



提高二氧化碳电催化还原碳利用率的策略

高敦峰*

中国科学院大连化学物理研究所, 能源催化转化全国重点实验室, 大连 116023

*通讯作者, E-mail: dfgao@dicp.ac.cn

收稿日期: 2025-05-10; 接受日期: 2025-05-28; 网络版发表日期: 2025-08-22

国家自然科学基金(编号: 22372171, 22002155, 92045302, 22494711)、国家重点研发计划(编号: 2021YFA1501503, 2022YFA1504603)、辽宁省兴辽英才计划(编号: XLYC2203178)和大连市杰出青年科技人才计划(编号: 2024RJ003)资助项目

摘要 可再生能源驱动的二氧化碳(CO_2)电催化还原制燃料和化学品是实现国家“双碳”目标的一条重要途径。当前发展相对成熟的碱性 CO_2 电催化还原技术面临着严重的碳损失问题。本文聚焦面向实际应用的膜电极 CO_2 电解器, 深入分析碳损失的来源, 并探讨通过优化反应路线提高碳利用率创新性策略, 包括发展酸性、双极膜、酸碱串联、高低温串联、全液相阳极替代反应、 CO_2 原位回收等 CO_2 电催化还原的新反应路线, 以避免 CO_2 转化为碳酸盐或者原位回收跨膜迁移的 CO_2 。这些策略在一定程度上提高了 CO_2 利用率, 但也不同程度地降低了法拉第效率、电流密度、能量效率、稳定性等其他性能指标。未来研究应将电解器设计与催化剂和电极结构设计有机结合起来, 实现从宏观到介观、微观层次上的跨尺度关联和设计, 在碱性膜电极 CO_2 电解器优异性能的基础上, 进一步提高 CO_2 利用率。

关键词 二氧化碳电催化还原, 碳利用率, 膜电极, 反应路线, 串联电催化

1 引言

二氧化碳(CO_2)高效催化转化与资源化利用是实现国家“双碳”目标的一条重要途径^[1]。 CO_2 是对称的线性分子, 热力学稳定($\Delta_f G^\theta = -394.38 \text{ kJ mol}^{-1}$), 其催化转化过程中涉及的C-O键活化和C-C键偶联均为强吸热步骤, 需要输入大量的能量^[2]。在众多催化转化方式中, CO_2 电催化还原反应利用太阳能、风能等可再生能源产生的清洁电能, 直接从水中获取氢, 在温和条件下将 CO_2 转化为一氧化碳(CO)、甲酸、乙烯、乙醇、丙醇等有用的燃料和化学品, 可同时实现规模化储能和碳循环利用, 是近年来电催化领域的研究前沿

和热点^[3,4]。

CO_2 催化转化必须以较高的表观反应速率进行, 才能实现规模化的转化利用, 以匹配巨大的全球 CO_2 排放量(2024年高达400亿吨)。电化学反应的表观反应速率可以用基于电极几何面积的电流密度表示。对 CO_2 电催化还原反应来说, 通常要求在工业级电流密度($\geq 200 \text{ mA cm}^{-2}$)的基础上实现较高的目标产物法拉第效率和能量转化效率^[5]。由于 CO_2 电催化还原反应涉及气液固三相, 传统的三电极电解池难以克服气体在水中溶解度有限造成的传质问题, 电流密度通常较低($\leq 100 \text{ mA cm}^{-2}$), 且间歇式反应器构型也不利于放大。基于气体扩散电极的连续流动型反应器, 能够显

引用格式: Gao D. Strategies of improving carbon utilization efficiency in electrocatalytic CO_2 reduction. *Sci Sin Chim*, 2025, 55, doi: 10.1360/SSC-2025-0142

著降低CO₂的扩散层厚度(~50 nm, 比在水中低三个数量级^[6]), 实现高效CO₂传质和反应. 目前采用气体扩散电极的流动CO₂电解器(flow cell)和膜电极CO₂电解器(membrane electrode assembly, MEA)均可在 $\geq 500 \text{ mA cm}^{-2}$ 的高电流密度下实现80%以上的目标产物法拉第效率^[5]. 流动CO₂电解器的阴极和阳极之间存在较厚的液体电解质层(~5 mm), 导致电解器的欧姆内阻大、全电池(full-cell)能量效率低. 膜电极CO₂电解器采用零间隙(zero-gap)结构, 阴极和阳极之间只隔着一层很薄的聚合物电解质膜(~20 μm), 可以同时实现高电流密度和高能量效率, 且结构紧凑, 易于放大和组装电堆^[7,8]. 利用碱性膜电极电解器和Ni-N-C催化剂, 在 200 mA cm^{-2} 的工业级电流密度下, CO₂电催化还原制CO的全电池能量效率可达60%^[9].

然而, 为抑制析氢副反应及促进碳-碳偶联生成多碳(C₂₊)产物^[10-13], CO₂电催化还原通常在强碱性条件下进行, 一部分CO₂与氢氧根离子(OH⁻)反应生成碳酸根(CO₃²⁻)或者碳酸氢根(HCO₃⁻), 难以完全转化, 造成大量CO₂损失, 严重阻碍了CO₂电催化还原技术的实际应用. 本文将聚焦面向实际应用的膜电极CO₂电解器, 深入分析碳损失的来源, 并详细探讨通过优化反应路线提高单程CO₂利用率(single-pass CO₂ utilization efficiency, 即转化为目标产物的CO₂量与电解器的CO₂进料量之比^[14-16])的创新性策略, 包括发展酸性、双极膜、酸碱串联、高温串联、全液相阳极替代反应、CO₂原位回收等CO₂电催化还原的新反应路线.

2 CO₂电催化还原的碳损失问题

CO₂与OH⁻反应引起的碳损失问题广泛存在于碱性和中性条件下的CO₂电催化还原过程. 本文以基于阴离子交换膜(anion exchange membrane, AEM)的碱性膜电极CO₂电解器为例, 详细讨论碳损失的来源及其与生成产物种类的相关性.

理想情况下, CO₂电解器与水电解器的工作原理类似, 水中的H⁺在阴极得电子后用于CO₂还原或者析氢反应, 同时生成的OH⁻作为载流子(charge carrier)通过AEM传递到阳极, 用于析氧反应(图1a). 然而, 在实际CO₂电解器中, CO₂与阴极产生的OH⁻反应形成CO₃²⁻或者HCO₃⁻, 并作为载流子传递到阳极(图1b). 当阳极电解液接近中性时(如KHCO₃溶液或纯水), 阳

极产生O₂和CO₂的混合气体^[17]; 当阳极电解液为碱性时(如KOH溶液), 跨膜迁移的CO₂ (transmembrane CO₂)将以碳酸根形式留存在电解液中(图1c). 如果阳极电解液循环使用, 碱性电解液将逐渐碳酸化直至完全变成中性的碳酸氢盐电解液, 导致欧姆电压损失显著增加且无法再利用强碱性抑制析氢副反应及促进碳-碳偶联.

根据电荷守恒定律, 每个CO₂分子被还原时的转移电子数越多, 即生成还原程度越深的产物, 则需要的载流子越多. 当载流子为CO₃²⁻时, 每生成一个CO分子(2e⁻还原产物), 需要消耗2个CO₂分子, 单程CO₂利用率的理论上限为50%; 每生成一个更高附加值的乙烯分子(C₂H₄, 12e⁻还原产物), 需要消耗8个CO₂分子, 单程CO₂利用率的理论上限仅为25%; 当载流子为HCO₃⁻时, 单程CO₂利用率的理论上限将更低(图1d). 在实际情况下, 载流子种类与CO₂流速和电流密度等操作条件密切相关. 在低电流密度下通常以CO₃²⁻为主, 伴随着少量的HCO₃⁻. 在高电流密度下CO₃²⁻占比降低, OH⁻占比逐渐增加^[18,19].

总体来看, 目前广泛采用的碱性CO₂电催化还原过程, 特别是制备乙烯等深度还原的C₂₊产物时, 面临着严重的碳损失问题, 制约着CO₂电催化还原技术的实际应用. 此外, 从O₂和CO₂的混合气体中分离回收CO₂或再生碳酸化的碱性电解液都是非常耗能的过程. 以发展高效催化材料为核心的经典催化研究范式也无法解决这一问题. 因此, 亟需优化CO₂电催化还原过程, 发展新反应路线, 提高CO₂利用率.

3 提高碳利用率的策略

尽管催化剂和电极结构的理性设计可以在一定程度上减缓碳酸盐形成造成的CO₂损失^[20], 但无法从根本上解决碱性膜电极电解器中CO₂利用率低的问题. 通过优化CO₂电催化还原的反应路线, 避免碳酸盐的形成或者原位回收跨膜迁移的CO₂是提高CO₂电催化还原过程碳利用率的有效策略, 主要包括酸性、双极膜、酸碱串联、高温串联、全液相阳极替代反应、CO₂原位回收等CO₂电催化还原的新反应路线.

3.1 酸性CO₂电催化还原

根据水溶液中碳酸盐体系的Bjerrum图(图1c), 当

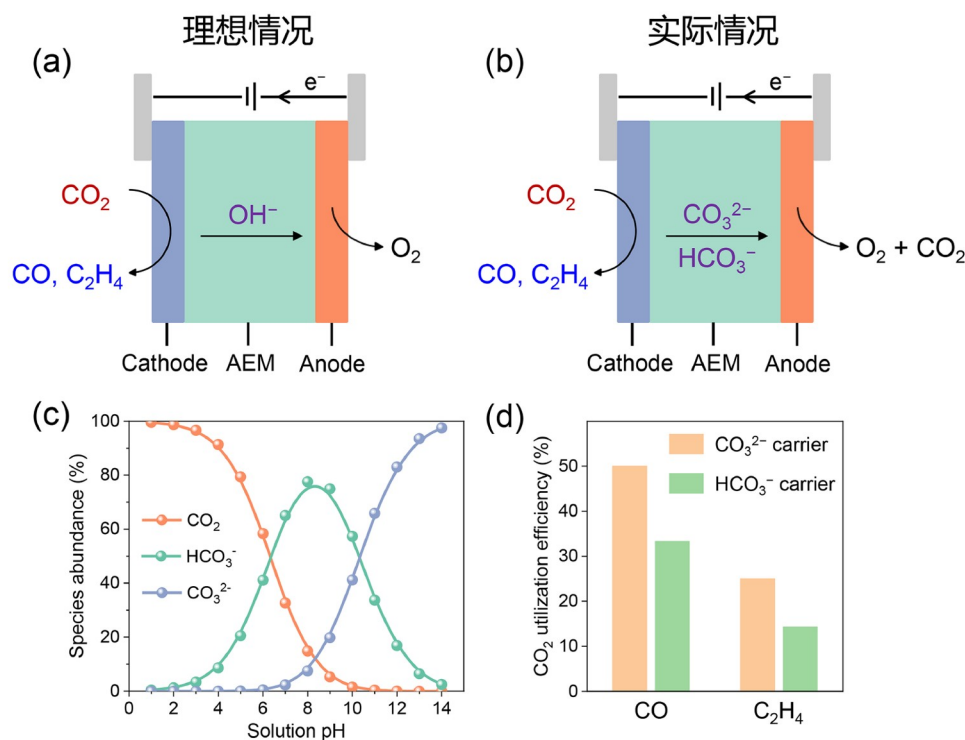


图1 (网络版彩图) (a) 理想和 (b) 实际情况下碱性膜电极 CO_2 电解器中的载流子(阳极电解液为中性时); (c) 水溶液中碳酸盐体系的Bjerrum图^[17]; (d) 生成CO和 C_2H_4 时单程 CO_2 利用率的理论上限

Figure 1 (Color online) (a) Ideal and (b) realistic charge carriers in alkaline MEA electrolyzer (in the case of neutral anolyte); (c) Bjerrum plot of aqueous carbonate system^[17]; (d) theoretical upper limits of single-pass CO_2 utilization efficiency for CO and C_2H_4 production.

pH低于4时, 游离的 CO_2 是主要的碳物种, 几乎不形成碳酸盐^[17], 因此酸性条件下的 CO_2 电催化还原过程在理论上可以避免碳损失。然而, 酸性条件下的析氢副反应也变得更有利, 难以有效抑制。与酸性析氢反应显著不同的是, 酸性 CO_2 电催化还原反应涉及阳离子辅助的 CO_2 吸附活化及碳-碳偶联等关键步骤^[21]。因此, 目前酸性 CO_2 电催化还原反应大多采用流动电解器, 并使用高浓度碱金属阳离子电解液^[15]。当水作为质子源参与反应时, 在高电流密度下形成的大量 OH^- 依然会造成较强的局部碱性环境, 在气体扩散电极背面析出大量碳酸盐, 引发流场堵塞和电极水淹问题, 同时也造成少量碳损失。这一问题有望通过以下手段解决: 提高电解液酸性以避免在电极上形成局部碱性环境; 发展电解液中质子直接参与反应的新路径; 使用有机阳离子电解液或固载化的有机阳离子替代碱金属阳离子电解液等^[22~24]。

为减少欧姆电压损失, 本课题组^[16]发展了基于阳离子交换膜(cation exchange membrane, CEM)的酸性

膜电极 CO_2 电解器, 利用CEM优异的离子渗透选择性(ion permselectivity), 从根本上杜绝碳酸盐的跨膜迁移问题(图2)。采用酸性条件下结构稳定且析氢不利的Ni-N-C为模型催化剂, 并通过优化阳极电解液组成和阴极 CO_2 压力来调控反应微环境(局部 $\text{H}^+/\text{K}^+/\text{CO}_2$ 浓度), 实现了工业级电流密度下高能量效率和高碳利用率的酸性 CO_2 电催化还原制CO。在最优的反应条件(0.5 M K_2SO_4 , pH 0.5, 0.5 MPa)下, 总电流密度 500 mA cm^{-2} 时CO法拉第效率达到95%, 对应CO生成速率达到 13.1 mL min^{-1} , 同时全电池能量效率达到~40%。进一步降低 CO_2 流速至 14.7 mL min^{-1} , 在电流密度 600 mA cm^{-2} 时单程 CO_2 利用率最高达到85%, 显著高于碱性条件下生成CO时50%的理论上限(图1d)。然而, 在电场作用下阳极电解液中的钾离子作为载流子通过CEM传递到阴极, 电流密度越高, 钾离子迁移速率越快, 阴极局部碱性越强, 盐析出效应造成的碳酸盐堵塞流场现象就越严重。在 500 mA cm^{-2} 的高电流密度下, 酸性膜电极 CO_2 电解器仅可稳定运行8 h^[16]。

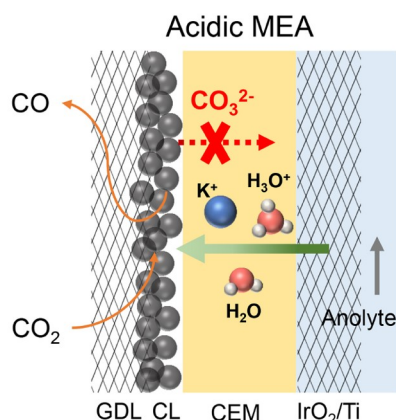


图2 (网络版彩图)酸性膜电极CO₂电解器的工作原理示意图

Figure 2 (Color online) Schematic diagram of acidic MEA CO₂ electrolyzer.

由于碱金属阳离子从阳极到阴极的传递是电迁移行为, 在电场作用下非常有利, 即使利用低浓度电解液, 碳酸盐也会在阴极逐渐积累, 无法维持电解器的长期稳定性. 因此, 高效稳定的酸性膜电极CO₂电解器必须通过纯水电解操作实现, 使用兼具CO₂吸附活化和质子传导双功能的聚合物电解质以及高析氢过电位的催化剂^[25,26].

3.2 双极膜CO₂电催化还原

与酸性膜电极电解器类似, 双极膜(bipolar membrane, BPM)电解器同样利用膜的离子渗透选择性消除碳酸盐的跨膜迁移问题^[27]. 根据阳离子交换层(cation exchange layer, CEL)和阴离子交换层(anion exchange layer, AEL)的相对位置, 双极膜电解器分为反向偏压(reverse bias)和正向偏压(forward bias)两种类型.

在反向偏压双极膜电解器中, CEL和AEL分别面向阴极和阳极. 水在CEL/AEL界面处解离成H⁺和OH⁻, 在电场作用下H⁺通过CEL到达阴极, OH⁻通过AEL达到阳极(图3a). 阴极侧与酸性膜电极电解器一致, 碳酸盐无法通过CEL, 且被H⁺中和后重新生成CO₂. 阳极侧为碱性环境, 因此可使用非贵金属析氧催化剂. 然而, 阴极的强酸性环境使析氢副反应占主导, CO₂电催化还原效率低下. Mallouk课题组^[28]通过在双极膜和阴极之间引入厚度约50 nm的弱酸性阴离子交换层, 有效抑制了析氢副反应, CO法拉第效率达到40%左右.

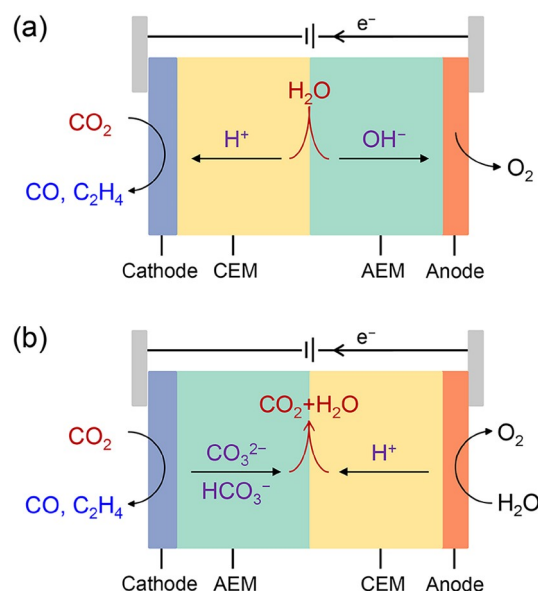


图3 (网络版彩图) (a) 反向和 (b) 正向偏压双极膜CO₂电解器的工作原理示意图

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of (a) reverse-bias and (b) forward-bias bipolar membrane MEA CO₂ electrolyzer.

Cowan课题组^[26]利用耐酸的Ni基分子催化剂实现了纯水条件下双极膜CO₂电催化还原制CO, 在电流密度为25 mA cm⁻²时法拉第效率达到63%.

在正向偏压双极膜电解器中, CEL和AEL分别面向阳极和阴极. 阳极产生的H⁺和阴极产生的CO₃²⁻在电场作用下分别通过CEL和AEL到达CEL/AEL界面处发生中和反应, 释放出CO₂和水(图3b). 阴极侧与碱性膜电极电解器一致, 但阳极为强酸性环境, 因此必须使用贵金属析氧催化剂. 然而, CO₂和水在CEL/AEL界面处不断积累, 造成双极膜起泡和分层, 进而引起整个体系不稳定以及少量碳损失. Sinton课题组^[29]提出了一种“准双极膜”策略, 即以CEM为主体支撑膜, 在CEM与阴极之间构建可渗透CO₂的阴离子交换薄膜, 阻碍H⁺向阴极传递, 同时使CEL/AEL界面处产生的CO₂和水快速扩散到阴极. 在电流密度为100 mA cm⁻²时单程CO₂利用率达到85%, 乙烯法拉第效率达到40%.

两类双极膜电解器都面临着全电池电解电压过高的问题. 阴极和阳极之间显著的pH差异导致很大的能斯特电压损失(Nernstian voltage loss), 致使在100 mA cm⁻²电流密度下, 双极膜电解器的电解电压比碱性膜电极电解器高出0.5 V以上^[29]. 对于反向偏压双极膜电解器, 由于需要驱动水在CEL/AEL界面处发

生解离, 电解电压高出1 V以上^[27]. 此外, 目前双极膜电解器的电流密度普遍较低, 难以在工业级电流密度下实现较高的目标产物法拉第效率.

3.3 酸碱串联CO₂电催化还原

由于碱性和中性条件下, 生成产物的还原程度越深, 对应的单程CO₂利用率越低(图1d), 若碱性膜电极电解器直接用于CO₂电催化还原制乙烯等C₂₊产物, 超过75%的CO₂无法有效转化为目标产物, 其经济性较低. CO是最简单的两电子还原产物, 也是CO₂还原中碳-碳偶联步骤的关键中间物种. CO不与OH⁻发生反应, 避免了碳酸盐的形成以及相应的碳损失问题. 将CO₂电催化还原反应分解为CO₂电催化还原制CO和CO电催化还原制C₂₊两个过程(CO₂-CO-C₂₊), 并通过电解器串联策略显著提高碳利用率. 焦锋课题组^[30]将一个CO₂电解电堆(0.71 kW, 1000 cm²)和一个CO电解电堆(0.4 kW, 500 cm²)串联, 实现了高效的CO₂转化制乙烯和乙酸. 然而, 两个电解电堆均使用阴离子交换膜, 在CO₂电催化还原制CO过程中仍然存在一定的碳损失.

本课题组提出酸性-碱性串联电解策略, 酸性CO₂电解制CO, 耦合碱性CO电解制C₂₊产物, 既能克服碱性条件下CO₂损失的问题, 又能充分利用碱性条件下碳-碳偶联有利的优势(图4). 我们将一个酸性膜电极CO₂电解器(25 cm²)和一个碱性膜电极CO电解器(4 cm²)串联, 展示了具有更高碳利用率的串联电解过程^[16]. 在最优反应条件下, CO₂电催化还原制CO的单程CO₂利用率达到85%^[16], CO电催化还原制C₂₊的单程CO利用率达到85%~93%^[13,31], 进而能够实现从CO₂到C₂₊产物的单程CO₂利用率达到72%以上, 远高于碱性条件下生成乙烯时25%的理论上限(图1d). 目前酸碱串联电解路线的瓶颈仍然在于发展高性能高稳定性的酸性膜电极CO₂电解器.

3.4 高低温串联CO₂电催化还原

基于氧离子导体的高温固体氧化物电解池(SOEC)可在800℃左右的高温下将CO₂分解转化为CO和O₂, CO选择性接近100%, 且几乎没有碳损失, 且能量效率(电能转化效率)较高, 在1 A cm⁻²电流密度下可达到70%以上^[32]. 因此, 如果采用高温SOEC路线进行CO₂电催化还原制CO, 再串联低温碱性CO电解器制

C₂₊, 可进一步提高从CO₂到C₂₊产物的CO₂利用率(图5). 在热力学上, 高温有利于活化惰性的CO₂分子, 且CO是最稳定的产物^[32], 低温有利于精准调控质子/电子转移和碳-碳偶联过程, 实现CO深度还原为C₂₊产物.

Sinton课题组^[33]展示了一个高温SOEC (800℃, 1.2 cm²)和一个低温碱性膜电极电解器(25℃, 5 cm²)组成的高低温串联电解系统, 实现了无碳损失的CO₂电催化还原制乙烯, 能耗比直接碱性膜电极CO₂电解器降低了48%. 然而由于没有系统优化两个电解器的操作条件, 该工作报道的CO₂到乙烯的碳利用率仅为11%^[33]. 目前高温SOEC制CO过程发展相对成熟, 电流密度可以达到A cm⁻²级, 主要问题是难以实现较高的单程CO₂利用率, 通常低于60%^[31,34~36]. 低温碱性膜电极CO电解的电流密度可以达到3~5 A cm⁻², 单程CO利用率可以达到90%左右, 但高电流密度下的能量效率和乙烯等单一C₂₊产物选择性亟需进一步提高^[13,31,37,38]. 目前本课题组已经可以实现在3 A cm⁻²电

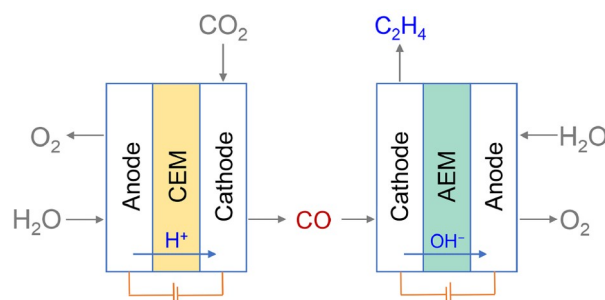


图4 (网络版彩图)酸碱串联CO₂电催化还原路线示意图
Figure 4 (Color online) Schematic diagram of acidic-alkaline tandem route for electrocatalytic CO₂ reduction.

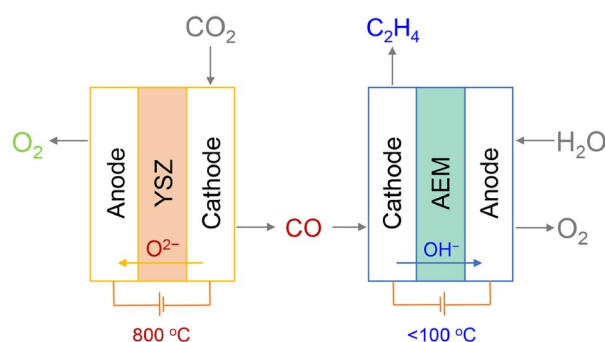


图5 (网络版彩图)高低温串联CO₂电催化还原路线示意图
Figure 5 (Color online) Schematic diagram of high-low temperature tandem route for electrocatalytic CO₂ reduction.

流密度下CO电催化还原制C₂₊产物的能量效率达到40%左右^[31], 在0.5 A cm⁻²电流密度下CO电催化还原制乙酸的法拉第效率达到84.2%^[37], 但高能量效率和高选择性地制备容易分离的乙烯产物仍需进一步努力。

3.5 全液相阳极替代反应

当阳极电解液为中性或者弱酸性时, 跨膜迁移到阳极的碳酸盐被酸化释放出CO₂, 但与阳极析氧反应产生的O₂混合在一起。由于O₂还原比CO₂还原容易很多, 阳极产生的气体不能直接作为反应气再次供给到阴极。若使用全液相阳极反应(反应物和产物均为液体)替代传统析氧反应, 并通过控制电极电势低于析氧反应的起始电位, 阳极电解液经过简易的气液分离后便可得到高纯CO₂。葡萄糖、糠醛、甘油等有机物氧化反应可作为典型的全液相阳极替代反应。此外, 由于有机物氧化反应的平衡电势通常低于析氧反应, 该过程不仅能同时在阳极生产高值化学品, 而且可以显著降低CO₂电催化还原的能耗^[39,40]。Sargent课题组^[41]将CO₂电催化还原反应与葡萄糖氧化反应耦合, 并将阳

极产生的CO₂作为原料气返回到阴极。在100 mA cm⁻²电流密度时, 全电池电解电压仅为1.9 V, 单程CO₂利用率高达75%。然而, 该路线面临的重要挑战包括较低阳极过电位下有机物氧化与阴极CO₂还原的反应速率匹配问题以及CO₂还原的液体产物透过阴离子交换膜后与阳极有机物混合的问题。

3.6 CO₂原位回收

从跨膜迁移的碳酸盐中原位回收CO₂, 并补充到电解器的CO₂进料中循环使用, 是提高碳利用率的一条重要路线。汪昊田课题组^[42]在正向偏压双极膜电解器的CEL和AEL之间引入一种可渗透和离子传导的多孔磺酸化聚合物电解质, 构建了固态电解质(solid state electrolyte, SSE)反应器, 用于反应过程中CO₂原位回收。跨膜迁移的碳酸盐与阳极产生的H⁺在固态电解质层中发生中和反应重新生成CO₂。CEL和AEL的隔离作用有效避免了重新生成的CO₂与阴极气态产物和阳极产生的O₂混合, 从而得到高纯CO₂ (图6a)。利用Ag纳米线催化剂, 在200 mA cm⁻²电流密度时, CO法拉第效率大于90%, 单程CO₂利用率达到90%以上。庄林课题

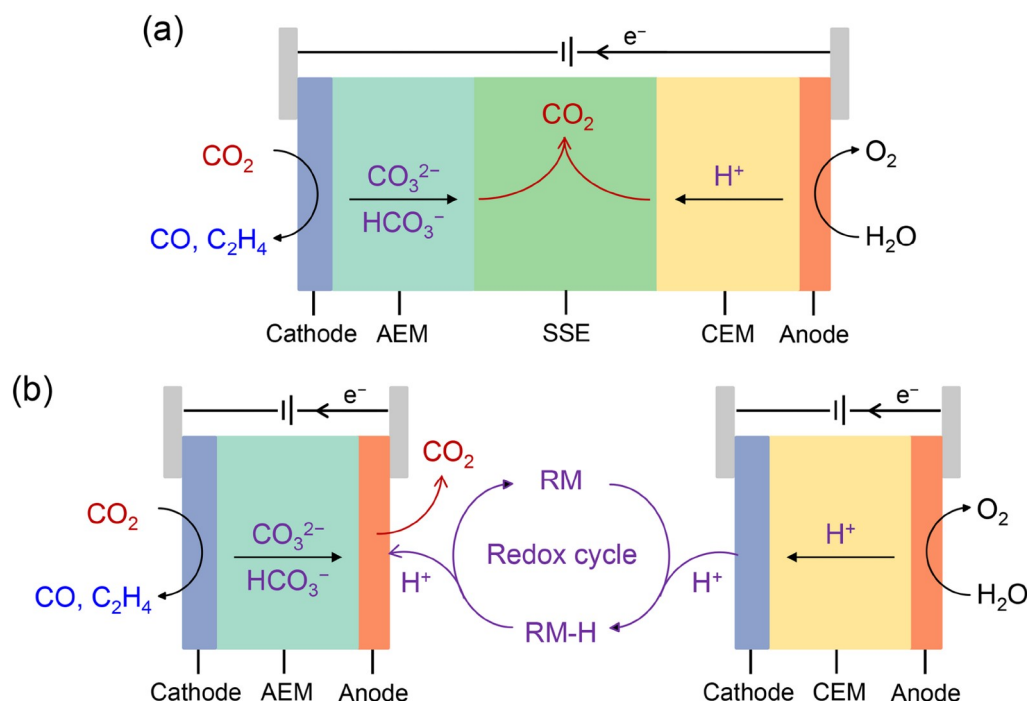


图 6 (网络版彩图)基于 (a) 固态电解质和 (b) 氧化还原电对介体的CO₂原位回收电解系统工作原理示意图

Figure 6 (Color online) Schematic diagram of electrochemical systems for *in situ* CO₂ recovery based on (a) solid state electrolyte and (b) redox mediator.

组^[43]提出了一种氧化还原介导耦合CO₂电解策略, 通过引入高度可逆的氧化/还原电对, 将阴极CO₂电催化还原和阳极析氧反应解耦, 分别在一个碱性膜电极电解器和一个酸性膜电极电解器中进行. 蒽醌-2,7-二磺酸(anthraquinone-2,7-disulfonic acid, AQDS)作为氧化还原介体(redox mediator, RM)在碱性膜电极电解器阳极与酸性膜电极电解器阴极之间循环流动, 将析氧反应产生的H⁺不断运输到碱性膜电极电解器的阳极, 中和跨膜迁移的碳酸盐, 重新形成高纯CO₂ (图6b). 该耦合电解系统体系在100~200 mA cm⁻²电流密度下, 阴极CO₂电催化还原制CO的法拉第效率和两个电解器的全电池电压保持稳定.

4 总结与展望

本文围绕碱性和中性条件下CO₂电催化还原反应中碳利用率低的瓶颈问题, 深入分析了碳损失的来源, 并详细探讨了通过优化反应路线提高CO₂利用率的创

新性策略. 避免CO₂转化为碳酸盐或者原位回收跨膜迁移的CO₂是提高CO₂利用率的根本出发点. 针对这一核心思路, 研究人员发展了酸性、双极膜、酸碱串联、高低温串联、全液相阳极替代反应、CO₂原位回收等CO₂电催化还原的新反应路线, 在一定程度上解决了碳损失问题, 提高了CO₂利用率. 然而从总体上看, 这些新反应路线在提高CO₂利用率的同时, 不同程度地降低了法拉第效率、电流密度、能量效率、稳定性等其他性能指标, 目前仍然难以实现CO₂电催化还原技术的实际应用.

未来研究应进一步优化各种反应路线, 将电解器设计与催化剂和电极结构设计有机结合起来, 并借助膜电极工况测量和多尺度多物理场仿真模拟研究^[19,44,45], 实现从宏观到介观、微观层次上的跨尺度关联和设计, 在保证碱性膜电极CO₂电解器优异性能的基础上, 提高CO₂利用率. 此外, 伴随着CO₂捕获和转化集成技术的快速发展^[46,47], 碳酸盐直接电解制燃料和化学品有望成为提高CO₂利用率的一条间接路线.

参考文献

- Gao D, Li W, Wang H, Wang G, Cai R. *Trans Tianjin Univ*, 2022, 28: 245–264
- He L, Li H, Xie W, Wu A, Zhao L, Zhang Y, Yao X, Chen J. *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 1937–1953 [何良年, 李红茹, 谢汶均, 武安国, 赵兰, 张永康, 姚向阳, 陈金梅. 科学通报, 2025, 70: 1937–1953]
- Gao D, Arán-Ais RM, Jeon HS, Roldan Cuenya B. *Nat Catal*, 2019, 2: 198–210
- Stephens IEL, Chan K, Bagger A, Boettcher SW, Bonin J, Boutin E, Buckley AK, Buonsanti R, Cave ER, Chang X, Chee SW, da Silva AHM, de Luna P, Einsle O, Endrődi B, Escudero-Escribano M, Ferreira de Araujo JV, Figueiredo MC, Hahn C, Hansen KU, Haussener S, Hunegnaw S, Huo Z, Hwang YJ, Janáky C, Jayathilake BS, Jiao F, Jovanov ZP, Karimi P, Koper MTM, Kuhl KP, Lee WH, Liang Z, Liu X, Ma S, Ma M, Oh HS, Robert M, Cuenya BR, Rossmeisl J, Roy C, Ryan MP, Sargent EH, Sebastián-Pascual P, Seger B, Steier L, Strasser P, Varela AS, Vos RE, Wang X, Xu B, Yadegari H, Zhou Y. *J Phys Energy*, 2022, 4: 042003
- Gao D, Wei P, Li H, Lin L, Wang G, Bao X. *Acta Phys Chim Sin*, 2021, 37: 2009021
- Burdyny T, Smith WA. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1442–1453
- Wei P, Li H, Lin L, Gao D, Zhang X, Gong H, Qing G, Cai R, Wang G, Bao X. *Sci Sin Chim*, 2020, 63: 1711–1715
- Yan C, Gao D, Velasco-Vélez JJ, Wang G. *EES Catal*, 2024, 2: 220–230
- Wei P, Li H, Li R, Wang Y, Liu T, Cai R, Gao D, Wang G, Bao X. *Small*, 2023, 19: 2300856
- Dinh CT, Burdyny T, Kibria MG, Seifitokaldani A, Gabardo CM, García de Arquer FP, Kiani A, Edwards JP, De Luna P, Bushuyev OS, Zou C, Quintero-Bermudez R, Pang Y, Sinton D, Sargent EH. *Science*, 2018, 360: 783–787
- Ma W, Xie S, Liu T, Fan Q, Ye J, Sun F, Jiang Z, Zhang Q, Cheng J, Wang Y. *Nat Catal*, 2020, 3: 478–487
- Li H, Liu T, Wei P, Lin L, Gao D, Wang G, Bao X. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 14329–14333
- Wei P, Gao D, Liu T, Li H, Sang J, Wang C, Cai R, Wang G, Bao X. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 299–306
- Xie K, Miao RK, Ozden A, Liu S, Chen Z, Dinh CT, Huang JE, Xu Q, Gabardo CM, Lee G, Edwards JP, O'Brien CP, Boettcher SW, Sinton D, Sargent EH. *Nat Commun*, 2022, 13: 3609
- Xie Y, Ou P, Wang X, Xu Z, Li YC, Wang Z, Huang JE, Wicks J, McCallum C, Wang N, Wang Y, Chen T, Lo BTW, Sinton D, Yu JC, Wang Y,

- Sargent EH. *Nat Catal*, 2022, 5: 564–570
- 16 Li H, Li H, Wei P, Wang Y, Zang Y, Gao D, Wang G, Bao X. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 1502–1510
- 17 Andersen CB. *J Geosci Educ*, 2002, 50: 389–403
- 18 Larrazábal GO, Strøm-Hansen P, Heli JP, Zeiter K, Therkildsen KT, Chorkendorff I, Seger B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 41281–41288
- 19 Weng LC, Bell AT, Weber AZ. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 1950–1968
- 20 Lees EW, Bui JC, Romiluyi O, Bell AT, Weber AZ. *Nat Chem Eng*, 2024, 1: 340–353
- 21 Monteiro MCO, Dattila F, Hagedoorn B, Garcia-Muelas R, López N, Koper MTM. *Nat Catal*, 2021, 4: 654–662
- 22 Wu W, Wang Y. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 11662–11666
- 23 Qin HG, Du YF, Bai YY, Li FZ, Yue X, Wang H, Peng JZ, Gu J. *Nat Commun*, 2023, 14: 5640
- 24 Fang W, Guo W, Lu R, Yan Y, Liu X, Wu D, Li FM, Zhou Y, He C, Xia C, Niu H, Wang S, Liu Y, Mao Y, Zhang C, You B, Pang Y, Duan L, Yang X, Song F, Zhai T, Wang G, Guo X, Tan B, Yao T, Wang Z, Xia BY. *Nature*, 2024, 626: 86–91
- 25 Li W, Yin Z, Gao Z, Wang G, Li Z, Wei F, Wei X, Peng H, Hu X, Xiao L, Lu J, Zhuang L. *Nat Energy*, 2022, 7: 835–843
- 26 Siritanaratkul B, Forster M, Greenwell F, Sharma PK, Yu EH, Cowan AJ. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 7551–7556
- 27 Petrov KV, Koopman CI, Subramanian S, Koper MTM, Burdyny T, Vermaas DA. *Nat Energy*, 2024, 9: 932–938
- 28 Yan Z, Hitt JL, Zeng Z, Hickner MA, Mallouk TE. *Nat Chem*, 2021, 13: 33–40
- 29 O’Brien CP, Miao RK, Liu S, Xu Y, Lee G, Robb A, Huang JE, Xie K, Bertens K, Gabardo CM, Edwards JP, Dinh CT, Sargent EH, Sinton D. *ACS Energy Lett*, 2021, 6: 2952–2959
- 30 Crandall BS, Ko BH, Overa S, Cherniack L, Lee A, Minnie I, Jiao F. *Nat Chem Eng*, 2024, 1: 421–429
- 31 Li H, Wei P, Liu T, Li M, Wang C, Li R, Ye J, Zhou ZY, Sun SG, Fu Q, Gao D, Wang G, Bao X. *Nat Commun*, 2024, 15: 4603
- 32 Song Y, Zhang X, Xie K, Wang G, Bao X. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902033
- 33 Ozden A, Wang Y, Li F, Luo M, Sisler J, Thevenon A, Rosas-Hernández A, Burdyny T, Lum Y, Yadegari H, Agapie T, Peters JC, Sargent EH, Sinton D. *Joule*, 2021, 5: 706–719
- 34 Shen Y, Liu T, Li R, Lv H, Ta N, Zhang X, Song Y, Liu Q, Feng W, Wang G, Bao X. *Natl Sci Rev*, 2023, 10: nwad078
- 35 Kűngas R. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 044508
- 36 Ma W, Morales-Vidal J, Tian J, Liu MT, Jin S, Ren W, Taubmann J, Chatzichristodoulou C, Luterbacher J, Chen HM, López N, Hu X. *Nature*, 2025, 641: 1156–1161
- 37 Rong Y, Liu T, Sang J, Li R, Wei P, Li H, Dong A, Che L, Fu Q, Gao D, Wang G. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202309893
- 38 Rong Y, Guo X, Zhang G, Sang J, Li H, Gao D, Wang G. *ACS Energy Lett*, 2024, 9: 3204–3211
- 39 Na J, Seo B, Kim J, Lee CW, Lee H, Hwang YJ, Min BK, Lee DK, Oh HS, Lee U. *Nat Commun*, 2019, 10: 5193
- 40 Kormányos A, Szirmai A, Endrődi B, Janáky C. *ACS Catal*, 2024, 14: 6503–6512
- 41 Xie K, Ozden A, Miao RK, Li Y, Sinton D, Sargent EH. *Nat Commun*, 2022, 13: 3070
- 42 Kim JY, Zhu P, Chen FY, Wu ZY, Cullen DA, Wang H. *Nat Catal*, 2022, 5: 288–299
- 43 Yu X, Xue L, Liao Y, Xiao L, Wang G, Zhuang L. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202502420
- 44 Chinese Society of Electrochemistry. *J Electrochem*, 2024, 30: 2024121 (in Chinese) [中国化学会电化学专业委员会. 电化学, 2024, 30: 2024121]
- 45 Prajapati A, Hahn C, Weidinger IM, Shi Y, Lee Y, Alexandrova AN, Thompson D, Bare SR, Chen S, Yan S, Kornienko N. *Nat Commun*, 2025, 16: 2593
- 46 Sun H, Sun S, Liu T, Zeng J, Wang Y, Yan Z, Wu C. *ACS Catal*, 2024, 14: 15572–15589
- 47 Wen X, Gao D, Wang G. *ChemSusChem*, 2025, 18: e202402438

Strategies of improving carbon utilization efficiency in electrocatalytic CO₂ reduction

Dunfeng Gao^{*}

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

^{*}Corresponding author (email: dfgao@dicp.ac.cn)

Abstract: Renewable energy-driven electrocatalytic CO₂ reduction to valuable fuels and chemicals is an important route to achieve carbon neutrality. The state-of-the-art alkaline electrocatalytic CO₂ reduction technology currently suffers from severe carbon loss issue. The low carbon utilization efficiency has been considered as a bottleneck issue in electrocatalytic CO₂ reduction reaction, especially in the case of alkaline membrane electrode assembly (MEA) electrolyzers towards practical application. In this article, we provide an in-depth analysis of the sources of carbon loss and discuss a group of innovative strategies that have been proposed for improving CO₂ utilization efficiency, namely, developing new reaction routes for electrocatalytic CO₂ reduction such as acidic electrolysis, bipolar membrane electrolysis, acid-alkaline tandem electrolysis, high-low temperature tandem electrolysis, all liquid phase anodic reaction, and *in-situ* recovery of transmembrane CO₂. The main point is to avoid CO₂ conversion to carbonate or to recover carbon loss during reaction. While these strategies have improved CO₂ utilization efficiency to some extent, but at a cost of other performance metrics such as Faradaic efficiency, current density, energy efficiency, and long-term stability. Future research should fully integrate the rational design of electrolyzers with the rational design of catalyst and electrode structures at a crossed scale from macro- to meso- and microscale. The CO₂ utilization efficiency should be further improved based on the excellent performance of current alkaline MEA electrolyzers.

Keywords: electrocatalytic CO₂ reduction, carbon utilization efficiency, membrane electrode assembly, reaction route, tandem electrocatalysis

doi: [10.1360/SSC-2025-0142](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0142)