

电化学反应性捕集 CO₂ 研究进展与挑战

武中志, 刘静怡, 王茹洁*, 汪黎东*

(华北电力大学 环境科学与工程系 河北省燃煤电站烟气多污染物协同控制重点实验室, 河北 保定 071003)

摘要: CO₂捕集是控制温室气体排放的关键技术之一, 电化学反应性 CO₂还原是关闭人工碳循环的有效途径, 但 CO₂捕集和电化学反应性 CO₂还原过程均为能源密集型过程。过去的研究将它们视为两个相互独立的技术和科学领域进行发展。通过直接电解捕集介质(如胺基富液和碳酸氢盐), 将上游的碳捕集和下游的电化学还原过程进行集成耦合, 可以避免高能耗的捕获介质再生和 CO₂释放环节, 消除 CO₂的运输和存储操作, 降低整体工艺的运行成本, 提升整个碳循环的能量效率和经济效益, 为节约能源和经济高效地捕集利用 CO₂提供了一个潜在的解决方案。本文总结了目前电化学反应性捕集 CO₂的研究进展, 论述了在电极和电解质方面取得的成果, 讨论了影响集成电解效率的限制因素, 并分析了各类因素的潜在影响机制和可能的反应路径。最后, 强调了直接电化学反应性捕集介质领域的主要挑战和机遇, 并对未来耦合碳捕集与电化学反应性利用过程的发展进行展望。

关键词: CO₂捕集; 电化学反应; 捕集介质; ERCC; 电解效率; CO₂捕集与利用集成

中图分类号: X51

文献标识码: A

Advances and challenges in electrocatalysis for reactive capture of CO₂

WU Zhongzhi, LIU Jingyi, WANG Rujie*, WANG Lidong*

(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: CO₂ capture is a key technology to control greenhouse gas emissions, and electrochemical CO₂ reduction is an effective way to close the artificial carbon cycle. However, both CO₂ capture and electrochemical CO₂ reduction are energy-intensive processes, which are regarded as two independent technical and scientific fields in previous studies. The upstream carbon capture and downstream electrochemical reduction processes can be integrated and coupled through direct electrolysis of the capture medium (such as amine rich solution and bicarbonate), which can avoid the regeneration of the capture medium with high energy consumption and CO₂ release, eliminate the transportation and storage of CO₂, reduce the operating cost of the overall process, and improve the energy efficiency and economic benefits of the entire carbon cycle. It provides a potential solution to save energy and capture CO₂ economically and efficiently. In this paper, the advances in electrochemical reactivity CO₂ capture are summarized, the achievements in electrodes and electrolytes are discussed, the limiting factors affecting the efficiency of integrated electrolysis are discussed, and the potential mechanisms and possible reaction paths of various factors are analyzed. Finally, the main challenges and opportunities in the field of direct electrochemical reduction of capture media are highlighted, and the future development of coupled carbon capture and electrochemical utilization processes is prospected.

Keywords: CO₂ capture; Electrochemical reduction; Trapping medium; ERCC; Electrolytic

收稿日期: 2023-11-23

DOI: 10.20078/j.eep.20231207

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52325004, 22178096); 河北省自然科学基金资助项目(B2021502009); 中央高校基本科研业务费经费资助项目(2023MS143)

作者简介: 武中志(1999—), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 研究方向为电化学反应性捕集 CO₂。E-mail: 15069115569@163.com

通讯作者: 王茹洁(1983—), 女, 河北石家庄人, 副教授, 研究方向为环境工程及新能源领域的研究工作。E-mail: rujiewang@gmail.com

汪黎东(1978—), 男, 新疆石河子人, 教授, 研究方向为大气污染控制。E-mail: wld@ncepu.edu.cn

0 引言

随着工业化和人类活动的增长,大量 CO₂ 等温室气体被排放到大气中,引起了包括温室效应在内的一系列气候问题。2022 年举办的《联合国气候变化框架公约》第二十七次缔约方大会通过了“沙姆沙伊赫实施计划”,重申了《巴黎协定》“将全球平均气温较前工业化时期上升幅度控制在 2℃ 以内”的长期目标。当前我国以煤电为主的能源结构在短期内难以改变,在不可能完全放弃化石能源的条件下,碳捕集与利用(Carbon Capture and Utilization, CCU)技术作为碳中和技术中不可或缺的组成部分,是目前实现化石能源低碳化的技术选择之一,也是实现《巴黎协定》温控目标的关键技术手段和托底技术保障。

CCU 技术被认为是减缓大气中 CO₂ 浓度增加的最有前途的手段之一,通过直接利用空气或烟气中的 CO₂ 作为化学工业的底物,引入可持续的碳循环^[1]。通过这种方式,大部分从能源生产或工业过程中释放出来的 CO₂ 可以被重新转化为燃料或化学品。然而,捕集、储存和释放 CO₂ 并加以利用的过程所需能量与成本很高,不利于工业中大规模应用^[2]。

CO₂ 捕集作为 CO₂ 捕集、利用与封存技术(Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS)技术中的关键环节,经过多年发展,众多技术中以乙醇胺(MEA)为基础发展的混合胺、离子液体、相变溶剂等化学吸收法捕集 CO₂ 的技术最为成熟,并且已将其成功应用于大型试验或工业示范项目,目前存在的问题主要是捕集过程能耗高、设备投资大和维护成本高。CO₂ 电催化还原的反应条件温和、工艺可控、系统简单且易扩大规模,是将捕集的 CO₂ 进一步升级为燃料或增值化学品的主要技术。然而 CO₂ 分子结构线性对称且 C=O 键长较短,热力学稳定且动力学为惰性,CO₂ 转化首先要将直线结构的 CO₂ 活化为弯曲结构的中间体(CO₂⁻)。CO₂ 的分子结构决定了其具有弱电子给予、较强电子接受、强稳定性的特性,因此 CO₂ 被活化并转化,需要强电子供体、高效的催化剂或高能量输入,尤其是上述碳原子从 sp² 到 sp³ 杂化转变的单电子反应所需电势高达 -1.9 V(vs. SHE)。此外,由于 CO₂ 在介质中溶解度偏低,导致电流密度低、CO₂ 转化效率低、产品分离成本高等问题,限制了其工业化发展。因此,如图 1 所示,将捕集和转化步骤进行耦合,对于提高效率、降低成本而言至关重要。

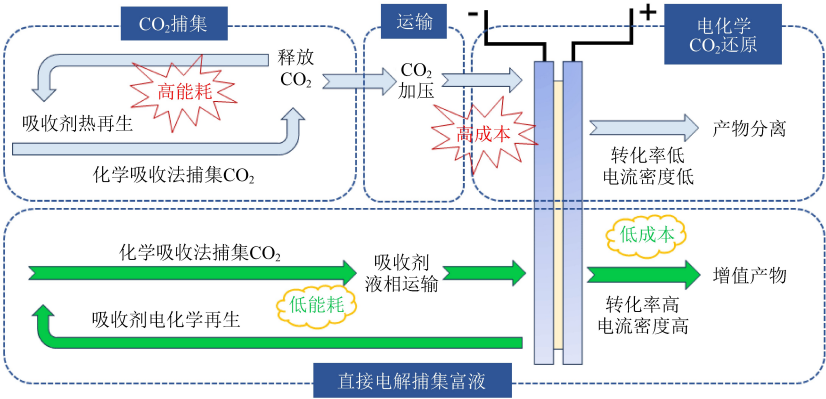


图 1 传统 CCU 技术-吸收-解吸-电解和直接电解捕集介质的工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of traditional CCU technology-absorption-desorption-electrolysis and direct electrolysis of trapping medium

迄今为止,CO₂ 捕集和电化学反应的研究大多是独立进行的,对 CO₂ 捕获和转化的综合研究相对较少。直接电催化还原 CO₂ 捕集液的技术还处于初级阶段,大多数研究仍然采用气相电还原中实施的类似技术和策略来推进直接电催化还原碳捕集液。大多数报道的捕集介质中 CO₂ 电还原的

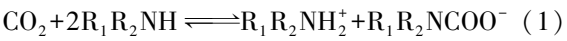
活性和产物选择性也不如气相 CO₂ 电催化转化的性能。最近,结合 CO₂ 捕集利用集成系统(Integrated Carbon Capture and Utilization, ICCU)或反应性捕集(Reactive Capture of CO₂, RCC)^[3]的概念,经实验室规模的可行性测试得到证实,引起了学术界的广泛关注。

本文综述总结了目前国内外学者对直接电解碳捕集液的研究进展 (2017—2023), 并在此基础上讨论了在电解质选择、催化剂选择、反应物碳源、体系质子源、反应路径、机理分析等方面所取得的进展, 并提出一系列推进集成电解的策略以促进 CO₂ 综合利用技术的发展, 最后总结了这一新兴研究领域的主要挑战与机遇。

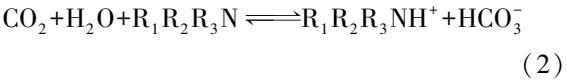
1 CO₂捕集

碳捕集技术主要分为燃烧前捕集、燃烧中捕集和燃烧后捕集。其中燃烧后捕集是现阶段最成熟、应用最为广泛的捕集技术。燃烧后烟气 CO₂ 捕集方法主要包括吸附法、吸收法、膜分离法等, 每种技术都有自身的优缺点。其中以胺基吸收剂为主的化学吸收法是目前最为成熟的捕集方法。以 MEA 为基础发展衍生而出众多的混合胺、相变体系和离子液体等吸收剂, 在提升吸收量、吸收速率、降低再生能耗等方面不断完善。常用的胺基吸收剂按照结构可以分为伯胺、仲胺、叔胺, 根据自身结构不同, 生成的产物种类也有区别, 各类胺与 CO₂ 的反应为:

伯胺/仲胺:

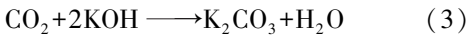


叔胺:



利用胺基吸收剂捕集 CO₂ 的技术在实验室研究阶段已趋于成熟, 现阶段逐步向工业化应用发展, 而且在研究不断深入的推动下, 全球各地均已开展或正在进行碳捕集的大型试验或工业示范。

碱液吸收剂 (NaOH 或 KOH) 是直接空气捕集 (Direct Air Capture, DAC) 工艺典型的化学吸收剂, 也是最早期从工业尾气进行碳捕集的吸收剂。现阶段其碳捕集方面的研究同样趋于成熟, 碱性氢氧化物溶液碳捕集技术已成功实现商业应用。碱液 (以 KOH 为例) 与 CO₂ 的反应为:



虽然关于上述两种吸收剂的碳捕集相关研究均十分成熟, 但其吸收剂再生过程需要高温加热才能实现, 对于热源过分依赖, 在应用过程中所需再生能耗居高不下。

2 电化学还原 CO₂

电化学 CO₂ 还原 (Electrocatalytic CO₂ Reduc-

tion, ECO₂R) 是一种具有潜力的转化技术, 相比于其它还原方式, 电催化还原 CO₂ 因系统结构简单、反应条件温和、易于模块化和转化规模可控等优点, 近年来受到了更多的关注。该技术能够在催化剂的作用下充分利用绿电, 将 CO₂ 转化为高附加值的化学品或燃料, 可实现 CO₂ 的绿色综合利用, 有助于解决温室效应, 被寄予厚望。电催化还原作为一种环境可持续的选择, 还可以闭合 CO₂ 捕获和利用之间的循环。

ECO₂R 反应发生在气-液-固三相界面处, 是一种异相催化过程。ECO₂R 过程一般包括 3 个步骤: (1) CO₂ 在电催化剂表面吸附; (2) 电子转移或者质子迁移, 即利用高能电子使 CO₂ 稳定的线性结构在催化剂表面活化, 转化为不同弯曲构型的过渡态, 从而分裂 C=O 或形成 C-H; (3) 产物的构型重排和脱附, 不同的催化剂反应路径不同, 电子转移数也不同, 因此还原产物也不一样。CO₂ 在催化剂表面经历不同的反应路径后会生成不同的产物, 相应产物对应的标准电极电势见表 1。

表 1 水溶液中 ECO₂R 及析氢反应 (Hydrogen Evolution Reaction, HER) 的电极电势

Table 1 Electrode potentials of ECO₂R and HER in aqueous solution

ECO ₂ R 还原半反应	电极电势/V (vs. RHE)
CO ₂ (g)+2H ⁺ +2e ⁻ \longrightarrow CO(g)+H ₂ O(l)	-0.53
CO ₂ (g)+2H ⁺ +2e ⁻ \longrightarrow HCOOH(l)	0.61
CO ₂ (g)+6H ⁺ +6e ⁻ \longrightarrow CH ₃ OH(g)+H ₂ O(l)	-0.38
CO ₂ (g)+8H ⁺ +8e ⁻ \longrightarrow CH ₄ (g)+2H ₂ O(l)	-0.24
2CO ₂ (g)+12H ⁺ +12e ⁻ \longrightarrow C ₂ H ₄ (g)+4H ₂ O(l)	-0.34
2CO ₂ (g)+12H ⁺ +12e ⁻ \longrightarrow C ₂ H ₅ OH(l)+3H ₂ O(l)	-0.33
3CO ₂ (g)+18H ⁺ +18e ⁻ \longrightarrow C ₃ H ₇ OH(l)+5H ₂ O(l)	-0.31
2H ⁺ +2e ⁻ \longrightarrow H ₂ (g)	-0.42

现阶段针对电催化 CO₂ 还原的研究, C1 产物中 CO 和甲酸已经可以实现接近 100% 的法拉第效率 (FE) [4-5], 甲烷的 FE 能达到 80% 以上 [6], 甲醇的 FE 可接近 70% [7]; C2 产物中乙烯和乙醇的 FE 也已经达到了 70%~80% 的水平 [8-9], 近期研究表明, C3 产物中丙烷的 FE 达到了 91% [10], 电化学还原 CO₂ 技术已趋于成熟。

3 电化学反应性捕集 CO₂

近年来人们对“反应性碳捕集”概念的兴趣日益增加, 在这个过程中, 电催化还原过程的反应物不是传统 CCU 过程中的气相 CO₂, 而是 CO₂ 吸收

过程的产物,如氨基甲酸酯、碳酸氢盐等^[11],避免了 CO₂的释放过程,从而消除了高能耗的吸收剂再生步骤。由 MEA 等吸收剂形成的氨基甲酸酯可能会提高电解过程产物形成的速度,氨基甲酸酯具有比气态 CO₂更高的溶解度,这意味着反应底物(无论是氨基甲酸酯本身还是在溶液中释放的 CO₂)的浓度更高,这提供了比气相 CO₂电催化还原情景下 CO₂局部浓度更高的环境条件。在电化学反应性捕集 CO₂(Electrocatalysis for Reactive Capture of CO₂, ERCC)过程中,氨基甲酸酯和质子化胺也可以充当电荷载体(有或没有额外的支持电解质),这是实现电催化所必需的,吸收产物的其他作用也会在未来的研究中进一步被发掘^[12]。

3.1 电解质的选择

逐渐成熟的碳捕集技术为后续 ERCC 的研究提供了坚实的基础,基于燃烧后捕集发展的胺基吸收剂和依托于 DAC 工艺发展的碱液吸收剂,现阶段碳捕集技术已逐步进入工业化示范阶段,基于上述吸收剂产物的多样性和自身物性的不同,为 ERCC 的研究提供了多种选择。

3.1.1 基于胺基吸收剂的研究

MEA 是 CO₂捕集技术中研究最为成熟的吸收剂,在直接电解碳捕集液的研究中被作为优先考虑的体系。在 2017 年的一项早期研究中,CHEN 等^[13]对 CO₂饱和的 30% MEA 水溶液中的电化学反应进行了研究,涉及的金属催化剂包括 In、Pb、Ag、Sn、Bi、Pd、Cu 和 Zn 等。结果表明,几乎所有催化剂的 HER 均占主导地位。作者推测,由于 MEAH⁺(pK_a = 9.4)的 pK_a 值低于 HCO₃⁻(pK_a = 10.3)和 H₂O(pK_a = 15.7),其质子结合力较弱。因此,HER 主要通过还原胺基质子进行,即质子化胺在体系中作为质子源,供应 HER 所需的质子。研究还发现,通过提高电极表面孔隙率并添加表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB))可以抑制竞争性 HER,这两种手段结合起来能够加快 MEA 捕集液中的 CO₂转化为 CO 和甲酸盐的反应速度。产物的 FE 依赖于所用电极种类与处理方式,在-1.8 V(vs. RHE)时,多孔 Pb 电极甲酸盐的 FE 为 60.8%,多孔 Ag 电极 CO 的 FE 为 38.2%。KRAATZ 等^[14]测试了 MEA、乙二胺(EDA)和癸胺(DCA)等多种胺基吸收剂的 ERCC 性能,EDA 表现出最高的电流密度(18.4 mA/cm²)和 FE(58%),作者认为 EDA 的电化学性能得益于其多胺基结构,使体系中含碳物质增

加,从而促进还原反应进行。

MEA 捕集介质中存在的竞争性 HER 是有待解决的难题。LEE 等^[15]发现在直接电解 30% MEA 饱和吸收液时,体系中只发生了质子的还原,产物中只有 H₂存在。然而,当加入碱阳离子(如 K⁺、Cs⁺)、温度提高到 70 °C、电流密度为 50 mA/cm²时,Ag 电极上的 FE_{CO} 高达 72%。这是因为在胺液电解质中引入碱阳离子会改变电催化双层的组成,促进了非均相电子向氨基甲酸酯的转移,从而实现氨基甲酸酯的直接电解。为考察整个体系运行的稳定性,此研究进行了 10 次 10 小时的吸收-电还原循环过程,结果表明体系的 FE 无明显变化,验证了 MEA 作为电解质可以进行直接电解的可行性。

基于上述针对 MEA 体系的研究,KIM 等^[16]首次将合成催化剂应用到直接电解碳捕集液的体系中,合成了嵌入在氮掺杂碳上的单原子镍催化剂(Ni-N/C)。在 CO₂饱和的 MEA 溶液中进行电解,FE_{CO}最高可达 78.3%。此外该研究还比较了不同金属催化剂、不同种类胺捕集液、同种胺液不同浓度、体系中添加不同碱金属离子、不同温度等条件下对 FE 的影响,对其反应路径与反应物碳源做了推测分析,并对各类影响因素的潜在机制进行了分析和总结,对后续研究提供帮助。

MEA 吸收 CO₂饱和后会形成氨基甲酸酯、碳酸氢根、质子化胺,其含碳产物主要为氨基甲酸酯,由于其稳定性较高,无论是 CO₂的释放或是 N—C 键的断裂都需要一定的能量,这就为直接电解氨基甲酸酯的过程增加了难度。在这种情况下,研究人员关注到空间位阻胺和三级胺的吸收体系,由于胺结构的问题,其主要吸收产物为碳酸氢盐,稳定性与氨基甲酸酯相比较差,更易释放 CO₂。AHMAD 等^[17]借鉴电极表面结构处理和添加表面活性剂的方法,测试了不同浓度的 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP)溶液在 Ag、Cu 和 Zn 金属电极上的电化学还原性能。在 1 mol/L AMP 溶液中添加表面活性剂 CTAB,采用 HCl 处理的 Ag 电极,可使 FE_{CO} 达到 91%。不稳定的 AMP 吸收产物、HCl 处理产生的 Ag 纳米团簇和 CTAB 形成的致密双电层协同作用抑制了 HER 发生,并促进 CO 的高选择性。

考虑到水胺体系中的水以及质子化胺提供质子将促进竞争性 HER,部分研究人员转而开始探究非水吸收体系 ERCC 的潜力。在非水电解质中

KHURRAM 等^[18]首次证明了电化学条件下胺-CO₂的活性。为了避免竞争性的 HER,在二甲亚砜(DMSO)中用 Li⁺盐对与 2-乙氧基乙胺(EEA)结合的 CO₂进行电化学还原。如图 2(a)所示,金属 Li 被用作阳极,为反应提供持续的碱阳离子来源,碳被用作阴极基质。研究表明,使用非水溶剂更有利于抑制 HER,没有胺介入的电池对物理吸附的 CO₂转化表现出可忽略的活性,但在有胺的情况下其活性明显改善。正如文中所讨论的,活性物种被确认为是一个与碱阳离子相关的氨基甲酸酯(即 EEA-COO-Li⁺),如图 2(b)所示。鉴于 Li⁺的可用性,固体 Li₂CO₃是主要的产物,同时还有共同产生的碳。同位素标记证实,所产生的固体碳酸盐选择性地来自于 CO₂。此外,后续在此基础上研究了多种碱阳离子对系统电解性能的影响^[19],进一步说明了碱阳离子的加入有助于提升

系统的导电性,如图 2(c)和(d)所示,碱阳离子还起到活化吸收产物并促进反应进行的作用,且不同碱阳离子对于系统电解性能提升程度不同,这也为 ERCC 过程提供了一种新的策略。

上述报道虽然证明了非水体系可避免 HER 的发生,但其电化学性能过度依赖于电池的构造,较难与烟气 CO₂ 捕集过程相结合。BHATTACHARYA 等^[20]进一步研究了氨基甲酸酯在非水介质中的还原,研究了苯胺、吗啉、二乙胺(DEA)、三乙胺(TEA)和三乙醇胺(TEOA)等胺类在乙腈中与 TBAPF₆盐结合的循环伏安特性,在 CO₂存在的情况下观察到了电催化活性,证明了各种胺溶液实现 ERCC 的可行性;然而在这些实验中缺乏活性离子源(如碱金属或水),反应过程中会不可逆地消耗胺或溶剂来生成质子化产物,这将限制电解过程。

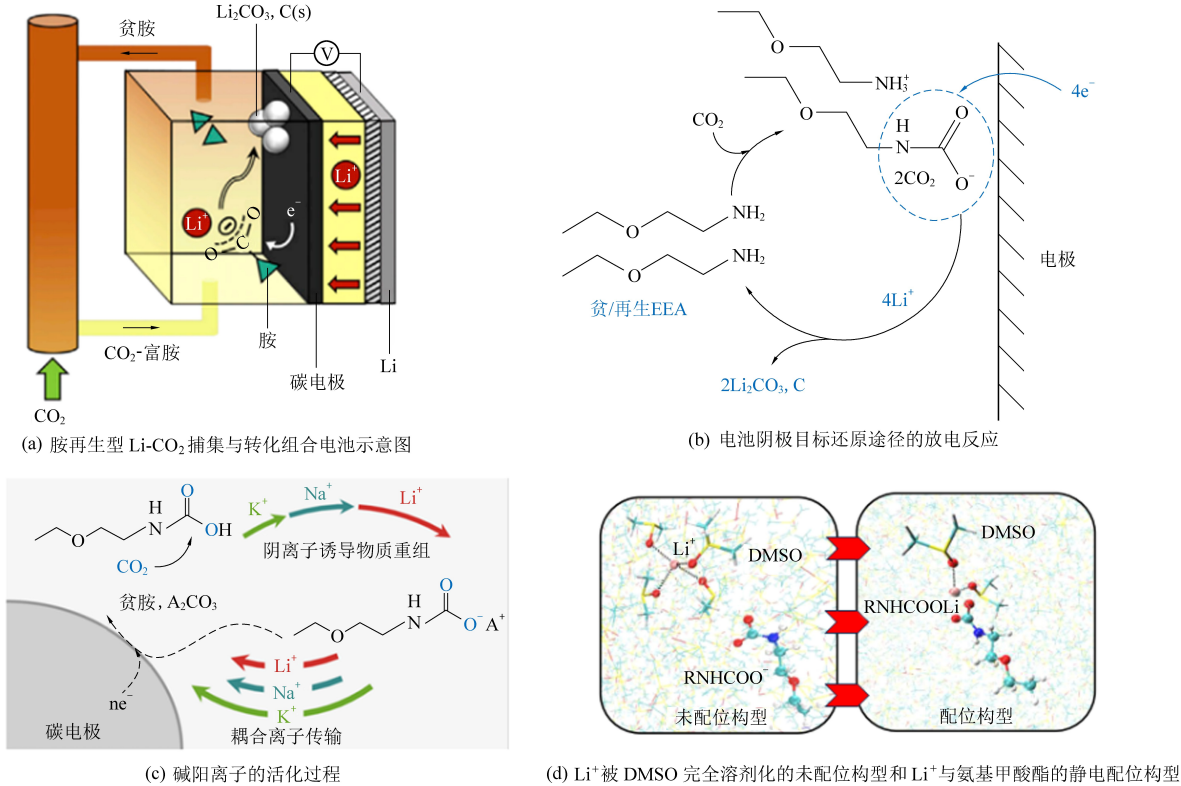


图 2 CO₂捕集与电化学转化过程的电池示意图及反应方案^[18-19]

Fig. 2 Schematic diagram of the battery for CO₂ capture and electrochemical conversion process and the reaction scheme^[18-19]

上述研究证明了非水体系抑制析氢与实现电催化还原的可能性,但就吸收-电催化还原的完整过程并未做过研究。PEREZ GALLENT 等^[21]在非水介质中做了完整测试,其使用空间位阻胺 AMP 与四乙基氯化铵(TEACl)在碳酸丙烯酯(PC)的电解质溶液进行研究,发现反应产物来自

于过程中加热释放的 CO₂。在循环伏安测试中,室温下观察到有限的还原活性。然而,随着温度上升到 75 °C,微量水供应的质子从阳极室渗透到膜一侧,导致活性增加。经测试证明存在甲酸(FE = 45%)、CO(FE = 45%)以及少量草酸的产生,并且所有的产物都被认为是来自电极附近热

再生释放的 CO_2 , 而不是直接来自胺- CO_2 加合物。

到目前为止, 已经有学者陆续发现直接电解胺捕集液能够产生一系列的产品, 如 CO 、甲酸盐、固体碳酸盐等。虽然这些研究可以证明直接电解胺捕集液的技术可行性, 但鉴于该领域相关研究尚不成熟, 影响因素以及反应机制尚未明确, 对于胺的作用机理以及在反应过程中是否发生直接的 $\text{N}-\text{C}$ 键裂解等科学问题缺乏共识。后续需要开展更加系统深入的研究, 对影响反应的各项参数进行归纳总结, 并验证反应的控制步骤, 以便研究人员能够更好的设计并优化 ERCC 过程。

3.1.2 基于碱液吸收剂的研究

目前碱液吸收剂大多用于 DAC 工艺中, 与胺基吸收剂不同的是其产物均为碳酸盐或碳酸氢盐, 除水外, 无额外质子源(如胺基吸收剂中的质子化胺)。当强碱(如 KOH)被用作捕获溶液时, CO_2 以碳酸氢盐的形式被捕获, 碳酸氢盐可以很容易地被储存和运送到电催化反应器中^[22]。碳酸氢盐在 ERCC 中的作用一直被不断研究和争论, 其作为直接电化学还原反应的反应物的可行性也一直在研究, 因为当使用 CO_2 未饱和的碳酸氢盐电解质时, 观察到生成含碳产物的 FE 极低, H_2 为主要产物。近期研究表明碳酸氢盐在纯的(或饱和的)碳酸氢盐电解质中作为电化学还原反应的底物被还原^[23-24]。随后, 有研究表明碳酸氢盐为碳供体, 从活性点附近释放出 CO_2 , 而 CO_2 是反应的实际底物。

在早期研究中, 针对碳酸氢盐在体系中是否作为反应物进行了研究探讨。DUNWELL 等^[25]提出, 在浓度低于 0.5 mol/L 时, 碳酸氢盐作为碳供体, 在还原过程中向电极表面提供释放的 CO_2 。OOKA 等^[26]发现, 当碳酸氢盐的浓度较高时($>1 \text{ mol/L}$), 碳酸氢盐作为质子供体而不是碳供体, 在很大程度上促进了 HER 的发生。GUTIERREZ SANCHEZ 等^[27]最近证实了这一效果, 通过在电极表面覆盖一层疏水层, 抑制了碳酸氢盐的质子供体能力, 只允许 CO_2 进入, 对含碳产物的选择性增加了 60%。以上研究表明, 由于从碳酸氢盐中解吸的 CO_2 很大可能作为主要的电化学活性物质, 为了实现高选择性, 必须促进其释放, 避免碳酸氢盐充当质子供体。

为避免体系中碳酸氢盐提供质子, 也为了避免竞争性 HER 的发生, LI 等^[28]引入了一种流动池系统, 该系统将碳捕集溶液(3 mol/L KHCO_3)

转化为 CO 。使用双极膜(BPM)作为离子交换膜, 高 H^+ 通量从阳极侧传输到阴极侧, 其中 HCO_3^- 与这些质子反应, 消耗质子的同时释放更多的 CO_2 , 在催化剂/电解质界面产生局部高浓度的 CO_2 。观察到的产物主要是 CO , 25 mA/cm^2 时的 FE 为 81%, 100 mA/cm^2 时为 37%, 并且进一步证明了在电极上被还原的物种主要是 CO_2 而不是碳酸氢盐阴离子。LEES 等^[15]使用一个独立的多孔 Ag 电极来提高转换的选择性和稳定性, 在 100 mA/cm^2 时, FE_{CO} 达到 78%, 运行 80 小时的性能损失小于 3%; 在类似的条件下, 采用 Bi 作为电催化剂, 将碳酸氢盐还原为甲酸盐, 在 100 mA/cm^2 时, 甲酸的 FE 可达 60%。

针对 DAC 与电催化还原相耦合的研究, GUTIERREZ SANCHEZ 等^[29]构建了一个集成 DAC 和碳酸氢盐还原系统, 与之前报告中使用的模拟碳酸氢盐溶液不同, 通过强碱捕集实际大气中的 CO_2 来制备碳酸氢盐溶液, 并通过实验验证了 DAC 中的 CO_2 可以成功转化为 CO 和甲酸盐。从工程角度研究了温度、流速、电解液浓度、电流密度等因素对电解槽性能的影响, 指出高电阻是电解槽能耗大的主要原因。研究人员还开发了一个模型, 量化了碳酸氢盐电解槽中的反应化学和传质过程, 特别是在 CEM 和催化剂层内。

除了电极的表面性质之外, 电解质的组成也会对碳酸氢盐还原性能产生影响。与胺基吸收剂的情况一样, 阳离子和阳离子表面活性剂在调节性能和选择性方面起着重要作用。FINK 等^[22]研究了电解质中碱阳离子对 CO 选择性的影响。研究发现, FE 随着离子半径的增加而增加(从 Li^+ 到 Cs^+), 这是由于双电层外层亥姆霍兹平面较高的电荷密度引起的 CO_2 还原特性增强(而不是碳酸氢盐到 CO_2 的转化)。众多研究表明, 疏水阳离子表面活性剂(CTAB)的加入通过抑制 HER 提高了碳酸氢盐还原的 FE^[30-32]; 用苯基取代 CTAB 中季胺的甲基可以进一步提高 FE ($39\% \rightarrow 66\%$)^[33]。其他方法还有加入碳酸酐酶^[34], 被认为是一种可以提高 CO_2 捕集率的添加剂, 使整个反应过程更有效。

综合考虑各方面条件, ZHANG 等^[35]报道了一种带有独立多孔 Ag 电极的碳酸氢盐电解器, 将 3 mol/L 的碳酸氢盐溶液有效地电解成 CO ; 在环境压力, 100 mA/cm^2 条件下 FE_{CO} 为 59%, 在 100 mA/cm^2 和 4 个大气压的情况下为 95%。在直接电解

碳酸氢盐还原为 CO 的研究中获得的这些性能与在气体扩散型流动电池中以气相 CO₂ 为原料的 ECO₂R 相当。

除了直接电解还原碳酸氢盐,碳酸盐的电化学还原也被认为是碳捕集和利用的组合。通过上述 BPM 系统,SARGENT 等^[36]进行了直接碳酸盐还原,并产生了由 H₂和 CO 组成的合成气(比例为 3 : 1),FE_{CO}为 25%。与碳酸氢盐还原相比,FE 较低,但剩余的 CO₂可以被电解液重新捕获,这大大提高了所生产合成气的纯度。近期,有研究提出在阴极和 CEM 之间加入复合 CO₂扩散层(CDL)的改进系统。CDL 的存在抑制了质子从 CEM 向电极的扩散,提高了阴极碱度,从而提高了 CO₂向 CO 转化的 FE。结果表明,该系统在 200 mA/cm²时,CO 的 FE 提高到 46%。

表 2 现有主要催化剂在 ERCC 中的电催化性能

Table 2 Electrocatalytic performance of existing research catalysts in ERCC						
催化剂种类	捕集介质	促进成分	产物	最大 FE/%	电解池类型	参考文献
Ag	30% MEA	0.1% CTAB	CO	38	H-cell	[13]
Pb	30% MEA	0.1% CTAB	HCOO ⁻	61	H-cell	[13]
Bi	30% MEA	0.1% CTAB	HCOO ⁻	36	H-cell	[13]
Ag	2 mol/L MEA	2 mol/L KCl	CO	10	H-cell	[15]
Ag	5 mol/L MEA	2 mol/L KCl	CO	72	Flow cell	[15]
Ni-N/C	5 mol/L MEA	—	CO	78	Flow cell	[16]
Ni-N/C	1 mol/L KHCO ₃	—	CO	91	Flow cell	[16]
Pb	2 mol/L AMP	0.7 mol/L TEACL/PC	HCOO ⁻	50	Flow cell	[21]
Au	2 mol/L AMP	0.7 mol/L TEACL/PC	CO	45	Flow cell	[21]
Ag	1 mol/L AMP	0.3 mmol/L CTAB	CO	91	H-cell	[17]
Ag	3 mol/L KHCO ₃	—	CO	95	Flow cell	[35]

在对电极表面结果改性方面,CHEN 等^[13]采用氢气泡模板金属沉积技术制备了八种多孔结构金属电极(In、Pb、Ag、Sn、Bi、Pd、Cu、Zn),并测试了在 30% MEA 吸收饱和溶液中的法拉第效率情况,结果表明,相比表面光滑电极,Ag 电极的 FE_{CO}得到了提升(12.4%→39.1%)。HOSSAIN 等^[37]通过置换反应制备了 Au、Ag、Cu 的多孔枝晶结构电极,在 MEA 溶液中进行测试,明显提升了体系的电流密度,主要产物甲酸的法拉第效率也得到了明显提升(10.62%→60.30%)。AHMAD 等^[17]利用盐酸对 Ag 电极表面进行改性,在 AMP 溶液中进行测试,而 ZHANG 等^[35]采用硝酸对多孔泡沫银进行改性,在 KHCO₃溶液中进行测试,二者对电极的处理均对电化学性能进行了提升。在对电极表面改性方面逐渐达成共识:改性后的电极会提

基于上述研究,直接电解碱液吸收剂的还原性能得到进一步提升的原因,来自于电极材料的创新与调控体系条件对 HER 的抑制,材料表面结构的变化显著增加了电极的电化学表面积(ECSA),增加了暴露的角落和边缘活性位点,促进了反应物和关键中间体的化学吸附;电化学反应器的升级与体系中碱阳离子和表面活性剂的调控使得 HER 得到抑制的同时促进 CO₂发生还原反应。

3.2 催化剂的选择

在催化剂设计方面,由于 ERCC 尚且处于起步阶段,与 ECO₂R 相比对催化剂的研究相对欠缺,目前学者所取得的成果主要是在对电极表面结构进行改性和更换电极材料等方面,对合成催化剂方面也是基于 ECO₂R 中对催化剂的研究做了一部分尝试。

升体系的电化学性能,且由于多孔结构内部的质量传递限制,孔隙中质子快速消耗导致局部 pH 的增加,从而抑制 HER 进行,促进还原反应的进行。

在合成催化剂方面,LEE 等^[15]将 Ag 纳米颗粒与炭黑混合制备催化剂油墨,在 CO₂饱和的 MEA 溶液中进行测试,在碱阳离子作用下,FE_{CO}可达到 72%。KIM 等^[16]通过对 ZIF-8 的热转化制备了 Ni-N/C 催化剂,并在 CO₂饱和的 MEA 溶液中进行测试,其最高 FE_{CO}可以达到 78.3%;针对 Ni-N/C 催化剂,在同条件下测试了电化学 CO₂还原的效果,结果表明同种催化剂在 ECO₂R 中,其 FE_{CO}可以达到接近 100%。以上结果表明,ECO₂R 中所制备的催化剂在 ERCC 中同样具备催化效果,后续在此基础上进行深入研究。然而与 ECO₂R 过程相比,在 ERCC 过程中存在更多的限制因素,

从法拉第效率这一点也能观察到,所以在未来的研究中除了要关注合理设计催化剂之外,可能还要面临更多的潜在问题。

3.3 电化学还原过程中的碳源

氨基甲酸酯、碳酸氢盐和物理溶解的 CO₂ 可以在胺基捕集介质中促进 CO₂ 的直接电转化,这是因为它们是 CO₂ 吸收过程的主要产物。虽然对胺基捕集介质中 CO₂ 转化的潜在机制的研究有限,但可以从传统 CO₂ 电还原和直接碳酸氢盐还原研究中借鉴已有的反应机制,进一步探索直接电解胺基介质的还原机制。对于 ECO₂R, 普遍认为物理溶解的 CO₂ 是主要的催化活性反应物,在碳酸氢盐直接还原过程中,浓缩的碳酸氢盐作为 CO₂ 转化的原料,碳酸氢盐酸化过程中释放出来的 CO₂ 分子被发现是 CO₂ 转化的主要活性物质。本节就已有的研究内容对反应物所属碳源做部分讨论。

CHEN 等^[13] 在 30% MEA 溶液不同 CO₂ 负载量的情况下进行测试,其效果无明显变化,作者认为这可以辅助验证物理溶解的 CO₂ 作为体系中参与电催化还原过程的主要活性物质,而非氨基甲酸酯;AHMAD 等^[17] 在对 AMP 溶液的研究中发

现,体系中的碳酸氢盐作为反应物来源在体系中释放 CO₂,这部分释放的 CO₂ 作为反应物参与反应,这部分理论在电解碳酸氢盐的研究中也有讨论过,碳酸氢盐在体系中以碳供体的作用存在;LEE 等^[15] 通过对添加碱阳离子的 MEA 溶液进行测试分析,认为可以经过一步电荷转移实现直接电解氨基甲酸酯;KIM 等^[16] 在研究碳来源的问题时,采用 Ni-N/C 催化剂对 1~5 mol/L MEA 溶液进行电解测试,发现 CO 的偏电流密度受浓度影响而产生的变化不明显,反应速率基本上与氨基甲酸酯的浓度无关,据此推测,反应物是氨基甲酸酯释放的 CO₂,而不是氨基甲酸酯本身。

SHEN 等^[38] 针对碳源问题做了专门的研究,通过在 RCE 电池中结合第一性原理原子建模和实验电化学表征,为 RCC 的研究提供了第一个系统方法;在负电位的条件下,氨基甲酸酯可能断裂 N—C 键释放 CO₂ 参与反应,抑或被还原为 *NH₂COOH(如图 3 所示)。这两个步骤的能量需求依赖于电极电位的选择,计算结果表明,氨基甲酸酯的直接还原途径比氨基甲酸酯分解后还原 CO₂ 的间接途径要有利得多,但与实验存在差异。从热力学角度来看 NH₂COOK* 的 N—C 键断裂

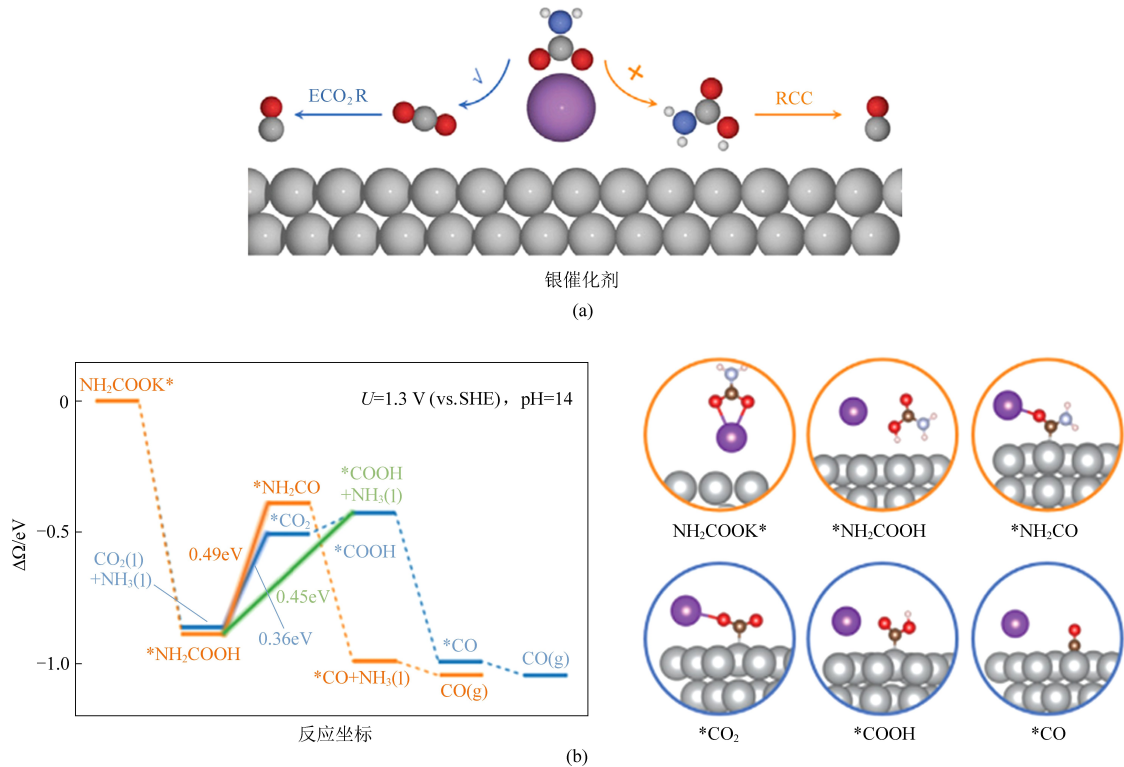


图3 (a) 氨基甲酸酯体系可能的反应路径及 (b) 在 Ag 电极表面还原的竞争性能量分析^[38]

Fig. 3 (a) Possible reaction paths of the carbamate system and (b) Competitive energy analysis of reduction on the surface of the Ag electrode^[38]

形成 CO_2 , 再经历传统的 ECO_2R 是最主要的途径, $^*\text{NH}_2\text{COOH}$ 相对稳定, $\text{N}-\text{C}$ 键难以断裂及物质不易质子化, 从而导致中间产物的转化过程缓慢进行, 限制了反应路径和速率, 阻碍了氨基甲酸酯还原反应的进行。

综上所述, 在 Ag 电极上碳酸氢盐溶液和胺基捕集液电催化还原的过程中, 吸收产物释放的 CO_2 和物理溶解的 CO_2 的还原反应是体系中生成 CO 的主要机制, 在胺基捕集液中, 只有在高负电位下, 直接还原氨基甲酸酯的反应才能实现, 即氨基甲酸酯作为第二碳源存在。

3.4 机理分析

ERCC 体系存在众多因素阻碍还原反应的进行, 且在很多方面并未达成共识, 如质子化胺所引起的 HER、反应过程中碳源(物理溶解的 CO_2 、碳酸氢盐、氨基甲酸酯)的不明确导致反应路径不确定、可能存在的反应机制等方面缺乏更深入的研究。本节根据已报道的研究对反应体系中存在的调控双电层机理部分做总结分析。

3.4.1 碱阳离子调控双电层

在 ECO_2R 针对 HER 的研究中, GU 等^[39] 采

取引入碱阳离子来抑制水中的 HER, 以 K^+ 为例做简要介绍, 如图 4(a) 所示, 在无 K^+ 存在的情况下, 水合氢离子在外亥姆霍兹面(OHP)上不断被消耗, 电场作用下体系会持续补充水合氢离子, OHP 处的水合氢离子浓度不会因为电位的改变而发生变化, HER 不断进行; 但是在 K^+ 存在时, 其会在 OHP 处积累, 水合氢离子不断被消耗但得不到补充, 进而达到抑制 HER 的效果; 作者还提到 K^+ 不仅通过阻碍水合氢离子在扩散层中迁移抑制了 HER, 而且由于电场与 CO_2 吸附中间体偶极矩的相互作用促进了 CO_2 电还原。在直接电还原胺捕集液的研究中, 在 MEA 溶液中引入碱阳离子来改变双电层(EDL)的组成以促进向氨基甲酸酯的非均相电子转移, 如图 4(b) 所示, LEE 等^[15] 使用电化学阻抗谱(EIS)和原位表面增强拉曼光谱详细阐述了这一发现。研究表明, 在 MEA 电解质中, 质子化胺和氨基甲酸酯是唯一能够形成 EDL 的离子种类。质子化胺占据内部亥姆霍兹层, 电子转移在到达氨基甲酸酯之前必须首先经过质子化胺再转移至氨基甲酸酯。引入 K^+ 竞争表面结合位点并取代质子化胺, 破坏阻碍的电荷阻挡层, 实

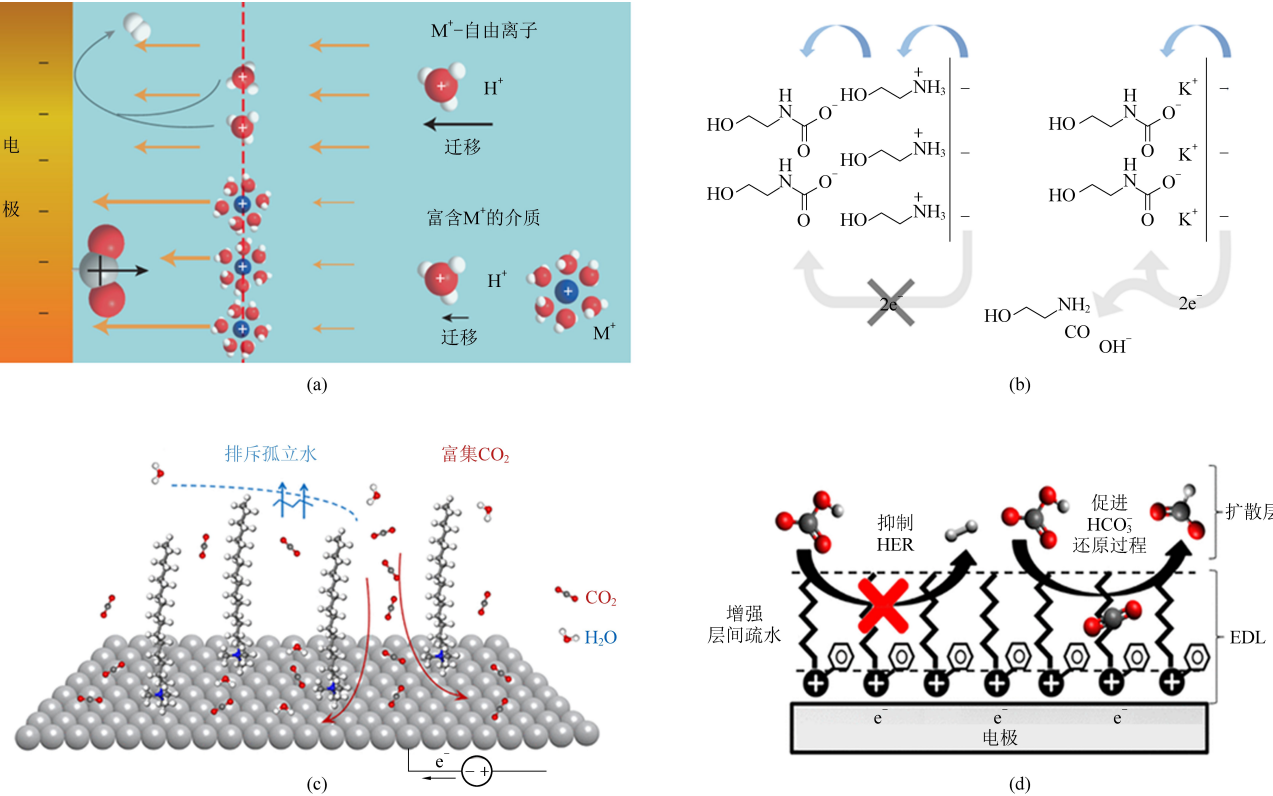


图 4 碱阳离子在 ECO_2R (a) 和氨基甲酸酯体系 (b) 中的作用机制以及 CTAB

在 ECO_2R (c) 和碳酸氢盐体系 (d) 中的作用机制^[15, 33, 39-40]

Fig. 4 Mechanism of action of base cations in ECO_2R (a) and carbamate systems (b) and of CTAB in ECO_2R (c) and bicarbonate systems (d) ^[15, 33, 39-40]

现向氨基甲酸酯的电子转移,由两步电荷转移向一步电荷转移改变,从而实现直接电解。

3.4.2 表面活性剂调控双电层

阳离子表面活性剂已广泛应用于电催化中抑制 HER^[30-31, 40],CTAB 作为典型的阳离子表面活性剂备受关注。在 ECO₂R 的研究中,GE 等^[33]发现在 CTAB 存在的情况下,会在电极表面形成致密双电层,如图 4(c)所示,带疏水烷基链的表面活性剂可以通过在带电界面处排斥孤立水来调节局部微环境,抑制 HER,促进 CO₂的还原。在直接电解胺捕集液的研究中,AHMAD 等^[17]发现 CTAB 在电极表面形成的双电层在排斥水的同时,还将体系中另一质子源-质子化胺排斥在双电层之外,抑制了 HER 的产生,如图 4(d)所示。

4 总结与展望

CO₂捕集技术发展相对成熟。在全球范围内涌现出众多大型试验和工业示范项目,逐步实现该技术在工业上的规模化运行。电化学 CO₂还原技术在产 C1 产物方面发展得也十分成熟,在产多碳产物方面也取得了不错的成果。在二者发展逐渐成熟的趋势下,耦合碳捕集与电化学还原一体化的 ERCC 技术应运而生,ERCC 可简化流程,避免吸收过程再生能耗高,能源浪费的问题。本文总结了 ERCC 最新的研究进展,并且证明了该技术的可行性,但这一领域仍处于发展的初级阶段,进一步发展仍需面临众多挑战。

从近些年研究现状来看,基于碱液吸收剂的电解系统研究较多,得益于在电解质组成成分和反应物还原过程与 ECO₂R 十分相似,完全可以借鉴 ECO₂R 中催化剂设计与反应机制方面的研究。基于此,直接电解碳酸氢盐的研究发展得相对成熟,通常与 DAC 工艺相结合。然而目前研究大多采用贵金属基作为电极,极大提高了其运行成本,下一步显然需要研究开发廉价的催化剂系统,以便在工业上大规模应用该技术。

反观基于胺液吸收剂的研究,尽管近些年有所起色,并取得了不错的成果,但受限于其物质组成复杂,反应机制与反应路径未达成共识,限制因素众多等问题,仍待进一步研究。当前阶段 ERCC 所面临的挑战主要概括为以下几个方面:

(1)关于电解质的选择。在碳捕集过程,筛选合适吸收剂的过程中,侧重于吸收解吸的研究,吸收剂的负载、能耗、粘度、腐蚀性、稳定性等特点均

在考虑范围内;在 ERCC 过程中,高温解吸实现胺再生的过程被电解过程替代,CO₂无需从体系中释放,碳捕集方面对吸收剂的限制因素在电解过程未必完全适用,当前最新研究筛选出的吸收剂未必适合 ERCC 过程。除此之外,吸收产物的存在形式也可能会影响电解效率,根据已有研究表明,碳酸氢盐和氨基甲酸酯因稳定性差异问题,在如何参与反应方面仍未达成共识。

(2)关于催化剂的选择。胺基吸收剂与传统的电解质有所不同,体系中含有有机胺成分,并具有一定的腐蚀性。在选择催化剂材料时,首先要考虑其在电解过程中不发生反应,避免催化剂失活影响反应;还可以根据体系中吸收产物不同,反应路径不同,针对性地设计催化剂;另外也可以借鉴 ECO₂R 中针对催化剂的设计原则,选择研究成本相对低廉、效果相对优异的合成催化剂。

(3)关于反应路径和反应机制的研究。上文所述体系中存在三种碳源,且针对每种碳源都有对应的研究:最初研究中证实的 MEA 体系中物理溶解的 CO₂参与反应;AMP 体系中碳酸氢盐做为反应物参与反应;以及最近研究中证实的 MEA 体系中,氨基甲酸酯做为反应物参与反应。然而反应路径方面仍存在分歧。在反应过程中,是吸收产物直接参与反应还是吸收产物在体系中释放的 CO₂参与反应,仍需进一步证明。

(4)关于 HER 的研究。现阶段抑制 HER 方法的研究:合理设计催化剂表面使其更倾向于目标还原反应的进行;添加 CTAB 调控双电层;添加碱阳离子调控双电层,促进电荷转移等。抑制 HER 的方法与 ECO₂R 中的研究十分相似,在此基础上,面临的新质子源-质子化胺,针对体系组成,可以考虑结合实验工况综合抑制,如适当调控温度使吸收反应逆向进行。

(5)关于理论计算的研究。CO₂捕集中各中间产物的结合机理研究相对明确,电化学 CO₂还原中 CO₂形态的转变过程也相对统一,但在体系中氨基甲酸酯或碳酸氢盐转化的具体反应路径不确定,中间产物的存在形式以及其具体反应机理均也不明确,影响后续研究的开展。

(6)关于整体经济性的分析。整合两个相互独立的领域需要一个整体的能量平衡,为 CO₂捕集提供足够的驱动力,同时产生的捕集产物具有足够的反应活性,可以和催化剂发生进一步的转化。虽然这个过程不需要热再生的高能耗,但涵

盖了两个领域的各个方面,考虑的部分比单一领域更多,对这个过程进行分析需要了解捕集过程所需的能量、转化过程各个步骤所需、各步骤反应先后顺序、催化剂的制备与分解途径、还原产物的经济效益、设备建造成本等等,所以需要更多 ERCC 的研究来为经济性分析做支撑。

总体而言,相对于传统 CCU 途径,ERCC 过程作为具有负碳潜力的发展途径,未来持续的 CO₂ 可持续管理战略方案和制度设计必将促进其发展,为实现长期碳中和目标奠定坚实的基础。

参考文献 (References) :

[1] GAO W, LIANG S, WANG R, et al. Industrial carbon dioxide capture and utilization: State of the art and future challenges [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(23) : 8584–8686.

[2] ZHENG Y W, GAO L, HE S. Analysis of the mechanism of energy consumption for CO₂ capture in a power system [J]. Energy, 2023, 262: 125103–125115.

[3] SIEGEL R E, PATTANAYAK S, BERBEN L A. Reactive capture of CO₂: Opportunities and challenges [J]. ACS Catalysis, 2022, 13(1) : 766–784.

[4] WANG N, LI H Y, WANG H J, et al. Temperature-induced low-coordinate Ni single-atom catalyst for boosted CO₂ electroreduction activity [J]. Small, 2023, 19(35) : 1469–1478.

[5] ZHANG Y X, LI F L, DONG J, et al. Recent advances in designing efficient electrocatalysts for electrochemical carbon dioxide reduction to formic acid/formate [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 928: 117018–117032.

[6] KIM K, WAGNER P, WAGNER K, et al. Electrochemical CO₂ reduction to methane by Cu complex-derived catalysts in non-aqueous media [J]. ChemCatChem, 2023, 15(13) : 396–405.

[7] REN X Y, ZHAO J, LI X N, et al. In-situ spectroscopic probe of the intrinsic structure feature of single-atom center in electrochemical CO/CO₂ reduction to methanol [J]. Nature Communications, 2023, 14(1) : 3401–3410.

[8] SUN W C, TAI Y H, TIAN W X, et al. Electrochemical CO₂ reduction to ethanol: Synergism of (n-Bu₄N)₃SVMo₁₁O₄₀ and an In catalyst [J]. Electrochimica Acta, 2023, 445: 142067–142074.

[9] LI X J, YU X H, YU Q. Research progress on electrochemical CO₂ reduction for Cu-based single-atom catalysts [J]. Science China-Materials, 2023, 66(10) : 3765–3781.

[10] ESMAEILIRAD M, JIANG Z, HARZANDI A M, et al. Imidazolium-functionalized Mo₃P nanoparticles with an ionomer coating for electrocatalytic reduction of CO₂ to propane [J]. Nature Energy, 2023, 8(8) : 891–900.

[11] FREYMAN M C, HUANG Z, RAVIKUMAR D, et al. Reactive CO₂ capture: A path forward for process integration in carbon management [J]. Joule, 2023, 7(4) : 631–651.

[12] SULLIVAN I, GORYACHEV A, DIGDAYA I A, et al. Cou-

pling electrochemical CO₂ conversion with CO₂ capture [J]. Nature Catalysis, 2021, 4(11) : 952–958.

[13] 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.

[14] ABDINEJAD M, MIRZA Z, ZHANG X-A, et al. Enhanced electrocatalytic activity of primary amines for CO₂ reduction using copper electrodes in aqueous solution [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(4) : 1715–1720.

[15] LEE G, LI Y C, KIM J-Y, et al. Electrochemical upgrade of CO₂ from amine capture solution [J]. Nature Energy, 2020, 6(1) : 46–53.

[16] KIM J H, JANG H, BAK G, et al. The insensitive cation effect on a single atom Ni catalyst allows selective electrochemical conversion of captured CO₂ in universal media [J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15(10) : 4301–4312.

[17] AHMAD N, CHEN Y, WANG X, et al. Highly efficient electrochemical upgrade of CO₂ to CO using AMP capture solution as electrolyte [J]. Renewable Energy, 2022, 189: 444–453.

[18] KHURRAM A, HE M, GALLANT B M. Tailoring the discharge reaction in Li-CO₂ batteries through incorporation of CO₂ capture chemistry [J]. Joule, 2018, 2(12) : 2649–2666.

[19] KHURRAM A, YAN L, YIN Y, et al. Promoting amine-activated electrochemical CO₂ conversion with alkali salts [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(30) : 18222–18231.

[20] BHATTACHARYA M, SEBGHATI S, VERCELLA Y M, et al. Electrochemical reduction of carbamates and carbamic acids: Implications for combined carbon capture and electrochemical CO₂ recycling [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(8) : 086507–086517.

[21] 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.

[22] FINK A G, LEES E W, ZHANG Z, et al. Impact of alkali cation identity on the conversion of HCO₃⁻ to CO in bicarbonate electrolyzers [J]. ChemElectroChem, 2021, 8(11) : 2094–2100.

[23] LI Y C, LEE G, YUAN T, et al. CO₂ electroreduction from carbonate electrolyte [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(6) : 1427–1431.

[24] GUTIÉRREZ SÁNCHEZ O, DE MOT B, BULUT M, et al. Engineering aspects for the design of a bicarbonate zero-gap flow electrolyzer for the conversion of CO₂ to formate [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(27) : 30760–30771.

[25] DUNWELL M, LU Q, HEYES J M, et al. The central role of bicarbonate in the electrochemical reduction of carbon dioxide on gold [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139(10) : 3774–3783.

[26] OOKA H, FIGUEIREDO M C, KOPER M T M. Competition

- between hydrogen evolution and carbon dioxide reduction on copper electrodes in mildly acidic media [J]. *Langmuir*, 2017, 33(37): 9307–9313.
- [27] GUTIÉRREZ SÁNCHEZ O, DAEMS N, BULUT M, et al. Effects of benzyl-functionalized cationic surfactants on the inhibition of the hydrogen evolution reaction in CO₂ reduction systems [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(47): 56205–56216.
- [28] LI T F, LEES E W, GOLDMAN M, et al. Electrolytic conversion of bicarbonate into CO in a flow cell [J]. *Joule*, 2019, 3(6): 1487–1497.
- [29] GUTIERREZ SANCHEZ O, DE MOT B, BULUT M, et al. Engineering aspects for the design of a bicarbonate zero-gap flow electrolyzer for the conversion of CO₂ to formate [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(27): 30760–30771.
- [30] BANERJEE S, ZHANG Z Q, HALL A S, et al. Surfactant perturbation of cation interactions at the electrode-electrolyte interface in carbon dioxide reduction [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(17): 9907–9914.
- [31] ZHANG Z Q, BANERJEE S, THOI V S, et al. Reorganization of interfacial water by an amphiphilic cationic surfactant promotes CO₂ reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(14): 5457–5463.
- [32] PAN H, WANG F, ZHANG Z, et al. Interfacial modification of Zn foil electrode with cationic surfactants enables efficient and selective CO production from CO₂ electroreduction [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, 6(9): 2149–2154.
- [33] GUTIÉRREZ SÁNCHEZ O, DAEMS N, BULUT M, et al. Effects of benzyl-functionalized cationic surfactants on the inhibition of the hydrogen evolution reaction in CO₂ reduction systems [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(47): 56205–56216.
- [34] FINK A G, LEES E W, GINGRAS J, et al. Electrolytic conversion of carbon capture solutions containing carbonic anhydrase [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2022, 231: 111782–111788.
- [35] ZHANG Z, LEES E W, HABIBZADEH F, et al. Porous metal electrodes enable efficient electrolysis of carbon capture solutions [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(2): 705–713.
- [36] DE LANNOY C F, EISAMAN M D, JOSE A, et al. Indirect ocean capture of atmospheric CO₂: Part I. Prototype of a negative emissions technology [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2018, 70: 243–253.
- [37] HOSSAIN M N, AHMAD S, DA SILVA I S, et al. Electrochemical reduction of CO₂ at coinage metal nanodendrites in aqueous ethanolamine [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2020, 27(4): 1346–1355.
- [38] SHEN K, CHENG D, REYES LOPEZ E, et al. On the origin of carbon sources in the electrochemical upgrade of CO₂ from carbon capture solutions [J]. *Joule*, 2023, 7(6): 1260–1276.
- [39] 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.
- [40] GE W, CHEN Y, FAN Y, et al. Dynamically formed surfactant assembly at the electrified electrode-electrolyte interface boosting CO₂ electroreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6613–6622.