



平丹,张逸飞,张桂伟,等.电催化还原 CO<sub>2</sub> 反应体系研究进展[J].轻工学报,2023,38(2):118-126.  
PING D,ZHANG Y F,ZHANG G W,et al. Research progress of reaction system for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction [J]. Journal of Light Industry,2023,38(2):118-126.  
DOI:10.12187/2023.02.015

# 电催化还原 CO<sub>2</sub> 反应体系研究进展

平丹<sup>1</sup>,张逸飞<sup>1</sup>,张桂伟<sup>1</sup>,柴子涵<sup>2</sup>,易峰<sup>1</sup>,黄思光<sup>1</sup>,韩敬莉<sup>1</sup>

1. 郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001;
2. 河南师范大学 国际教育学院,河南 新乡 453000

**摘要:**针对电催化还原 CO<sub>2</sub> 反应(CO<sub>2</sub>ER)过电位较高、转化效率较低、产物选择性较差等问题,对 CO<sub>2</sub>ER 催化剂、电解液和电解池的最新研究进展进行综述,指出:现阶段开发的 CO<sub>2</sub>ER 催化剂主要包括金属纳米粒子、金属合金、金属氧化物、金属硫化物和金属单原子催化剂,可通过调变催化剂的形貌结构和颗粒尺寸、掺杂元素、引入结构缺陷等方式来提高催化剂的活性、选择性和稳定性;CO<sub>2</sub>ER 体系的电解液主要包括水系电解液、离子液体电解液和有机溶剂电解液,目前应用比较广泛的是水系电解液,但其析氢副反应的发生会使产物选择性受到抑制,而离子液体电解液和有机溶剂电解液中 CO<sub>2</sub> 溶解度较大且可抑制析氢副反应的发生,这也是未来的主要应用研究方向;CO<sub>2</sub>ER 用电解池主要包括 H 型电解池、连续式流动池和 MEA 反应器,其中 MEA 反应器是实现 CO<sub>2</sub> 电催化转化规模化应用的重要技术手段之一。未来需深入研究催化反应机理,探究其反应活性位点,实现反应催化性能和稳定性的精准调控,同时开发新型电解液和改进电解池设计,以进一步优化反应性能。

**关键词:**CO<sub>2</sub>;电催化还原;电催化剂;电解液;电解池

**中图分类号:**0646 **文献标识码:**A **文章编号:**2096-1553(2023)02-0118-09

## 0 引言

随着人类社会的进步与工业经济的发展,能源消耗快速增长,给世界能源带来巨大的压力。化石燃料的大量使用往往伴随着 CO<sub>2</sub> 的大量排放,使大气中 CO<sub>2</sub> 含量逐年增加,引起全球温室效应,进而引发一系列环境和气候问题。为解决上述问题,科研人员主要从两方面进行了探索:一方面开发清洁高效的新能源(如风能、太阳能、水能、氢能等)替代

化石燃料;另一方面寻找将 CO<sub>2</sub> 这种潜在 C<sub>1</sub> 资源转化利用的有效途径,如电催化<sup>[1]</sup>、光催化<sup>[2]</sup>、酶催化(生物化学)<sup>[3]</sup>、催化加氢<sup>[4]</sup>等。在诸多 CO<sub>2</sub> 转化技术中,电催化还原 CO<sub>2</sub> 反应(Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Reaction, CO<sub>2</sub>ER)被认为是最有效的途径之一。CO<sub>2</sub>ER 是指利用低品阶的可再生电能作为驱动力来完成能源的生产和转换,即将 CO<sub>2</sub> 通过电催化还原方式转化成高附加值的化学燃料(CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等)或其他基本化学品

收稿日期:2021-07-06;修回日期:2022-11-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21808213);河南省自然科学基金项目(212300410299);郑州轻工业大学星空众创空间孵化项目(2020ZCKJ218);郑州轻工业大学博士基金项目(2018BSJJ024)

作者简介:平丹(1990—),女,河南省林州市人,郑州轻工业大学讲师,博士,主要研究方向为电催化反应、复合功能材料。  
E-mail: danping@zzuli.edu.cn

(HCOOH、HCHO 等),因其能量转化效率较高、选择性可控、简单易行、反应装置可模块化等优点,表现出广阔的工业应用前景<sup>[5]</sup>。该反应过程主要包括 4 个阶段:CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的化学吸附、通过化学活化法将 CO<sub>2</sub> 活化成 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、多重电子-质子转移和产物从催化剂表面的脱附。由于 CO<sub>2</sub> 是直线型分子,具有较高的化学惰性,因此第 2 个反应过程中 CO<sub>2</sub> 的活化能垒较高,C=O 断裂所需外部能量约 750 kJ/mol<sup>[6]</sup>;第 3 个反应过程中通常涉及到 2、4、6、8 等多电子转移,会生成 CO、HCOOH、HCHO、CH<sub>3</sub>OH、CH<sub>4</sub> 等 C<sub>1</sub> 产物,还可因碳碳偶联反应生成 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 等 C<sub>2</sub> 产物,故反应路径复杂且选择性难以调控。此外,CO<sub>2</sub>ER 过程往往还伴随着析氢竞争反应(HER)的发生。该技术的关键在于设计开发一种低成本、高活性、高选择性和高稳定性的电催化剂以促进 CO<sub>2</sub> 分子的活化和转化,同时有效抑制 HER 的发生。鉴于此,本文拟综述 CO<sub>2</sub>ER 反应体系的研究现状,探讨催化剂、电解液和电解池对 CO<sub>2</sub> 还原过程的影响,并对其未来的发展前景进行展望,以期为高效、高稳定 CO<sub>2</sub>ER 催化剂的开发提供新思路,为电解反应系统的应用和优化提供参考。

## 1 CO<sub>2</sub>ER 催化剂

近年来,国内外研究者相继开发了一系列金属纳米粒子<sup>[3]</sup>、金属合金<sup>[7]</sup>、金属氧化物<sup>[8]</sup>、金属硫化物<sup>[9]</sup>、金属单原子<sup>[10]</sup>等催化材料,主要通过调变催化剂形貌结构和颗粒尺寸、掺杂元素、引入结构缺陷、增大比表面积等方式来提高催化剂的活性、选择性和稳定性,进而改善催化剂的催化效果。

### 1.1 金属纳米催化剂

在 CO<sub>2</sub>ER 过程中,金属纳米催化剂因具有良好的导电性和较高的选择性受到广泛关注,其种类繁多,不同金属所得还原产物不同。其中,以 CO 为主要产物的金属纳米催化剂有 Au、Ag、Zn、Pd,该还原过程较简单,CO<sub>2</sub> 首先在金属纳米催化剂表面发生吸附还原反应,引发 \*COOH 中间体的形成,进一步还原后生成产物 CO 和 H<sub>2</sub>。例如,Y. N. Pan 等<sup>[7]</sup>通过生物诱导还原法制备的 Ag 纳米环(组装在烟草花叶病毒外壳蛋白上)表现出较高的 CO<sub>2</sub> 还原催化

活性和选择性,当还原电位( $E$ )为  $-0.91\text{ V vs. RHE}$  时,产物 CO 的法拉第效率( $FE_{\text{CO}}$ )高达 95.0%。K. S. Kwok 等<sup>[8]</sup>首次使用预应变的聚苯乙烯(PS)为基材,对 60 nm 厚的 Au 薄膜进行单向和双向压缩,制备得到新型纳米折叠 Au 催化剂,产物  $FE_{\text{CO}}$  高达 87.5%,这种纳米折叠的几何结构可以改变 Au 晶粒特性,改善质量传输和催化性能;紧密的折叠结构可以减少电解质的质量传递,进而升高电解液的局部 pH 值,降低 HER 的活性,增强产物 CO 的选择性。Y. Feng 等<sup>[9]</sup>采用一种新颖的液体脉冲激光烧蚀(PLAL)技术合成了多孔 ZnO 纳米颗粒(P-ZnO),通过电还原反应得到了具有优异 CO<sub>2</sub>ER 性能的多孔 Zn 纳米颗粒(P-Zn),当还原电位为  $-0.95\text{ V vs. RHE}$  时,产物  $FE_{\text{CO}}$  高达 98.1%。

以甲酸和甲酸盐为主要产物的金属纳米催化剂主要有 Bi、Co、Sn、In、Hg 等,这类电极材料对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力较弱,不能形成稳定的吸附态自由基,使 CO<sub>2</sub> 更易获得电子形成甲酸或甲酸盐。目前许多研究者将注意力集中在无毒、低成本的 Sn 基和 Bi 基材料上,但 Sn 基材料的  $FE$  往往有限,因此 Bi 基材料在还原 CO<sub>2</sub> 方面的潜力不断被挖掘。W. X. Lyu 等<sup>[10]</sup>在 Cu 箔上沉积合成了一种新型 Bi 基纳米催化剂,该催化剂可以在较低还原电位( $-1.5\text{ V vs. Ag/AgCl}$ )下将 CO<sub>2</sub> 还原为甲酸,且当沉积时间为 25 min 时,所制备 Bi/Cu 电极上甲酸盐的  $FE$  最大(91.3%)。与 Bi 板电极相比,Bi/Cu 电极对 CO<sub>2</sub> 还原表现出更高的催化活性。C. Cao 等<sup>[11]</sup>以二维 Bi 基金属-有机薄层材料为前驱体,通过原位电化学转化法制备了超薄铋烯材料(Bi-ene),该材料具有大量暴露的活性位点,较高的本征活性、选择性和部分电流密度,且对甲酸盐的生成表现出良好的稳定性。目前,虽然 Bi 基催化剂在 CO<sub>2</sub>ER 方面具有过电位较低、转化效率较高等优点,但其催化性能仍不能满足较低过电位下对较高电流密度( $j$ )和  $FE$  的实际要求,还需进一步开发性能更好的 Bi 基催化剂。

在众多金属纳米催化剂中,Cu 基催化剂是能将 CO<sub>2</sub> 还原成多种碳氢化合物的有效催化剂之一(见表 1),它可以将 CO<sub>2</sub> 电还原生成 CO、HCOOH、CH<sub>4</sub>

等  $C_1$  产物,也可以生成  $CH_3CH_2OH$ 、 $C_2H_4$  等  $C_2$  产物。B. X. Zhang 等<sup>[12]</sup> 在  $K_2SO_4$  电解液中通过简单的电化学还原方法制备了一种尺寸为 2~14 nm 含缺陷的 Cu 纳米片并用于  $CO_2ER$ , 当还原电位为 -1.18 V vs. RHE 时,该催化剂的  $j$  高达 60 mA/cm<sup>2</sup>,同时乙烯的  $FE$  为 83.2%,具有较高的催化活性和选择性。J. Q. Jiao 等<sup>[13]</sup> 报道了一种 Cu 原子对催化剂 (Cu-APC), 该原子对催化剂具有稳定的  $Cu_1^0-Cu_1^{x+}$  对结构,  $Cu_1^{x+}$  吸附  $H_2O$ , 相邻的  $Cu_1^0$  吸附  $CO_2$ , 两者协同促进  $CO_2$  活化, 所得产物  $FE_{CO}$  大于 92%, 且 RHE 基本被完全抑制。

尽管金属纳米催化剂在  $CO_2ER$  中的应用已取得了较好的研究进展,但仍存在过电位较高、CO 部分  $j_{CO}$  较低、稳定性较差等问题,且金属的物理化学性质(如形貌、粒径、晶面、价态等)与  $CO_2ER$  性能的关系有待进一步研究。

## 1.2 金属合金催化剂

金属合金化也是提高  $CO_2ER$  活性和选择性的方法<sup>[23]</sup>。金属合金的生成常常会改善金属单质的催化性质,达到协同催化的效果。通过合金化引入晶界,可调变金属催化剂表面的吸附性质,提高中间体与表面的结合强度,从而提高其  $CO_2ER$  催化活性。

C. J. Chang 等<sup>[24]</sup> 采用一系列原位表征技术(X 射线吸收光谱、X 射线衍射、拉曼光谱)监测所合成的 Cu-Ag 双金属催化剂在  $CO_2ER$  中的变化过程,发现 Cu-Ag 双金属催化剂会进行结构重组产生

$Cu_{68}Ag_{32}$  合金,而该合金化过程会优化整体催化剂的 d 能带中心,进而稳定其与  $CH_4$  中间产物 \*CHO 的键结,同时弱化催化剂表面 HER 的发生,使得催化剂对产物的  $FE_{CH_4}$  提升至 60% 且能稳定 50 h 以上。D. Kim 等<sup>[25]</sup> 通过精确控制单个纳米颗粒中 Cu 和 Au 原子水平的混合程度制备了不同原子有序度的 Au/Cu 双金属纳米催化剂,发现随着纳米合金中两种原子有序度的提高,催化剂从 HER 占主导转变为  $CO_2ER$  占主导,在 -0.77 V vs. RHE 时  $FE_{CO}$  达到 80%。与无序的 Au/Cu 合金相比,催化剂所需过电位减少约 0.2 V,同时催化转化率提高约 3.2 倍。L. Sarah 等<sup>[26]</sup> 通过电沉积法制备了高比表面积树枝状 Ag-Zn 合金电极材料,发现 Ag-Zn 电极具有较高的催化活性和选择性,产物  $FE_{CO}$  和  $j_{CO}$  分别高达 91% 和 21 mA/cm<sup>2</sup>。此外,电极经连续 40 h 和 100 h 的稳定性测试后,其平均反应选择性仍高达 90% 和 85%,表现出优异的催化稳定性。

虽然金属合金催化剂往往表现出协同催化的效果,但很难精确控制其结构和组成,其自身物理性质的改变、元素分布的不同都可能产生不同的催化效果。因此,金属合金催化剂的成核和形成机制研究将是实现合金催化剂可控制备和提高催化性能的关键。

## 1.3 金属氧化物催化剂

金属氧化物具有高稳定性、低成本、高催化活性等优点,广泛应用于水分解、 $CO_2$  还原、固氮、污染物高级氧化等催化领域<sup>[27]</sup>。金属氧化物普遍存在氧空位,这种内在缺陷有利于促进  $CO_2$  的活化及反应

表 1 Cu 基催化剂的  $CO_2ER$  性能

Table 1 The  $CO_2ER$  performance of copper-based catalysts

样品	产物	$FE/\%$	$E(V \text{ vs. RHE})$	电解液	参考文献
Cu NS (2~14 nm)	$C_2H_4$	83	-1.20	0.1 mol/L $KHCO_3$	[12]
Cu-APC	CO	92	-0.78	0.2 mol/L $NaHCO_3$	[13]
$Cu_2O$	$C_2H_4$	45	-0.95	0.5 mol/L $KHCO_3$	[14]
Cu 纳米管	$C_2H_4$	60	-0.50	10 mol/L KOH	[15]
$Cu_4O_3$	$C_2H_4$	61	-0.64	0.5 mol/L $KHCO_3$	[16]
$CuSn_3$	HCOOH	95	-0.50	0.1 mol/L $KHCO_3$	[17]
$CuO/ZnO$	$CH_3CH_2OH$	48	-0.68	0.1 mol/L KOH	[18]
N-C/Cu	$CH_3CH_2OH$	52	-0.67	1 mol/L KOH	[19]
Cu/C (7 nm)	$CH_4$	76	-1.35	0.1 mol/L $NaHCO_3$	[20]
$CuO_h$ -NCs (75 nm)	$CH_4$	55	-1.25	0.1 mol/L $KHCO_3$	[21]
Cu NWs	$CH_4$	55	-1.25	0.1 mol/L $KHCO_3$	[22]

中间体的形成和稳定,在 CO<sub>2</sub>ER 方面表现出较高的催化效率和选择性。

Y. Chen 等<sup>[28]</sup>在 Sn 基底上电沉积一层 SnO<sub>x</sub> 薄膜后,所得催化剂的局部  $j$  是纯 Sn 电极的 8 倍,产物 FE 是纯 Sn 电极的 4 倍。该研究发现,SnO<sub>x</sub> 参与了 Sn 电极上的 CO<sub>2</sub> 还原过程,有利于 CO<sub>2</sub> 向 HCOOH 转变。M. W. Kanan 等<sup>[29]</sup>将 Cu 片于 500 °C 氧化处理后,在其表面得到一层较厚的 CuO,再将其电还原为 Cu 并应用于 CO<sub>2</sub>ER,发现这种氧化物衍生的 Cu(OD-Cu) 对产物 CO 的选择性远高于未处理的多晶 Cu,在非常低的还原电位(-0.3 V vs. RHE)下产物 FE<sub>CO</sub> 可高达 48%,而多晶 Cu 在该还原电位下基本没有 CO 生成。

尽管金属氧化物催化剂有着可观的 CO<sub>2</sub>ER 性能,但由于其本身性质不稳定,在电催化反应中易被还原,而一旦被还原其催化活性也将随之消失,不利于反应过程的稳定进行。

#### 1.4 金属硫化物催化剂

近年来,硫化物材料及其衍生物因良好导电性、合适带隙、高比容量等优点,在 CO<sub>2</sub>ER 方面表现出了良好的催化性能和应用潜力<sup>[30]</sup>。Z. Han 等<sup>[31]</sup>以 Co(OH)<sub>2</sub> 纳米片阵列作为模板构建了具有多级结构的三维 CoS<sub>2</sub> 纳米笼电催化剂,并将其应用于 CO<sub>2</sub>ER,发现 CoS<sub>2</sub> 的平面 S 具有较高的 CO<sub>2</sub>ER 活性和较低的 HER 活性,是理想的 CO<sub>2</sub>ER 活性位点,通过在 Ar 气氛中煅烧部分移除边缘 S 后,可有效促进 CO 的生成。T. T. Zhuang 等<sup>[32]</sup>利用胶体成核和原位电化学还原方法,制备了一种新型核-壳-空位铜(Cu<sub>2</sub>S-Cu-V)纳米催化剂,通过调控 C—C 偶联之后的竞争反应可抑制烯烃的生成,实现目标产物多碳醇的高效转换,最终多碳醇 FE 为 32%且  $j$  超过 120 mA/cm<sup>2</sup>,醇/烯烃产物比例是相应纯 Cu 催化剂的 6 倍以上。

虽然金属硫化物催化剂在 CO<sub>2</sub>ER 方面展现了良好的催化活性,但目前其研究仍处于初级阶段,未来还需发掘更多金属硫化物基电催化剂以进一步改善其 CO<sub>2</sub>ER 催化性能。

#### 1.5 金属单原子催化剂(SACs)

SACs 是指集多相和均相催化剂优点于一身的

新型催化剂,原子利用率较高,配位环境可调控,具有优异的电催化性能(见表 2)。2011 年,B. T. Qiao 等<sup>[33]</sup>发现 FeO<sub>x</sub> 上分散的单个 Pt 原子在 CO 氧化和 CO 选择性氧化反应中表现出很高的催化活性和稳定性,自此,SACs 引起了研究者的广泛关注。但是单原子具有极高的表面能,在合成过程中易迁移而聚集,因此需要支撑物来稳定 SACs 中这些孤立的单原子。通常稳定金属单原子的方法是将金属负载在载体上,通过两者之间的相互作用诱导金属与相关界面之间的电荷转移,从而提高金属单原子活性中心的固有活性。金属-氮掺杂碳(M-N-C)材料是一类典型的 SACs,具有高活性、高选择性、高稳定性、最大化原子利用率等突出优点,其中原子级分散的金属与 N 的配位结构(M-N<sub>x</sub>)被认为是反应的活性中心<sup>[34-36]</sup>,通过调变 M-N-C 材料的形貌尺寸和电子结构、活性位 M-N<sub>x</sub> 的密度和配位构型,以及碳载体的石墨化程度,可以实现对其催化性能的有效调节。

S. D. Wu 等<sup>[48]</sup>通过水热-热解法合成了一种高活性位 Fe-N<sub>x</sub> 暴露的 Fe-N-C 单原子催化剂。该催化剂在较低的还原电位(-0.64 V vs. RHE)下,产物 FE<sub>CO</sub> 高达 95%,其优异的催化性能主要归功于高度暴露的 Fe-N<sub>x</sub> 活性位点及较大的比表面积和电化学活性表面积。P. L. Lu 等<sup>[49]</sup>通过浸渍-热解法制备了封装在碳纳米管中具有丰富 Ni-N<sub>x</sub> 位点的 Ni SAs/NCNT 催化剂,单原子 Ni 的负载量高达 6.63%。该催化剂在 -0.7~-1.0 V vs. RHE 还原范围内,FE<sub>CO</sub> 稳定在 95%左右,当还原电位为 -1.0 V vs. RHE 时, $j$  达 57.1 mA/cm<sup>2</sup>。

J. Gu 等<sup>[50]</sup>报道了一种单分散 Fe 的 SACs,这种催化剂能够在低至 -0.19 V vs. RHE 的还原电位下发生 CO<sub>2</sub>ER 生成 CO,结果证实,反应的活性位点是单分散的 Fe<sup>3+</sup>,而 Fe<sup>3+</sup> 位点比传统 Fe<sup>2+</sup> 位点更有利于 CO<sub>2</sub> 的吸附和 CO 的脱附。X. Q. Wang 等<sup>[51]</sup>通过调控热解温度制备了含有不同 Co-N<sub>x</sub> 配位结构的 Co-N-C 催化剂,研究发现,低配位的 Co-N<sub>2</sub>-C 催化性能最优,在 -0.63 V vs. RHE 还原电位下, $j$  为 18.1 mA/cm<sup>2</sup>,FE<sub>CO</sub> 高达 94%,TOF 达 18 200 h<sup>-1</sup>。目前,SACs 在 CO<sub>2</sub>ER 方面已取得长足发展,但一方

表2 M-N-C单原子催化剂CO<sub>2</sub>ER性能对比  
Table 2 Comparison of CO<sub>2</sub>ER performance of M-N-C catalysts

样品	产物	FE/%	E/ (V vs. RHE)	j/ (mA·cm <sup>-2</sup> )	转换频率 TOF/(h <sup>-1</sup> )	电解液	文献
Cu-N <sub>4</sub> -NG	CO	80.6	-1.00	—	—	0.1 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[37]
Ni-N-C	CO	98.5	-0.70	1.4	114.9	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[38]
Ni/N/CNT	CO	100	-0.75	29	38 000	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[39]
Fe-N <sub>4</sub> /C	CO	93	-0.60	2.5	11 315	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[40]
Ni <sub>1</sub> -N-C	CO	97	-0.80	27	—	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[41]
NC-CNTS(Ni)	CO	90	-0.69	9	11 650	0.1 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[42]
Mn-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CNT	CO	99	-0.44	14	—	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[43]
NiSA-N <sub>2</sub> -C	CO	97	-0.75	8	3467	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[44]
Ni SAC	CO	97	-0.81	10	6487	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[45]
In-SAs/NC	HCOOH	96	-0.65	8.8	12 500	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[46]
Sb-SAs/NC	HCOOH	94	-0.80	2.8	—	0.5 mol/L KHCO <sub>3</sub>	[47]

注:—表示文献中未提及。

面由于金属单原子较高的表面能使其在制备和反应时容易聚集成金属纳米颗粒或结块,使负载量和稳定性面临巨大挑战;另一方面,SACs表面CO<sub>2</sub>活化为CO<sub>2</sub><sup>-</sup>的内在机制及金属微观结构变化对CO<sub>2</sub>ER性能的影响机制仍不清晰,未来还应进一步开发原位表征技术解析其性能影响机制和催化机理。

综上所述,CO<sub>2</sub>ER催化剂的国内外研究已取得了较大进展,催化性能已达到甚至超过贵金属催化剂,但对催化剂催化机理的研究依然存在很多不足。下一步应深入研究CO<sub>2</sub>ER催化剂的催化机理,探究其电子传递机理及活性位点,以进一步提高CO<sub>2</sub>ER催化剂的催化性能和稳定性。除了催化剂材料本身,电解液、电解池等也会对CO<sub>2</sub>ER催化剂的催化性能产生直接影响,所以优化催化反应体系对提升CO<sub>2</sub>ER催化剂性能有重要意义。

## 2 电解液

目前,国内外在CO<sub>2</sub>ER方面的研究主要集中于电极材料的开发,关于电解液方面的研究相对较少,常用的电解液种类主要包括水系电解液、离子液体电解液、有机溶剂电解液等,分析不同电解液条件下的CO<sub>2</sub>ER过程和反应机理将是未来的研究重点。

### 2.1 水系电解液

CO<sub>2</sub>在水系电解液中的还原过程为:CO<sub>2</sub>首先溶解在水溶液中形成水合态CO<sub>2</sub>,然后吸附在催化剂表面进行还原。然而,由于CO<sub>2</sub>在水溶液中的溶

解度极低,且单纯的水溶液电阻过高,严重影响催化剂的选择性,所以不能直接作为CO<sub>2</sub>ER电解液使用,通过在水溶液中加入无机盐离子,可显著提高溶液的导电性。目前,CO<sub>2</sub>ER电解液一般使用KHCO<sub>3</sub>或NaHCO<sub>3</sub>溶液,此时体系pH值接近中性,一方面可避免电解液与CO<sub>2</sub>直接发生反应,另一方面也可避免催化剂材料被腐蚀<sup>[52]</sup>。

### 2.2 离子液体电解液

离子液体是一种在室温下呈液态且具有优良导电性的溶剂<sup>[53]</sup>。由于离子液体的电导率高、CO<sub>2</sub>溶解度好,同时具有良好的热稳定性和化学稳定性,采用离子液体作为电解液可以有效抑制HER,同时降低反应的还原电位,显著提高CO<sub>2</sub>ER的催化活性和选择性。其中,咪唑类离子液体,在CO<sub>2</sub>ER过程中可以与CO<sub>2</sub>形成[CO<sub>2</sub>-EMIM]中间体,有利于降低CO<sub>2</sub>ER过电位,加速反应的进行<sup>[54]</sup>。D. B. Chu等<sup>[55]</sup>研究发现,以1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIM-BF<sub>4</sub>)为电解液进行CO<sub>2</sub>ER,相同条件下其还原产物的FE高于水和甲醇为电解液时的FE。M. Asadi等<sup>[56]</sup>研究发现,MoS<sub>2</sub>在EMIM-BF<sub>4</sub>离子液体中具有优越的CO<sub>2</sub>ER性能,更有利于产物CO的生成。尽管离子液体作为新型功能化电解液,在CO<sub>2</sub>ER方面已取得了一定的研究成果,但在此过程中离子液体的可设计性和功能化程度并不充分,且对该过程的影响机制不够明确,未来还需加强相关方面的研究。

## 2.3 有机溶剂电解液

CO<sub>2</sub> 分子为非极性分子,在许多有机溶剂中均具有较高的溶解性,且在非水溶剂中进行 CO<sub>2</sub>ER 时可以有效抑制 HER 的进行,如在相同条件下,CO<sub>2</sub> 在甲醇中的溶解度为在水中的 5 倍,且无 HER 的发生。因此,有机溶剂也常用作 CO<sub>2</sub>ER 电解液使用。目前,研究较多的有机溶剂电解液有乙腈(CO<sub>2</sub> 溶解度最高)、甲醇、二甲基亚砜等。S. Kaneco 等<sup>[57]</sup> 研究发现,在甲醇和 NaOH 复合电解液中,Cu 电极上碳氢化合物的 FE 可达 80% 以上。

由于 CO<sub>2</sub> 在非水溶剂中的溶解度较大,可以在有效解决传质受限问题的同时,增大电化学还原 CO<sub>2</sub> 的电流密度,以满足工业化应用要求。此外,在非水溶剂中不存在 HER,催化剂的选择性也会得到显著提升。因此,应用非水溶剂进行 CO<sub>2</sub>ER 是未来研究的主要方向。

## 3 电解池

现阶段,绝大多数关于 CO<sub>2</sub>ER 的研究都是基于 H 型电解池展开的,这种电解池结构简单、易组装,可以快速评价催化剂的反应性能。然而,由于 CO<sub>2</sub> 溶解度和传质过程的限制,H 型电解池上反应  $j$  通常限制在 20 mA/cm<sup>2</sup> 左右,远达不到商业可行水平 (>200 mA/cm<sup>2</sup>)<sup>[58]</sup>。与之相比,连续式流动电解池中气体扩散电极的应用极大地缩短了气体扩散距离,在进行 CO<sub>2</sub>ER 时,CO<sub>2</sub> 分子通过气相直接输送到阴极背面,并快速穿透气体扩散电极到达催化剂表面进行反应<sup>[59]</sup>,  $j$  可高达 500 mA/cm<sup>2</sup>。Z. Chen<sup>[60]</sup> 采用两步胺化策略制备了 M-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub> (M=Ni, Fe, Zn) 催化剂,并分别在 H 型电解池和流动电解池进行 CO<sub>2</sub> 还原测试,结果表明:H 型电解池中, Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub> 催化剂在 -0.5 ~ -1.0 V vs. RHE 的还原电位范围内, FE<sub>CO</sub> 稳定在 85% 以上,当电位为 -1.0 V vs. RHE 时,  $j_{CO}$  为 63.6 mA/cm<sup>2</sup>;而在流动电解池中,  $j_{CO}$  则高达 450 mA/cm<sup>2</sup> (总  $j_{CO}$  高于 500 mA/cm<sup>2</sup>),且 FE<sub>CO</sub> 基本保持不变。然而,在流动电解池中往往使用较高 pH 值电解液(如 KOH 或 NaOH),当  $j_{CO}$  较高时,会在阴极上产生大量的氢氧化物离子,使局部电解液 pH 值升高,并与溶解的

CO<sub>2</sub> 发生化学反应,形成碳酸盐,这些盐在催化剂表面和气体扩散层中沉积,使 CO<sub>2</sub> 质量传输过程减慢甚至停止<sup>[61]</sup>。为缓解流动电解池中电解液杂质在催化剂表面沉积及碳酸盐结晶等问题,膜电极 (Membrane Electrode Assemble, MEA) 反应器逐渐被拓展应用到 CO<sub>2</sub>ER 中。MEA 反应器具有较低的欧姆损耗且阴极无电解液,有望进一步提高 CO<sub>2</sub>ER 的催化性能和整个体系的运行稳定性。如 T. T. Zheng 等<sup>[62]</sup> 将制备的 Ni 单原子催化剂先后应用在 MEA 反应器和 H 型电解池中,发现在 MEA 反应器中 FE<sub>CO</sub> 接近 100%,同时  $j_{CO}$  比在 H 型电解池提高了近 10 倍,所以基于 MEA 的 CO<sub>2</sub> 还原技术被认为是实现工业化的重要技术手段之一。

## 4 结语

在“双碳”背景下,发展高效的 CO<sub>2</sub> 转化新技术已迫在眉睫,本文立足于 CO<sub>2</sub>ER 方面的研究成果,综述了 CO<sub>2</sub>ER 反应体系的研究进展,指出:1) 金属催化剂具有良好的导电性和高选择性,且金属种类不同,所得产物不同,但存在还原电位高、 $j_{CO}$  较低、稳定性较差等问题,且金属物理化学性质与性能之间的关系仍需进一步确定;金属合金化是提高 CO<sub>2</sub>ER 活性和选择性的重要途径,但其结构和组成很难做到精确调控;金属氧化物和金属硫化物也展现出良好的 CO<sub>2</sub>ER 性能,但其性质不稳定;SACs 因其原子利用率较高、配位结构可调等优点,成为现阶段 CO<sub>2</sub>ER 研究的热点,但其负载量和稳定性的提升依然面临严峻挑战。2) CO<sub>2</sub>ER 体系的电解液主要包括水系电解液、离子液体电解液和有机溶剂电解液,其中水系电解液应用较广泛,但其 HER 的发生会使产物选择性受到抑制,而离子液体和有机溶剂电解液中 CO<sub>2</sub> 溶解度较大且可抑制 HER 的发生,这也是未来的主要应用研究方向。3) CO<sub>2</sub>ER 用电解池主要包括 H 型电解池、连续式流动池和 MEA 反应器,其中 MEA 反应器的应用是 CO<sub>2</sub> 催化转化实现工业化的重要技术手段之一。

目前关于 CO<sub>2</sub>ER 方面的研究已取得了一定成果,还需研发更高效的电催化剂,同时优化电解反应装置以进一步提升反应性能,推动电解体系的工业

化应用。具体包括:进一步开发高效非贵金属基电催化剂,通过形貌调控、杂原子掺杂、缺陷工程、异质结构、相转变等策略来调节材料的催化活性,提高产物选择性,同时降低过电位,减少能耗;强化原位表征技术在 CO<sub>2</sub>ER 方面的应用,原位监测 CO<sub>2</sub>ER 过程中反应中间体的演变情况,解析催化机理,为催化剂的设计和筛选提供理论依据;筛选电解液溶剂和支持电解质以优化电解液组成,全面提高 CO<sub>2</sub>ER 性能,同时深入研究不同电解液条件下的催化反应机理;发展新型电极,改进与优化电解池结构,搭建更高性能的反应装置,有效推动 CO<sub>2</sub>ER 的商业化应用。

### 参考文献:

- [1] SCHNEIDER J, JIA H F, MUCKERMAN J T, et al. Thermodynamics and kinetics of CO<sub>2</sub>, CO, and H<sup>+</sup> binding to the metal centre of CO<sub>2</sub> reduction catalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2036–2051.
- [2] LOW J X, DAI B Z, TONG C J, et al. In situ irradiated X-Ray photoelectron spectroscopy investigation on a direct Z-scheme TiO<sub>2</sub>/CdS composite film photocatalyst [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(6): 1802981.
- [3] ZHANG S H, SHI J F, SUN Y, et al. Artificial thylakoid for the coordinated photoenzymatic reduction of carbon dioxide[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 3913–3925.
- [4] ZHANG X B, HAN S B, ZHU B E, et al. Reversible loss of core-shell structure for Ni-Au bimetallic nanoparticles during CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(4): 411–417.
- [5] 刘卫涛, 张桂伟, 平丹, 等. 聚苯胺基 ZnFe-N-C 的制备及其电还原 CO<sub>2</sub> 催化性能研究[J]. *轻工学报*, 2020, 35(1): 55–62.
- [6] APPEL A M, BERCAW J E, BOCATSLY A B, et al. Frontiers, opportunities, and challenges in biochemical and chemical catalysis of CO<sub>2</sub> fixation[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(8): 6621–6658.
- [7] PAN Y N, PASCHOALINO W J, BAYRAM S S, et al. Biosynthesized silver nanorings as a highly efficient and selective electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(40): 18595–18603.
- [8] KWOK K S, WANG Y X, CAO M C, et al. Nano-folded gold catalysts for electroreduction of carbon dioxide[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(12): 9154–9159.
- [9] FENG Y, CHENG C Q, ZOU C Q, et al. Electroreduction of carbon dioxide in metallic nanopores through a pincer mechanism [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(43): 19459–19465.
- [10] LYU W X, ZHOU J, BEI J J, et al. Electrodeposition of nano-sized bismuth on copper foil as electrocatalyst for reduction of CO<sub>2</sub> to formate[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 393: 191–196.
- [11] CAO C, MA D D, GU J F, et al. Metal-organic layers leading to atomically thin bismuthene for efficient carbon dioxide electroreduction to liquid fuel[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35): 15014–15020.
- [12] ZHANG B X, ZHANG J L, HUA M L, et al. Highly electrocatalytic ethylene production from CO<sub>2</sub> on nanodefected Cu nanosheets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(31): 13603–13613.
- [13] JIAO J Q, LIN R, LIU S J, et al. Copper atom-pair catalyst anchored on alloy nanowires for selective and efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> [J]. *Nature Chemistry*, 2019, 11(3): 222–228.
- [14] ZHANG W, HUANG C Q, XIAO Q, et al. A typical oxygen-bearing copper boosts ethylene selectivity toward electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(26): 11417–11427.
- [15] WANG Y X, SHEN H, KEN L, et al. Copper nanocubes for CO<sub>2</sub> reduction in gas diffusion electrodes [J]. *Nano Letters*, 2019, 19(12): 8461–8468.
- [16] MARTIC N, RELLER C, MACACAULEY C, et al. Parameconite-enriched copper-based material as an efficient and robust catalyst for electrochemical carbon dioxide reduction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(29): 1901228.
- [17] ZHENG X L, JI Y F, TANG J, et al. Theory-guided Sn/Cu alloying for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction at low overpotentials[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 2(1): 55–61.
- [18] REN D, GAO J, PAN L F, et al. Atomic layer deposition of ZnO on CuO enables selective and efficient electroreduction of carbon dioxide to liquid fuels[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(42): 15036–15040.
- [19] WANG X, WANG Z Y, ARQUER F, et al. Efficient electrically powered CO<sub>2</sub>-to-ethanol via suppression of deoxygenation[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(6): 478–486.
- [20] MANTHIRAM K, BEBEERWYCK B J, ALIVISATOS A P. Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13319–13325.
- [21] IYEBFAR P, HUANG J F, GREGORIO G L, et al. Size dependent selectivity of Cu nano-octahedra catalysts for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CH<sub>4</sub> [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(60): 8796–8799.
- [22] LI Y F, CUI F, ROSS M B, et al. Structure-sensitive CO<sub>2</sub> electroreduction to hydrocarbons on ultrathin 5-fold twinned copper nanowires [J]. *Nano Letters*, 2017, 17

- (2):1312-1317.
- [23] 张钰宁,钮东方,胡硕真,等.基于纳米金属的增强效应在 CO<sub>2</sub> 电还原反应中的应用进展[J].电化学,2020,26(4):495-509.
- [24] CHANG C J, LIN S C, CHEN H C, et al. Dynamic reoxidation/reduction-driven atomic interdiffusion for highly selective CO<sub>2</sub> reduction toward methane[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142 ( 28 ): 12119 - 12132.
- [25] KIM D, XIE C L, BECKNELL N, et al. Electrochemical activation of CO<sub>2</sub> through atomic ordering transformations of AuCu nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(24):8329-8336.
- [26] SARAH L, DAVID M, JULIETTE B, et al. High-current-density CO<sub>2</sub>-to-CO electroreduction on Ag-alloyed Zn dendrites at elevated pressure[J]. Joule, 2020, 4 ( 2 ): 395 - 406.
- [27] ZHUANG G, CHEN Y, ZHUANG Z, et al. Oxygen vacancies in metal oxides: Recent progress towards advanced catalyst design [J]. Science China Materials, 2020, 63 ( 11 ): 2089-2118.
- [28] CHEN Y, KANAN M W. Tin oxide dependence of the CO<sub>2</sub> 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.
- [29] KANAN M W, LI C W. CO<sub>2</sub> reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu<sub>2</sub>O films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(17):7231-7234.
- [30] QIN R X, LIU P X, FU G, et al. Strategies for stabilizing atomically dispersed metal catalysts[J]. Small Methods, 2018, 2(1):1700286.
- [31] HAN Z, HU Q, CHENG Z, et al. High-performance overall CO<sub>2</sub> splitting on hierarchical structured cobalt disulfide with partially removed sulfur edges[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(25):2000154.
- [32] ZHUANG T T, LIANG Z Q, SEIFITOKALDANI A, et al. Steering post-C-C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols[J]. Nature Catalysis, 2018, 1(6):421-428.
- [33] QIAO B T, WANG A Q, YANG X F, et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt<sub>1</sub>/FeO<sub>x</sub> [J]. Nature Chemistry, 2011, 3(8):634-641.
- [34] JU W, BAGGER A, HAO G P, et al. Understanding activity and selectivity of metal-nitrogen-doped carbon catalysts for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> [J]. Nature Communications, 2017, 8(1):944-952.
- [35] PAN Y, SUN K A, LIU S J, et al. Core-shell ZIF-8@ZIF-67 derived CoP nanoparticles-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient over-all water splitting[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(7):2610-2618.
- [36] 朱红林,李文英,黎挺挺,等.CO<sub>2</sub>电还原用氮掺杂碳基过渡金属单原子催化剂[J].化学进展,2019,31(7):939-953.
- [37] XU C C, ZHI X, WANG D, et al. Highly selective two-electron electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on single-atom Cu catalysts[J]. Small Structures, 2020, 2(1):2000058.
- [38] ZHENG W Z, CHEN F, ZENG Q, et al. A universal principle to accurately synthesize atomically dispersed metal-N-4 sites for CO<sub>2</sub> electroreduction [J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12: 108.
- [39] JIN S, NI Y X, HAO Z M, et al. A universal graphene quantum dot tethering design strategy to synthesize single-atom catalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(49):2885-21889.
- [40] LI X G, XI S B, SUN L B, et al. Isolated FeN<sub>4</sub> sites for efficient electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. Advanced Science, 2020, 7(17):2001545.
- [41] JIAO L, YANG W J, WAN G, et al. Single-atom electrocatalysts from multivariate metal-organic frameworks for highly selective reduction of CO<sub>2</sub> at low pressures [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(46):20589-20595.
- [42] FAN Q, HOU P F, CHIO C, et al. Activation of Ni particles into single Ni-N atoms for efficient electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> [J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(5):1903068.
- [43] FENG J Q, GAO H S, ZHENG L R, et al. A Mn-N<sub>3</sub> single-atom catalyst embedded in graphitic carbon nitride for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction [J]. Nature Communications, 2020, 11(1):4341.
- [44] GONG Y A, JIAO L, QIAN Y Y, et al. Regulating the coordination environment of MOF-templated single-atom nickel electrocatalysts for boosting CO<sub>2</sub> reduction [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 132(7):2727-2731.
- [45] LI Z D, HE D, YAN X, et al. Size-dependent nickel-based electrocatalysts for selective CO<sub>2</sub> reduction [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 132(42):18731-18736.
- [46] SHANG H S, WANG T, PEI J J, et al. Design of a single-atom indium (delta<sup>+</sup>)-N<sub>4</sub> interface for efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> to formate[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(50):22465-22469.
- [47] JIANG Z L, WANG T, PEI J J, et al. Discovery of main group single Sb-N<sub>4</sub> active sites for CO<sub>2</sub> electroreduction to formate with high efficiency[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(9):2856-2863.
- [48] WU S D, LYU X N, PIN D, et al. Highly exposed atomic Fe-N active sites within carbon nanorods towards electro-



- catalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 340: 135930.
- [49] LU P L, YANG Y J, YAO J N, et al. Facile synthesis of single-nickel-atomic dispersed N-doped carbon framework for efficient electrochemical CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 241: 113–119.
- [50] GU J, HSU C S, BAI L C, et al. Atomically dispersed Fe<sup>3+</sup> sites catalyze efficient CO<sub>2</sub> electroreduction to CO [J]. *Science*, 2019, 364(6445): 1091–1094.
- [51] WANG X Q, CHEN Z, ZHAO X Y, et al. Regulation of coordination number over single Co sites: Triggering the efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(7): 1962–1966.
- [52] 彭奎霖, 李桂林, 江重阳, 等. 电解液调控 CO<sub>2</sub> 电催化还原性能微观机制的研究进展 [J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(7): 20220238.
- [53] HUANG Y J, CUI G K, ZHAO Y L, et al. Preorganization and cooperation for highly efficient and reversible capture of low-concentration CO<sub>2</sub> by ionic liquids [J]. *Chemical Communications*, 2019, 56(43): 13293–13297.
- [54] BJORN B, PRABUDDHA M, JOHN L H, et al. Vibrational sum-frequency generation study of the CO<sub>2</sub> electrochemical reduction at Pt/EMIM-BF<sub>4</sub> solid/liquid interfaces [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, 800: 144–150.
- [55] CHU D B, QIN G X, YUAN X M, et al. Fixation of CO<sub>2</sub> by electrocatalytic reduction and electropolymerization in ionic liquid-H<sub>2</sub>O solution [J]. *ChemSusChem*, 2008, 1(3): 205–209.
- [56] ASADI M, KUMAR B, BEHRANGINIA A, et al. Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4470.
- [57] KANECO S, IIBA K, KATSUMATA H, et al. Effect of sodium cation on the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at a copper electrode in methanol [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, 11(4): 490–495.
- [58] SUN Z, MA T, TAO H, et al. Fundamentals and challenges of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction using two-dimensional materials [J]. *Chem*, 2017, 3(4): 560–587.
- [59] 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): 510520.
- [60] CHEM Z, ZHANG X, LIU W, et al. Amination strategy to boost the CO<sub>2</sub> electroreduction current density of M-N/C single-atom catalysts to the industrial application level [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14: 2349–2356.
- [61] XU Y, EDWARDS J P, LIU S, et al. Self-cleaning CO<sub>2</sub> reduction systems: unsteady electrochemical forcing enables stability [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6(2): 809–815.
- [62] ZHENG T T, JIANG K, TA N, et al. Large-scale and highly selective CO<sub>2</sub> electrocatalytic reduction on nickel single-atom catalyst [J]. *Joule*, 2019, 3(1): 265–278.

## Research progress of reaction system for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction

PING Dan<sup>1</sup>, ZHANG Yifei<sup>1</sup>, ZHANG Guiwei<sup>1</sup>, CHAI Zihan<sup>2</sup>, YI Feng<sup>1</sup>, HUANG Siguang<sup>1</sup>, HAN Jingli<sup>1</sup>

1. College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

2. College of International Education, Henan Normal University, Xinxiang 453000, China

**Abstract:** Against issues of the high overpotential, low conversion efficiency, and poor product selectivity of electrochemical CO<sub>2</sub> reduction (CO<sub>2</sub>ER), the research progress of electrocatalysts, electrolytes, and electrolytic cells were reviewed. It was found that the currently developed electrocatalysts contained metal nanoparticles, metal alloy, metal oxides, metal sulfide and single metal atoms. Their catalytic activity, selectivity and stability could be enhanced by adjusting the structure and particle size of electrocatalysts, doping additional elements or introducing structural defects. The electrolyte of CO<sub>2</sub>ER included aqueous electrolyte, ionic liquid electrolyte and organic electrolyte. At present, the aqueous electrolyte was widely applied, but its selectivity was inhibited by the side hydrogen evolution reaction. The ionic liquid electrolyte and organic electrolyte has high solubility of CO<sub>2</sub> and could restrain the hydrogen evolution reaction, which was considered as the main application research direction in the future. The CO<sub>2</sub>ER can be conducted in H-type cell, continuous flow cell and MEA reactors, among which MEA is one of the important technology to realize the scale application of electrochemical CO<sub>2</sub> conversion. In the future, the reaction mechanism should be further studied, and the active sites should be probed to realize the precise control of catalytic performance and stability. Meanwhile, the novel electrolytes should be developed and the design of electrolytic cell should be modified in order to further improve the catalytic performance.

**Key words:** carbon dioxide; electrochemical reduction; electrolyte; electrolytic cell