 催化还原活性不同,因此通过制备合金的方式,可在改善电化学反应活性的同时,提升电极对产物的选择性。Jia 等^[19]以纳米铜薄膜(Nano copper film, NCF)为基底,通过电化学沉积法制备纳米 Cu-Au 合金电极,并在 KHCO_3 水溶液中表现出较强的催化活性,研究表明在其所制 $\text{Cu}_{63.9}\text{Au}_{36.1}/\text{NCF}$ 合金电极上,甲醇的法拉第效率达 15.9%,约为纯铜电极的 19 倍,同时乙醇的法拉第效率提升 12% 左右, Au 的加入有效促进了产物对醇的选择性。金属电极的功能单一、适用范围较小,因此通过对金属和非金属材料的复合和修饰来显著提升电极性能、丰富电极功能受到重视。Li 等^[20]通过将纳米铜颗粒负载在富含吡啶-N 的石墨烯(pyridinic-N Graphene, p-NG)上制备 p-NG-Cu 复合电极,结果表明,该电极对 CO_2 和质子均具有极强的吸附能力,可有效促进 C-C 键的结合和加氢反应,并表现出对 C_2H_4 产物较高的选择性。目前对 Cu 基材料的研究较为广泛^[21],但缺乏对确定反应路径的切实支撑理论和中间产物的形成机理,电极材料、结构与反应活性、产物选择性间的关系有待进一步揭示。

1.2 电催化过程中的电解质和 CO_2 溶解

电解质为反应提供了环境,其成分组成是影响反应过程的关键因素,主要可分为水、有机溶剂、离子液体 3 类。

水体系的反应优势在于有充足的质子来源,在水溶液中进行 CO_2 还原更经济,但存在析氢反应与 CO_2 还原反应间的竞争问题。通常 CO_2 在有机溶剂中的溶解度比在水中大,且在有机溶剂中缺少以水为主的大量质子来源,可削弱析氢副反应,但有机溶剂的挥发性、致毒性、解吸能耗高、设备腐蚀性大等特点引发了诸多难以解决的问题。离子液体以其极低的挥发性、较宽的液态温度范围、对 CO_2 优良的溶解性、极高的热和化学稳定性、电化学窗口宽等优点^[22-23]引起学者关注。其中,咪唑类离子液体因其物理、化学结构易于调整、黏度低、对 CO_2 的吸收容量大、较好的 CO_2/N_2 、 CO_2/CH_4 分离效果等特点得到广泛研究。

CO_2 作为所消耗的反应物,在电解质中的浓度直接影响反应过程的进行。相比于水和有机溶剂,在离子液体中主要利用其特有的氢键网络结构和阴离子与 CO_2 之间的弱 Lewis 酸碱作用,将 CO_2 固定于离子液体的网络空隙中^[24]。表 1 为 CO_2 在部分溶剂中的亨利系数(25 $^{\circ}\text{C}$)^[25-32]。

在实际应用过程中,高品质的 CO_2 气源难以获得,以燃煤电厂尾气中的 CO_2 为例,其体积占尾气总量的 10%~15%,经估算 25 $^{\circ}\text{C}$ 、101.325 kPa、15% CO_2 下 CO_2 在部分溶剂中的摩尔分率分布如图 4 所示。

在水溶液及有机溶液中,中间产物 CO_2^- 的生成都需要较高过电位,采用离子液体可有效降低过电位。研究表明^[33],离子液体与 CO_2 间存在较强的氢键等作用,导致 CO_2 双键被部分活化,键角和键能发生显著变化,反应初始活化能大幅降低,对降低过电位具有积极作用。Rosen 等^[34]以 $[\text{EMiM}][\text{BF}_4]$ 水溶液为电解质,在纳米 Ag 电极上以极低过电位(0.17 V)得到 CO 产物,法拉第效率达 96%,反应过程中形成的 $[\text{EMiM}]-\text{CO}_2^-$ 复合物中间体是降低 CO_2 还原过电位的关键因素。

表 1 CO₂ 气体在不同溶剂中的亨利系数(25 ℃)
Table 1 Henry coefficient of CO₂ gas in different solvents(25 ℃)

溶剂	溶剂	亨利系数 /MPa						
水	H ₂ O	166.3						
	CH ₃ OH	14.8						
	DMSO	11.5						
	PC	8.4						
	AN	6.9						
	NMP	6.8						
	DMF	5.9						
	THF	4.4						
有机溶剂	阳离子	阴离子						
		[TFA]	[BF ₄]	[PF ₆]	[NO ₃]	[AC]	TCB	[DCA]
	[EMIM]	30.3	21.2	20.5	16.6	10.2	9.6	10.7
	[BMIM]	19.1	13.7	16.2	12.5	7.8	8.7	8.7
	[PMIM]	26.0	17.2	19.5	15.0	8.7	9.3	4.4
	[HMIM]	15.9	12.8	12.5	10.8	7.8	7.5	8.1
	[OMIM]	10.3	8.8	8.6	7.9	6.3	5.9	6.3
	[TMIM]	5.9	6.0	4.7	5.1	5.1	3.9	4.8
离子液体								

注: 引自文献中的数值或经文献数值的推导估算得出; DMSO 为二甲基亚砜; PC 为碳酸丙烯酯; AN 为乙腈; NMP 为 N-甲基吡咯烷酮; DMF 为二甲基甲酰胺; THF 为四氢呋喃 [EMIM] 为 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子; [PMIM] 为 1-丙基-2-3-甲基咪唑阳离子; [BMIM] 为 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子; [HMIM] 为 1-己基-3-甲基咪唑阳离子; [OMIM] 为 1-辛基-3-甲基咪唑阳离子; [TMIM] 为 1-十四烷基-3-甲基咪唑阳离子; [TFA] 为三氟乙酸根 [BF₄] 为四氟硼酸根 [PF₆] 为六氟磷酸根 [NO₃] 为硝酸根 [AC] 为乙酸根; TCB 为四氰合硼酸根 [DCA] 为二氰胺根。

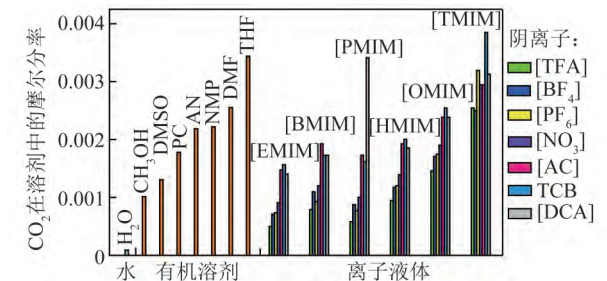


图 4 15% CO₂ 在部分溶剂中的摩尔分率(25 ℃、101.325 kPa)
Fig.4 Molar fraction of CO₂ at 15% volume concentration
in some solvents(25 ℃、101.325 kPa)

离子液体的引入对 CO₂ 电化学催化还原有促进作用,可明显提高体系中 CO₂ 的溶解性^[35],降低还原电位^[36],但在离子液体中 CO₂ 电化学催化还原的电流密度仍较低^[37],距实际应用仍有一定的差距。

1.3 电催化过程中的反应器型式问题

根据反应连续性的不同,反应形式可分为间歇式和连续式^[38-40]。间歇式反应受限于 CO₂ 在电解质体系中扩散和溶解特性,随着反应进行,电解质溶液中 CO₂ 浓度降低导致反应速率下降,典型的间歇式反应器形式如图 5 所示。

为了保证连续电化学反应工作的进行,在连续

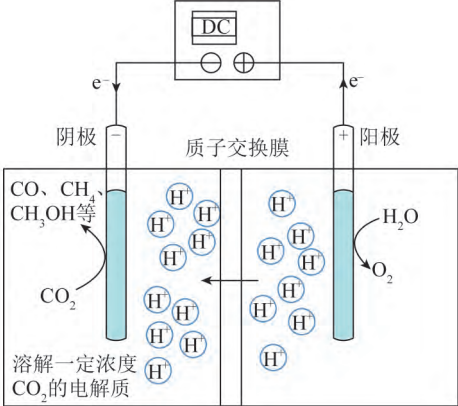


图 5 间歇式反应器
Fig.5 Batch reactor

式反应器上气体扩散电极得到了广泛应用,相比于需将 CO₂ 溶解在电解质中的间歇式反应,直接将 CO₂ 气相输送至阴极,保持入口 CO₂ 浓度处于相对高位,保证 CO₂ 转化效率和体量,在保证阴极上反应物浓度稳定的同时有效减弱了气液传质的影响。典型的连续式反应器形式如图 6 所示。

向阴极持续供应一定浓度的 CO₂,CO₂ 经气流均布板,为气体扩散阴极提供稳定的 CO₂ 氛围,CO₂ 在电极上被还原为产物并随后从电极上脱附下来,部分气态产物(CO、CH₄ 等) 随 CO₂ 气流排出,部分

气、液态产物溶解至电解质中。同时,向阳极持续供应 H_2O 等质子源,为电解液补充所消耗的质子,并产出一定量的 O_2 等副产物。

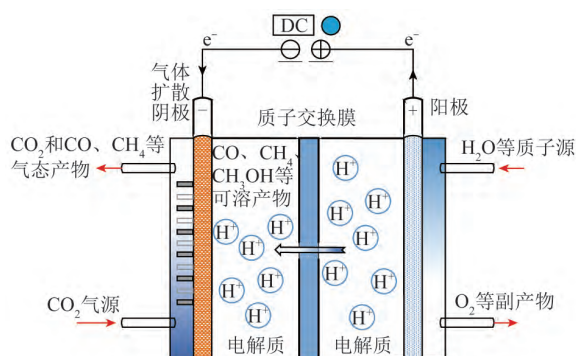


图6 连续式反应器

Fig.6 Continuous reactor

作为影响连续电化学催化还原过程的关键因素,气体扩散电极(Gas diffusion electrode, GDL) 因其优良的孔隙结构和比表面积,极大提升了其上 CO_2 的扩散和传递,同时其微孔效应在内部产生较大压力,从而促进了电化学催化还原反应的发生^[41]。陈国钱等^[42] 基于碳毡制备了负载锡-石墨烯催化层的新型气体扩散电极,在含饱和 CO_2 的 KHCO_3 电解质溶液中将 CO_2 电化学催化还原为甲酸,平均电流密度达 $12.79 \text{ mA}/\text{cm}^2$,甲酸的法拉第效率达 41.55%,与溶解态 CO_2 反应条件相比,采用

气相 CO_2 反应条件电化学催化还原性能更好。Prakash 等^[43] 分别制备了 Sn 粉修饰的气体扩散电极(SnGDL) 和 Sn 粉末涂层的石墨电极(SnG),研究发现相对于 SnG 电极,SnGDL 电极上 CO_2 反应的电流密度增加 5 倍左右。

尽管间歇式反应器无法实现连续的电化学反应,但其具有结构简单、维护方便、运行稳定、干扰因素少等特点,为精确的电化学特性研究提供了便利,被广泛应用于电化学基础研究中。大体量 CO_2 气源在实际应用时,间歇式反应器受容积限制,需选择连续式反应器,但连续式反应器存在对制造工艺要求高、投资和维护成本大、气体扩散电极易污堵等缺点,未来式反应器的劣势有望得到改变。

2 燃煤电厂烟气中 CO_2 电化学催化还原对策

由于燃煤电厂烟气成分复杂,气体中主要包含 N_2 、 O_2 、 CO_2 和少量 SO_2 、 SO_3 、 NO_x 、CH 化合物等有害气体,且夹杂少量石膏、粉尘等固体颗粒,同时携带细小液滴,作为复杂的复合气固液三相体系,对烟气中的 CO_2 进行电化学催化还原具有一定难度。

针对燃煤电厂尾气体量大、成分复杂、 CO_2 含量低(10%~15%)、 CO_2 气源品质低等问题,对不同体系下 CO_2 电化学催化还原特点,及应用于燃煤电厂尾气中 CO_2 还原的可行性进行对比分析(表 2)。

表2 CO_2 电化学催化还原特点及应用于燃煤电厂尾气中 CO_2 还原的可行性对比分析Table 2 Characteristics of CO_2 electrochemical catalytic reduction and feasibility analysis of its application in coal-fired power plants

项目	种类	CO_2 电化学催化还原特点	应用于燃煤电厂尾气中 CO_2 还原的可行性
电解质	水	成本低廉,析氢反应,对 CO_2 吸收性差 ^[25, 41]	成本低廉,但烟气中 CO_2 含量较低,在水体系电解质中溶解性较差,且存在的析氢副反应与 CO_2 还原反应形成竞争,影响电化学反应性能,可行性差
	有机溶剂	相比于水体系, CO_2 的溶解度有数量级上的提升,具有挥发性、致毒性,产物解吸能耗高,设备腐蚀性大 ^[32, 36]	相比于水体系,成本相对较高,对 CO_2 的溶解性较好,但其挥发性、产物解吸能耗高等特点造成诸多难以解决的问题,可行性中
	离子液体	相比于水和有机溶剂体系,反应过电位低、电流密度大,可通过引入不同基团复合多种功能 ^[33-34, 37]	相比于水和有机溶剂体系,成本最高,具有优异的电化学反应特性,并可通过基团调控来实现目标功能,可行性高
电极	Cu 基材料	产物丰富,含多种烃类、羧酸、醇等,选择性较差 ^[11, 17-21]	易形成种类丰富、链式结构更长的 C_xH_y 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{OH}$ 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{COOH}$ 等更具利用价值的长链大分子有机产物,但对产物的选择性较差,可通过制备合金、复合材料等方式提升其电化学性能,可行性高
	非 Cu 基材料	产物单一,主要为 CO 、 HCOOH 等,选择性较好 ^[9-10, 12, 25, 41-42]	产物种类单一,主要为 CO 、 HCOOH 等小分子物质,产物利用价值较低,但对产物的选择性较好,目标产物浓度较高,可行性中
反应器形式	间歇式反应器	结构简单,维护方便,运行稳定,干扰因素少; CO_2 气源体量受反应器容积限制 ^[39]	尾气体量大且 CO_2 浓度低,受反应器容积限制,间歇式反应器难以胜任连续大体量的 CO_2 电化学催化还原工作,可行性差
	连续式反应器	结构较复杂,对工艺要求较高,气体扩散电极易被污染,反应连续,电化学催化还原性能较好 ^[38, 40]	针对大体量、低浓度 CO_2 工况,连续式反应器可保持 CO_2 反应物浓度处于相对高位,保证 CO_2 的转化效率和体量,尾气中夹杂少量石膏、粉尘等固体颗粒,对气体扩散电极不友好,易导致电极污堵,需对尾气进行预处理后方可接入连续式反应器,可行性中

大体量、低浓度 CO_2 电化学催化还原过程应选择连续式反应器, Cu 基材料的产物种类丰富且可利用价值高、材料廉价易得等特点更适合作为电极, 离子液体以其优异的电化学反应特性和能够复合多功能

能的特点更具应用潜力, 结合电化学催化还原技术特点和燃煤电厂结构特征, 对大体量、低浓度 CO_2 电化学催化还原条件进行筛选, 提出燃煤电厂尾气中 CO_2 连续电化学催化还原技术应用路线(图 7)。

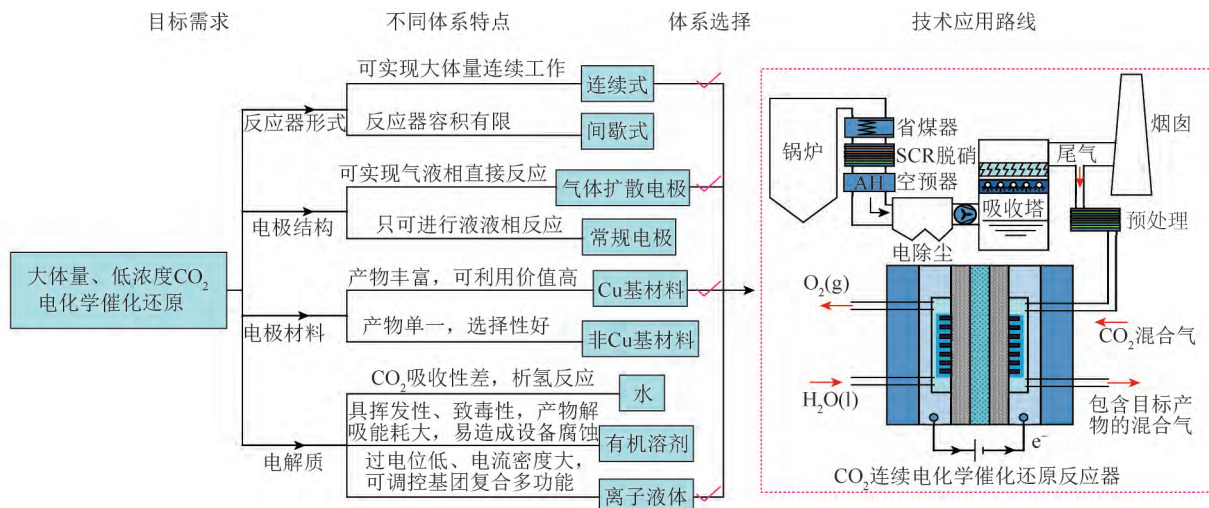


图 7 大体量、低浓度 CO_2 电化学催化还原条件选择与技术应用路线

Fig.7 Selection of electrochemical catalytic reduction conditions for large volume and low concentration CO_2 and technology application route

CO_2 电化学催化还原技术研究已经初具规模, 但面向实际工业应用仍存在诸多技术障碍, 在向实际应用转化过程中, 其技术障碍和研究趋势如图 8 所示。

工业 CO_2 点源排放常伴随杂质, 如 NO_x 、 SO_x 、 O_2 、 CO 、 NH_3 、 VOCs 、微量金属、未燃尽碳、TSP、水蒸气等, CO_2 气源品质难以保证。实际应用中, 对于大体量易脱除杂质(如水蒸气等), 可通过现有预处理技术净化脱除, 但由于气源中仍有部分杂质体量较

小, 现有技术难以对 CO_2 气源进一步提纯, 因此围绕微量杂质对 CO_2 电化学催化还原的潜在影响研究尤为重要。

Byung 等^[44] 证明了由于 NO_x 优先 CO_2 参与电化学催化还原反应, 高浓度 NO_x 将导致 CO_2 电化学催化还原过程的法拉第效率显著降低, 但 NO_x 浓度较低时(0.083%, 即 $1\ 112\ \text{mg}/\text{m}^3$), CO_2 电化学催化还原的法拉第效率仅降低 5%, 更低浓度的 NO_x (0.008 3%, 即 $111\ \text{mg}/\text{m}^3$) 对 CO_2 电化学催化还原

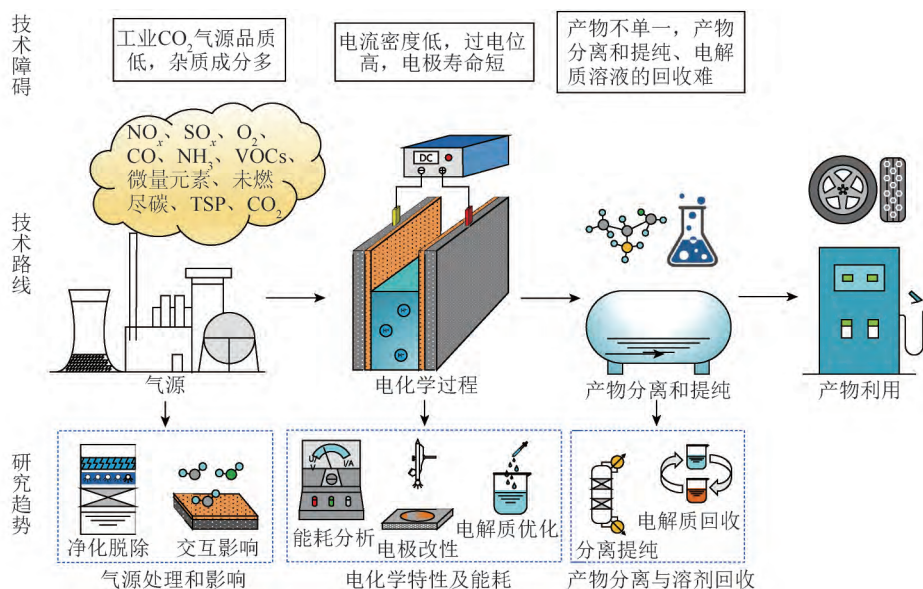


图 8 技术发展过程中存在的障碍与趋势

Fig.8 Technical barriers and research trends in the process of technology development

过程几乎无影响。Kindle 等^[45]研究表明, O_2 的溶解性较 CO_2 弱, O_2 传质受到较大阻碍, 在高电流密度下, O_2 的存在对 CO_2 电化学还原电流无显著影响, 且未对 CO_2 电化学还原机理造成影响, 但 O_2 的存在将降低电化学过程中的有效电功率, 在典型的燃气电厂尾气气氛 ($V(CO_2) : V(O_2) \approx 1.67 : 1$) 中, 在 -1.06 V (相较于 SHE) 条件下反应, 约 12% 的电能被 O_2 的电化学还原所消耗。Zhai 等^[46] 以 Cu 箔或 Cu 丝为工作电极, 通过将一定浓度的 SO_2 、 NO_2 、 O_2 通入 $KHCO_3$ 或 KCl 电解液中对杂质气体的影响进行探究, 表明较小浓度 (0.001% ~ 0.002%) 的亚硝酸盐和氨可产生显著影响, NO_2 浓度为 0.166 7% 时, 催化剂中毒, 低于 1% 的 SO_2 对反应的影响轻微, 但即使极低浓度 (0.000 15%) 的溶解性硫化物可通过与电极形成 Cu_2S 造成电极中毒。张志盼等^[47] 以 Ag 为工作电极, 通过在 $KHCO_3$ 电解液中加入 KCl、KBr 和 KI 发现, 卤族元素对于 CO_2 的还原反应具有促进作用, 其中 I^- 的存在加快了 CO 的生成, 在过电势为 590 mV 时, CO 在含 I^- 溶液中的选择性是无 I^- 溶液的 28 倍。文献 [48–50] 对气体杂质的影响行为进行研究。此外, 气源中的微量金属可能诱导电极催化剂中毒, Hori 等^[51] 发现, 电解质溶液中的微量 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 导致 Cu 电极中毒, 降低其催化活性, 失活的主要原因是微量杂质金属在 Cu 电极上沉积, 且 CO_2 还原的中间产物不会导致 Cu 电极失活, 气源中的细微颗粒物存在堵塞催化剂孔道的可能。关于气源品质对 CO_2 电化学催化还原的影响仍需深入研究, 可借鉴有选择性催化还原脱硝 (SCR) 在电力行业的成功应用的举措。

CO_2 电化学催化还原电流密度较低 (mA 数量级), 产物生成速率慢, 水溶液中 CO_2 电化学催化还原的电流密度仅约 6 mA/cm²。Chen 等^[52] 研究表明, 通过刻蚀 Sn/SnO 电极以暴露新的 Sn 表面, 提高了电流密度, 另外将阴极制备成气体扩散电极, 通过增强 CO_2 传质使电流密度提升 1~2 个数量级^[53]。反应过电位较高, 促使阴极副产物 (H_2 等) 大量生成, 同时伴随更高的系统能耗。Chen 等^[54] 研究表明, 通过在 Au 的氧化物薄膜上形成具有更大比表面积的纳米 Au, 可增强 CO_2 在电极上的稳定性, 将还原为 CO 反应的过电位由 200 mV 降到 140 mV。电极的材料结构特征对电化学反应特性具有重要影响^[55], 电极结构的研究主要包括纳米结构电极、合金电极、气体扩散电极、络合物电极、半导体电极、金属有机框架等^[56], 探究合适的材料结构仍需进一步研究。

延长电极寿命, 维持催化活性是面向实际应用过程的重要问题。目前, 电极及催化剂维持活性的时间普遍在几小时内, 仍无法达到工业应用标准。Fengcai 等^[57] 将金属 Sn 量子片嵌入石墨烯中制备出具有优异 CO_2 电催化活性的薄层电极, 产物甲酸的法拉第电流效率达 85%, 且稳定运行时间 50 h。Yang 等^[58] 利用单原子 Ni 修饰多孔碳薄膜制备出可提供大量 Ni 单原子活性位点的气体扩散电极, 所产出的 CO 法拉第效率达 88%, 电流密度达 308.4 mA/cm², 且可维持 120 h 的催化活性。

此外, 具备优异性能的离子液体电解质制备成本较高, 面对大体量工业应用时投资成本难以承受, 开发新配方、优化制备工艺来降低成本是工业应用研究的热点; CO_2 电化学催化还原的产物多样, 其分离和提纯及电解质溶液的回收是未来考虑的重点。

3 结语与展望

我国已成为全球最大的碳排放国, 面临着严峻的碳减排形势, 化石燃料电站作为化石燃料消耗大户, 每年向大气排放体量庞大的 CO_2 , CO_2 电化学催化还原由于具有诸多优势有望成为大规模工业化 CO_2 减排的核心应用技术。

本文对 CO_2 电化学催化还原技术的过程原理进行了简述, 围绕电极、电解质、 CO_2 溶解性、反应器形式进行讨论: Cu 及 Cu 基材料由于对还原过程的多类中间产物吸附能力较为均衡, 易通过更多的反应路径促成种类更多、链式结构更长、更具利用价值的大分子产物生成, 且材料廉价易得, 适用于大规模工业化 CO_2 还原; 离子液体的引入对 CO_2 电化学催化还原具有促进作用, 可显著降低还原电位, 提升电流密度, 其对 CO_2 优异的吸收能力更适用于对低浓度 CO_2 的还原工作; 连续式反应器摆脱了反应器容积的限制, 保持入口 CO_2 浓度处于相对高位, 保证 CO_2 的转化效率和体量, 对于连续大体量、低浓度 CO_2 气源的实际应用更具优势。

结合电化学催化还原技术特点和燃煤电厂结构特征, 对大体量、低浓度 CO_2 电化学催化还原条件进行筛选, 确定了以 Cu 基气体扩散电极-离子液体-连续式反应器为核心的基本电化学体系, 并提出燃煤电厂尾气中 CO_2 连续电化学催化还原技术应用路线, 但实际工业应用仍存在诸多技术障碍, 建议未来的重点研究作为:

1) 围绕以 Cu 基材料为核心的电化学过程的产物选择性低、过电位较高、电流密度低, 电极寿命短, 造成产物种类复杂、反应能耗高、产物产出速率慢、

运行稳定性差等问题,目前仍未能工业应用,对电极进行结构调控、材料复合,对电解质进行功能复合、配方优化等改性路线是研究重点。

2) 工业 CO_2 气源品质低、杂质成分多,气源中存在的 NO_x 等杂质气体可能与 CO_2 形成竞争还原,微量杂质金属可能诱导电极催化剂中毒,细微颗粒物存在堵塞催化剂孔道的可能,因此,气源杂质对 CO_2 电化学催化还原的潜在影响研究将成为面向实际应用的研究热点。

3) CO_2 电化学催化还原的产物多样,其分离和提纯及电解质溶液的回收是亟待解决的问题。

参考文献(References):

- [1] IPCC. Special report on global warming of 1.5 °C [M]. UK: Cambridge University Press 2018.
- [2] GISTEMP Team. GISS surface temperature analysis(GISTEMP) , Version 4 [EB/OL]. NASA Goddard Institute for Space Studies [EB/OL].(2020-12-10) [2020-12-10]. <https://data.giss.nasa.gov/gistemp>.
- [3] LENSSEN N J L ,SCHMIDT G A ,HANSEN J E ,et al. Improvements in the uncertainty model in the Goddard Institute for Space Studies Surface Temperature(GISTEMP) analysis[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres ,2019 ,124 (12) : 6307-6326.
- [4] JOUZEL J ,MASSON-DELMOTTE ,V CATTANI O ,et al. Orbital and millennial antarctic climate variability over the past 800 000 years[J]. Science 2007 ,317: 793-796.
- [5] LÜTHI D ,LE FLOCH ,M BEREITER B ,et al. High-resolution carbon dioxide concentration record 650 000-800 000 years before present[J]. Nature 2008 ,453: 379-382.
- [6] NOAA Research News. Rise of carbon dioxide unabated: Seasonal peak reaches 417 parts per million at Mauna Loa observatory [EB/OL].(2020-06-04) [2020-12-17]. <https://research.noaa.gov/article/ArtMid/587/ArticleID/2636/Rise-of-carbon-dioxide-unabated>.
- [7] 国家统计局. 2018 年国民经济和社会发展统计公报[R]. 北京: 国家统计局 2019.
National Bureau of Statistics of China. Statistical bulletin on national economic and social development in 2018 [R]. Beijing: National Bureau of Statistics 2019.
- [8] CORINNE Le Quéré ,ROBBIE M Andrew ,PIERRE Friedlingstein ,et al. Global carbon budget 2018 [R]. Earth System Science Data ,2018 ,10: 2141-2194.
- [9] 韩真真. 多孔银电极的制备及其用于 CO_2 电还原性能的研究 [D]. 天津: 天津大学 2015.
HAN Zhenzhen. Fabrication of porous Ag electrode and its electrocatalytic property of CO_2 reduction [D]. Tianjin: Tianjin university 2015.
- [10] 刘莉. 电沉积制备多孔铅电极及其对 CO_2 的电还原性能研究 [D]. 天津: 天津大学 2012.
LIU Li. Electrodeposition of porous Pb electrode and its electrocatalytic property of CO_2 reduction [D]. Tianjin: Tianjin university 2012.
- [11] 赵金虎. 多孔铜电极的制备及其电催化 CO_2 还原的研究 [D]. 武汉: 华中师范大学 2012.
Zhao Jinhu. Fabrication of porous copper electrode for electrochemical reduction of CO_2 [D]. Wuhan: Central China Normal University 2012.
- [12] 付奕舒. 纳米形貌可控 SnO_2 及复合物的制备及 CO_2 电化学还原特性研究 [D]. 上海: 东华大学 2016.
FU Yishu. Synthesis and property of nano morphology of SnO_2 and compounds and its application for CO_2 electroreduction [D]. Shanghai: Donghua University 2016.
- [13] 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.
- [14] Sullivan B P ,Krist K ,Guard H E. Electrochemical and electrocatalytic reactions of carbon dioxide: Chapter 6-electrochemical reduction of CO_2 at solid electrodes[M]. Elsevier ,1993: 145-216.
- [15] KENDRA P Kuhl ,ETOSHA R Cave ,DAVID N Abram ,et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces [J]. Energy & Environmental Science 2012 ,5: 7050-7059.
- [16] HANSEN H A ,VARLEY J B ,PETERSON A A ,et al. Understanding trends in the electrocatalytic activity of metals and enzymes for CO_2 reduction to CO [J]. Journal of Physical Chemistry Letters 2013 ,4(3) : 388-392.
- [17] DURAND W J ,PETERSON ,A A ,STUDT F ,et al. Structure effects on the energetics of the electrochemical reduction of CO_2 by copper surfaces [J]. Surface Science ,2011 ,605(15/16) : 1354-1359.
- [18] GONCALVES M R ,GOMES A ,CONDECO J ,et al. Electrochemical conversion of CO_2 to C2 hydrocarbons using different ex situ copper electrodeposits [J]. Electrochimica Acta ,2013 ,102: 388-392.
- [19] JIA F ,YU X ,ZHANG L. Enhanced selectivity for the electrochemical reduction of CO_2 to alcohols in aqueous solution with nanostructured Cu-Au alloy as catalyst [J]. Journal of Power Sources 2014 ,252: 85-89.
- [20] LI Q ,ZHU W ,FU J ,et al. Controlled assembly of Cu nanoparticles on pyridinic-N rich graphene for electrochemical reduction of CO_2 to ethylene [J]. Nano Energy 2016 ,24: 1-9.
- [21] 雷文,肖卫平,王得丽. 用于二氧化碳电化学还原反应的铜基催化剂研究进展 [J]. 电化学 2019 ,25(4) : 455-466.
LEI Wen ,XIAO Weiping ,WANG Deli. Recent progress in copper-based catalysts for electrochemical CO_2 reduction [J]. Journal of Electrochemistry 2019 ,25(4) : 455-466.
- [22] ROGERS R D. Materials science: Reflections on ionic liquids [J]. Nature 2007 ,447: 917-918.
- [23] 张晓春,张锁江,左勇,等. 离子液体的制备及应用 [J]. 化学进展 2010 ,22(7) : 1499-1508.
ZHANG Xiaochun ,ZHANG Suojiang ,ZUO Yong ,et al. Preparation and applications of ionic liquids [J]. Progress in

- Chemistry 2010 22(7): 1499–1508.
- [24] 于世昆,伍艳辉. 离子液体中二氧化碳的溶解度研究进展[J]. 现代化工 2010 30(11): 18–22.
YU Shikun, WU Yanhui. Progress in solubility of carbon dioxide in ionic liquid[J]. Modern Chemical Industry 2010 30(11): 18–22.
- [25] 赵晨辰,何向明,王莉,等. 电化学还原 CO₂ 阴极材料研究进展[J]. 化工进展 2013 32(2): 373–380.
ZHAO Chenchen, HE Xiangming, WANG Li, et al. Progress of cathode materials for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. Chemical Industry and Engineering Progress 2013 32(2): 373–380.
- [26] LI H, OLOMAN C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate—Part 1: Process variables[J]. Journal of Applied Electrochemistry 2006 36(10): 1105–1115.
- [27] MAIRA Jitaru. Electrochemical carbon dioxide reduction—Fundamental and applied topics[J]. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 2007 42(4): 333–344.
- [28] 侯亚伟. 功能化离子液体的制备、性能及应用的研究[D]. 上海: 华东师范大学 2009.
HOU Yawei. Preparation, property and application of functional ionic liquids[D]. Shanghai: East China Normal University 2009.
- [29] BLANCHARD L A, GU Z, BRENECKE J F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems[J]. Journal of Physical Chemistry B 2001 105(12): 2437–2444.
- [30] YOKOZEKI A, SHIFLETT M B, JUNK C P, et al. Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids[J]. Journal of Physical Chemistry B 2008 112(51): 16654–16663.
- [31] 刘向阳. 气体在离子液体中溶解度的实验测量与理论计算[D]. 西安: 西安交通大学 2014.
LIU Xiangyang. Measurement and calculation of gas solubility in ionic liquid[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University 2014.
- [32] LI Q Y, SHI F, SHEN F X, et al. Electrochemical reduction of CO₂ into CO in N-methyl pyrrolidone/tetrabutylammonium perchlorate in two-compartment electrolysis cell[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry 2017 785: 229–234.
- [33] 冯建朋, 尚大伟, 等. 离子液体中电化学还原 CO₂ 研究评述与展望[J]. 化工学报 2018 69(1): 69–75.
FENG Jianpeng, ZHANG Xiangping, SHANG Dawei, et al. Review and prospect of CO₂ electro-reduction in ionic liquids[J]. CIESC Journal 2018 69(1): 69–75.
- [34] ROSEN B A, SALEHI-KHOJIN A, THORSON M R, et al. Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials[J]. Science 2011 334: 643–644.
- [35] 曹领帝. 离子液体型二氧化碳捕集吸收剂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学 2015.
CAO Lingdi. Study on ionic liquids based solvents for carbon dioxide capture[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences 2015.
- [36] YANG Dongwei, LI Qingyuan, SHEN Fengxia, et al. Electrochemical impedance studies of CO₂ reduction in ionic liquid/organic solvent electrolyte on Au electrode[J]. Electrochimica Acta 2016 189: 32–37.
- [37] 周锋, 刘士民, Alshammari A S, 等. 离子液体调控的 CO₂ 电化学催化转化研究进展[J]. 科学通报 2015 60(26): 2466–2475.
ZHOU Feng, LIU Shimin, Alshammari A S, et al. Progress in electrochemical catalytic conversion of CO₂ modulated by ionic liquids[J]. Chinese Science Bulletin 2015 60(26): 2466–2475.
- [38] DAVID M Weekes, DANIELLE A Salvatore, ANGELICA Reyes, et al. Electrolytic CO₂ reduction in a flow cell[J]. Accounts of Chemical Research 2018 51(4): 910–918.
- [39] 李冰玉, 毛庆, 赵健, 等. 二氧化碳电化学还原反应器的研究进展[J]. 化工进展 2019 38(11): 102–111.
LI Bingyu, MAO Qing, ZHAO Jian, et al. Research progress in CO₂ electroreduction reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress 2019 38(11): 102–111.
- [40] 范佳, 韩娜, 李彦光. 基于流动池的电化学二氧化碳还原研究进展[J]. 电化学 2020 26(4): 510–520.
FAN Jia, HAN Na, LI Yanguang. Electrochemical carbon dioxide reduction in flow cells[J]. Journal of Electrochemistry 2020 26(4): 510–520.
- [41] 钱鑫, 邓丽芳, 王鲁丰, 等. 二氧化碳电化学还原技术研究进展[J]. 材料导报 2019 33(S1): 102–107.
QIAN Xin, DENG Lifang, WANG Lufeng, et al. Recent progress in the electrochemical reduction technology of carbon dioxide[J]. Materials Reports 2019 33(S1): 102–107.
- [42] 陈国钱, 叶丁丁, 李俊, 等. 碳毡负载 Sn 气体扩散电极 CO₂ 电化学还原性能[J]. 化工学报 2017 68(S1): 225–231.
CHEN Guoqian, YE Dingding, LI Jun, et al. Performance of carbon dioxide electrochemical reduction with carbon felt loaded Sn gas diffusion electrode[J]. CIESC Journal 2017 68(S1): 225–231.
- [43] PRAKASH G K S, VIVA F A, OLAH G A. Electrochemical reduction of CO₂ over Sn-Nafion(R) coated electrode for a fuel-cell-like device[J]. Journal of Power Sources 2013 223: 68–73.
- [44] KO B H, HASA B, SHIN H, et al. The impact of nitrogen oxides on electrochemical carbon dioxide reduction[J]. Nature Communications 2020 11: 5856.
- [45] WILLIAMS K, CORBIN N, ZENG J, et al. Protecting effect of mass transport during electrochemical reduction of oxygenated carbon dioxide feedstocks[J]. Sustainable Energy & Fuels 2019 3(5): 1225–1232.
- [46] ZHAI Y, CHIACHIARELLI L, SRIDHAR N. Effect of gaseous impurities on the electrochemical reduction of CO₂ on copper electrodes[J]. ECS Transactions 2009 9(14): 1–13.
- [47] 张志盼, 陈承镇, 王倩倩, 等. 卤族元素对 Ag 电极催化还原 CO₂ 的影响[J]. 化工学报 2017 68(2): 687–693.
ZHANG Zhipan, CHEN Chengzhen, WANG Qianqian, et al. Effect of halides on catalytic activity and selectivity of silver electrodes for CO₂ electroreduction[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering 2017 68(2): 687–693.

- [48] LUC W W ,KO B H ,KATTEL S ,et al. SO_2 -induced selectivity change in CO_2 electroreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2019 ,141(25) : 9902-9909.
- [49] WANG X ,JORGE Ferreira de Araújo ,JU W ,et al. Mechanistic reaction pathways of enhanced ethylene yields during electroreduction of CO_2 -CO co-feeds on Cu and Cu-tandem electrocatalysts [J]. *Nature Nanotechnology* 2019 ,14(11) : 1063-1070.
- [50] XU Y ,EDWARDS J P ,ZHONG J ,et al. Oxygen-tolerant electroproduction of C2 products from simulated flue gas [J]. *Energy & Environmental Science* 2020 ,13: 554-561.
- [51] HORI Y ,KONISHI H ,FUTAMURA T ,et al. "Deactivation of copper electrode" in electrochemical reduction of CO_2 [J]. *Electrochimica Acta* 2005 ,50(27) : 5354-5369.
- [52] 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]. *Journal of the American Chemical Society* 2012 ,134(4) : 1986-1989.
- [53] 汪启年. Sn 基气体扩散电极的制备及电催化还原 CO_2 产甲酸的研究[D].天津: 南开大学 2015.
- WANG Qian. Study on development of tin gas diffusion electrode and application in carbon dioxide electroreduction to produce formic acid [D]. Tianjin: Nankai University 2015.
- [54] CHEN Y ,LI C W ,KANAN M W. Aqueous CO_2 Reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society* ,2012 ,134 (49) : 19969-19972.
- [55] ZHU W ,MICHALSKY R ,METIN O ,et al. Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO_2 to CO [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2013 ,135(45) : 16833-16836.
- [56] 张琪 ,许武韬 ,刘予宇 ,等. 二氧化碳电化学还原概述 [J]. *自然杂志* 2017 ,39(4) : 242-250.
- ZHANG Qi ,XU Wutao ,LIU Yuyu ,et al. An overview of electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. *Chinese Journal of Nature* 2017 ,39(4) : 242-250.
- [57] LEI F ,LIU W ,SUN Y ,et al. Metallic tin quantum sheets confined in graphene toward high-efficiency carbon dioxide electroreduction [J]. *Nature Communications* 2016 ,7: 12697.
- [58] YANG H ,LIN Q ,ZHANG C ,et al. Carbon dioxide electroreduction on single-atom nickel decorated carbon membranes with industry compatible current densities [J]. *Nature Communications* , 2020 ,11: 593.