



二氧化碳还原技术助力构筑碳中和循环社会

刘志鹏, 李印实*

西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049

* 联系人, E-mail: ysli@mail.xjtu.edu.cn

Carbon dioxide reduction technology promotes the construction of carbon-neutral recycling society

Zhipeng Liu & Yinshi Li*

Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

* Corresponding author, E-mail: ysli@mail.xjtu.edu.cn

doi: [10.1360/TB-2024-0182](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0182)

温室效应与能源危机是21世纪人类社会面临的两大根本难题^[1]. 随着全球人口的持续增长以及经济高速发展, 煤、石油、天然气等不可再生的化石能源燃烧产生大量CO₂, 加剧了温室效应, 导致全球变暖与极端天气等问题频发. 2023年发布的《世界能源统计年鉴》数据显示, 2022年全球对一次能源的需求相较2021年同比增长1.1%, 因能源消耗产生的CO₂排放量超过393亿吨, 达到历史新高点. 据报道, 2022年大气中的CO₂浓度达到421 ppm (parts per million, 1 ppm=10⁻⁶), 按照现阶段的工业排放量推测, 预计2100年将达到790 ppm^[2]. 如何降低大气中的CO₂浓度, 甚至实现循环利用, 成为人类面临的重要挑战. 目前, 全球已有超过130个国家和地区提出“碳中和”或“零碳”目标^[3]. 通过能源转换和储存技术将CO₂转化为绿色燃料, 以取代不可再生、污染性强的化石燃料, 是一种实现CO₂净零排放的有效途径. 将可再生能源(如太阳能、风能)与CO₂还原技术(CO₂RR)相结合, 不仅可以缓解CO₂过度排放的问题, 还可以将间歇性电能储存为化学能, 实现碳平衡利用.

太阳燃料是将太阳能转化为绿色燃料的技术, 包括H₂、CO等气态燃料, 以及甲醇、甲酸等液态燃料^[4]. 其中液态燃料与气态燃料相比具有可大规模储存与便利运输等优势, 通常采用光催化、光电催化、电催化等途径将CO₂和H₂直接转化为甲酸等液态燃料^[5], 因此液态太阳燃料也叫“液态阳光”. 太阳燃料可作为跨时域、跨区域的异质储能载体, 从而有望取代化石燃料. 然而, 目前光催化CO₂还原技术因为光能利用率低、光稳定性差等问题导致整体转换效率偏低, 需要进一步发展. 相比之下, 电催化CO₂还原技术不仅转换效率高

(>90%), 还具有以下优势: (1) 反应条件温和, 可以在常温和常压下操作; (2) 在不同的电极表面可以调控反应过程和目标产物; (3) 高反应活性(>100 mA cm⁻²)^[6]. 电催化CO₂还原技术可以与间歇性可再生能源相结合, 产生的太阳燃料等高附加值产物又可以用于后续生产, 形成以可再生电力驱动CO₂RR为枢纽的碳中和循环社会, 如图1所示.

由于CO₂在常温下状态非常稳定, 因此驱动电催化还原CO₂需要一定的负电压条件. 从热力学角度看, 电催化还原CO₂涉及多个电子和质子的转移反应, 在不同电极表面通过两电子、四电子、六电子、八电子和十二电子等电化学还原过程发生活化、加氢等步骤后, 可以将CO₂还原成不同类型的高经济价值产物, 如CO、HCOOH、HCHO、CH₃OH等.

在电催化CO₂还原反应的诸多产物中, 甲酸盐因其市场价值巨大被认为是最具前景的CO₂还原产物之一, 预计到2025年将达到8281亿美元^[7]. 从经济角度分析, 基于目前最先进的催化剂技术, 可以实现甲酸盐盈利生产需要达到的电流密度≥200 mA cm⁻²、法拉第效率大于90%、功率转化效率大于50%^[8], 与其他多碳产物(法拉第效率一般低于60%)相比具备大规模利用的前景. 在应用方面, 甲酸盐可以作为畜牧业中的食品防腐剂, 有效抑制细菌的生长; 在化工领域, 作为重要的C1建构模块, 甲酸盐可以应用于特定官能团的催化还原, 如不饱和基团氢化反应等; 另外, 甲酸盐在制革、制药工程和橡胶制造中都有应用. 同时, 甲酸盐的氢质量分数为4.4%, 容积容量达到53 g H₂ L⁻¹, 能量密度甚至超过了商用70 MPa储氢罐^[9], 可作为直接甲酸盐燃料电池的清洁燃料^[10,11], 是极具应用前景的液相储氢介质. 此外, 就反应效率而言, 由

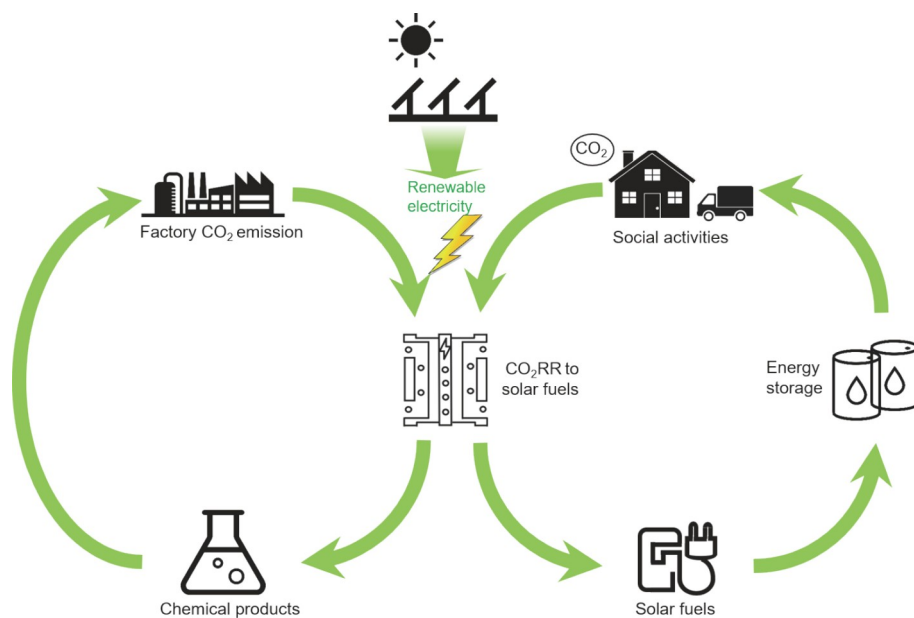


图 1 (网络版彩色)以电还原CO₂技术为枢纽的碳中和循环社会

Figure 1 (Color online) Carbon-neutral circular society via electrochemical reduction CO₂ technology

于生成甲酸盐的反应路径简单(仅需两电子参与反应), 所需能量较低, 与其他还原产物相比具有高选择性(可达到90%以上). 综上所述, 甲酸盐相较其他CO₂还原产物具有经济价值高、应用广泛、优良的储氢介质和反应效率高等优势, 因此电还原CO₂制甲酸盐成为研究的重点.

电还原CO₂生成甲酸盐的反应是一个双电子转移的过程, 涉及反应物CO₂在催化剂活性位点的吸附、电子转移产生新的化学键、碳或氢原子加氢以及从催化剂表面解吸等过程. 目前研究通常认为生成甲酸根的关键与中间体*OCHO的形成相关联. CO₂的还原反应大致分为3个基本步骤: CO₂分子吸附在催化剂表面并活化, 形成吸附中间体CO₂*; 经过进一步与水中的氢原子耦合, 形成*OCHO或*COOH中间体, 这两种中间体的生成取决于CO₂自由基与电极表面金属位点的配位方式; 最终不同的中间体生成不同的最终产物. 基于密度泛函理论计算对SnO表面还原CO₂产生甲酸根路径的研究表明^[12], 其中*OCHO中间体通过氧原子在催化剂表面将碳原子质子化形成, 进而生成甲酸盐. 因此, 普遍认为CO₂还原制备甲酸盐的电催化机理为



由于CO₂电还原过程转移的电子数不同、可能发生的几种反应之间相差的热力学电势较小, 以及在水溶液中会发生析氢反应等问题的存在, 得到的CO₂还原产物通常为多种含碳化合物的混合. 因此, 为了提高CO₂还原反应的速率和甲酸

盐产物的收率, 需要高活性电催化剂的驱动. 纳米技术的出现, 特别是定制、设计和合成用于CO₂还原制甲酸盐的电催化剂的一系列纳米结构策略的出现, 显著提高了催化剂的性能, 如工作电位窗口、稳定性与转换效率. 此外, 针对CO₂在电解质中溶解度低的问题, 优化CO₂供给以促进与催化剂的相互作用同样重要. 针对这一挑战, 改进电解池结构设计是有效策略之一. 近些年来, 在催化剂和电解池设计方面取得了显著进展, 大大提高了电催化CO₂制甲酸盐的性能^[13-17].

目前常用的催化材料主要以金属催化剂为主, 包括简单金属电极与金属复合材料等, 为了提升催化剂对甲酸盐的选择性, 催化剂的表面应该具有较低的形成*OCHO能量势垒, 同时兼具更高形成*H和*COOH中间态离子的能量势垒, 这样能降低甲酸盐生成的难度并避免其他副产物的生成以提升甲酸盐产率. 不同的金属电极对催化CO₂还原产物表现出不同的选择性. 目前, 用于电催化CO₂还原制备甲酸盐的电催化剂主要集中在P区元素(如Sn、Bi、Pd等金属), 因为其具有良好的亲氧性, 有利于CO₂分子中的氧在金属表面有限吸附, 并趋向于在碳原子侧进行质子化, 进而形成有利于生成甲酸根还原产物的*OCHO中间体, 提升甲酸盐的产率. 其中P区金属元素Pd和In由于在地壳中分布较少, 因此成本过高, Pb、Sb、Cd等金属元素内在毒性限制了其实际应用. 因此, 自然界中储备丰富, 对甲酸盐产物选择性高的Bi和Sn被认为在电催化还原CO₂制备甲酸盐中具有巨大潜力. 近年来, 针对Bi、Sn金属催化剂及合金催化剂的研究取得广泛进展, 如利用电沉积方法制备的Bi纳米树突状催化剂可以实现557 μmol h⁻¹ cm⁻²的甲酸盐生成速率^[13], 通过S和Na离子改性

的Bi-S-Na纳米片催化剂催化CO₂还原制备甲酸盐可达到2.5 A cm⁻²的高电流密度^[14]，SnS₂和CuS-Bi₂S₃催化剂的界面重组可以有效提高法拉第效率与催化剂的稳定性，目前可实现电催化CO₂还原制甲酸盐的法拉第效率在95%以上，并能稳定电还原超100 h^[15,16]。此外，S原子修饰的Sn催化剂使Sn以高氧化态形式存在，在-0.75 V电压下实现超40 h的稳定反应并达到93%的甲酸盐产率^[17]。一些代表性的Sn和Bi基催化剂的相关参数如表1所示。

为了提高CO₂还原制备甲酸盐的产率以实现工业生产，不仅需要性能优异的催化剂，优化电解池的设计以及电解质的控制同样是研究重点。电解质可以影响中间体的吸附和反应途径，由于CO₂电还原过程和析氢反应过程都涉及质子耦合电子转移，因此电解液的pH是影响CO₂电还原反应活性的重要因素之一。当pH>3.75时，甲酸盐在热力学上比生成CO更有利，逐渐成为主要产物。而当pH进一步增加(>7)时，电还原CO₂生成甲酸盐的标准还原电位甚至低于析氢电位。因此，pH较高的电解质可以提高甲酸盐生成的选择性。一般来说，CO₂的浓度梯度、局部电解质的pH随反应的变化、CO₂与催化剂活性位点的接触以及CO₂与电解质的相互作用共同影响整个电解池的性能。电解池的配置和设计主要影响反应物CO₂与产物的传质以及催化反应过程的动力学，在实现工业相关的高电流密度方面起着关键作用。电解池中离子交换膜的类型、电解质和反应物的投料方式都是对电解池整体性能影响较大的因素。目前，广泛使用的电化学电池主要为H型电解池和连续流电解池。前者主要应用于基础研究工作，而后者为更加接近工业CO₂还原生产设计的商业电解池。传统的H型电解池易于研究半电池反应，便于在实验室规模上筛选性能更优的催化剂。通常H型电解池选用适合的离子交换

表1 电催化还原CO₂制甲酸盐的性能

Table 1 Performance for electrocatalytic reduction of CO₂ to formate

催化剂	应用电位(V)	FE (%)	稳定性(h)	文献
Sn(S)	-0.75	93	40	[17]
Cu-Bi	-1.20	94.7	8	[18]
SnO ₂	-1.00	93.7	9	[19]
Bi纳米树突	-0.94	94.2	80	[13]
Bi-S-Na纳米片	-0.64	95.8	30	[14]
SnS ₂ 纳米花	-1.40	93	10	[15]
CuS-Bi ₂ S ₃	-0.70	96.1	100	[16]

膜可以有效提升电还原CO₂过程的性能，目前应用最广泛的是质子交换膜，如杜邦公司的Nafion膜。此外，增强CO₂供给使其更容易与催化层相接触，可以在一定程度上提高电池的效率，例如在电解池中使用气体扩散层来增强CO₂浓度，或者通过降低温度和增加压力的方法来增强CO₂的溶解度^[20]。连续流电解池根据流体类型和阴极室的配置可分为基于液体电解质的流通池、无阴极电解液流通池和微流体流通池。流通池可以通过将反应物循环泵送到工作电极并及时将产物从腔室中去除来解决部分传质问题，从而获得大大增强的性能可满足工业所需的高电流密度和效率，以实现快速高效的CO₂还原制甲酸盐的生产。

人工合成太阳燃料是一门充满挑战但极具社会意义的科学，二氧化碳还原技术作为其核心直接关系到能源、气候与生态环境。构筑碳中和社会，可以从根本上缓解能源短缺和生态环境等问题。随着二氧化碳还原技术的不断发展，一个富有活力的碳中和产业将助力我国绿色经济的蓬勃发展。

致谢 感谢国家重点研发计划(2021YFB4001305)资助。

推荐阅读文献

- Kopp R E, Kemp A C, Bittermann K, et al. Temperature-driven global sea-level variability in the Common Era. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: E1434–E1441
- Wang Y, Wang Q, Wu J, et al. Asymmetric atomic sites make different: Recent progress in electrocatalytic CO₂ reduction. *Nano Energy*, 2022: 107815–107829
- Shi J Y, Li C. Solar fuels: New generation of green energy (in Chinese). *Sci Technol Rev*, 2020, 38: 39–48 [施晶莹, 李灿. 太阳燃料: 新一代绿色能源. *科技导报*, 2020, 38: 39–48]
- Li R G, Li C. Perspectives on artificial photosynthesis for solar fuels production (in Chinese). *Sci Technol Rev*, 2020, 38: 105–112 [李仁贵, 李灿. 人工光合成太阳燃料制备途径及规模化. *科技导报*, 2020, 38: 105–112]
- Markewitz P, Kuckshinrichs W, Leitner W, et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO₂. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7281–7305
- Qian X, Deng L F, Wang L F, et al. Recent progress in the electrochemical reduction technology of carbon dioxide (in Chinese). *Mater Rep*, 2019, 33(S1): 102–107 [钱鑫, 邓丽芳, 王鲁丰, 等. 二氧化碳电化学还原技术研究进展. *材料导报*, 2019, 33(S1): 102–107]
- Ai L, Ng S F, Ong W J. A prospective life cycle assessment of electrochemical CO₂ reduction to selective formic acid and ethylene.

- ChemSusChem, 2022, 15: e202200857
- 8 Chi L P, Niu Z Z, Zhang X L, et al. Author correction: Stabilizing indium sulfide for CO₂ electroreduction to formate at high rate by zinc incorporation. *Nat Commun*, 2021, 12: 6133–6141
- 9 Eppinger J, Huang K W. Formic acid as a hydrogen energy carrier. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 188–195
- 10 Li Y, Feng Y, Sun X, et al. A sodium-ion-conducting direct formate fuel cell: Generating electricity and producing base. *Angew Chem*, 2017, 129: 5828–5831
- 11 Liu Z, Xue J, Li Y. Ultrathin PdCu nanosheet as bifunctional electrocatalysts for formate oxidation reaction and oxygen reduction reaction. *Small Methods*, 2023: 2300021–2300030
- 12 Halmann M M, Steinberg M. Greenhouse gas carbon dioxide mitigation: Science and technology. Boca Raton: CRC Press, 1998
- 13 Chen J, Chen S, Li Y, et al. Galvanic-cell deposition enables the exposure of bismuth grain boundary for efficient electroreduction of carbon dioxide. *Small*, 2022, 18: 2201633
- 14 Peng C, Yang S, Luo G, et al. Ampere-level CO₂-to-formate electrosynthesis using highly exposed bismuth(110) facets modified with sulfur-anchored sodium cations. *Chem*, 2023, 9: 2830–2840
- 15 Cheng W, Xu X, Liao Q, et al. *In situ* dynamic re-structuring and interfacial evolution of SnS₂ for high-performance electrochemical CO₂ reduction to formate. *Chem Eng J*, 2024, 480: 147922
- 16 Shen H, Zhao Y, Zhang L, et al. *In-situ* constructing of copper-doped bismuth catalyst for highly efficient CO₂ electrolysis to formate in ampere-level. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2202818
- 17 Zheng X, De Luna P, García de Arquer F P, et al. Sulfur-modulated tin sites enable highly selective electrochemical reduction of CO₂ to formate. *Joule*, 2017, 1: 794–805
- 18 Xiong Y, Wei B, Wu M, et al. Rapid synthesis of amorphous bimetallic copper-bismuth electrocatalysts for efficient electrochemical CO₂ reduction to formate in a wide potential window. *J CO₂ Util*, 2021, 51: 101621–101629
- 19 Ning S, Wang J, Xiang D, et al. Electrochemical reduction of SnO₂ to Sn from the Bottom: *In-situ* formation of SnO₂/Sn heterostructure for highly efficient electrochemical reduction of carbon dioxide to formate. *J Catal*, 2021, 399: 67–74
- 20 Zou J, Liang G, Lee C Y, et al. Progress and perspectives for electrochemical CO₂ reduction to formate. *Mater Today Energy*, 2023, 38: 101433–101457