

2020-08-28

Electrolyte Tailoring for Electrocatalytic Reduction of Stable Molecules

Jin-han LI

Fang-yi CHENG

Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Renewable Energy Conversion and Storage Center (ReCast), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;
fycheng@nankai.edu.cn

Recommended Citation

Jin-han LI, Fang-yi CHENG. Electrolyte Tailoring for Electrocatalytic Reduction of Stable Molecules[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(4): 474-485.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200442

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss4/8>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200442

Article ID:1006-3471(2020)04-0474-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(4): 474-485

Http://electrochem.xmu.edu.cn

惰性小分子电催化还原反应的 电解液调控

李金翰,程方益*

(南开大学化学学院,先进能源材料化学教育部重点实验室,新能源转化与存储交叉科学中心,天津 300071)

摘要: 本文概述了惰性小分子电催化还原反应(如二氧化碳还原反应和氮气还原反应)中电解液的组成和作用机制,介绍了相关电解液研究的最新进展,并讨论了电解液调控在揭示反应机理、改善催化性能中的重要作用。

关键词: 二氧化碳还原;氮气还原;电解液;电催化

中图分类号: O646

文献标识码: A

惰性小分子的电催化还原如二氧化碳还原反应(CO₂RR)和氮气还原反应(NRR),在改善能源利用方式、平衡化学元素循环和生产高附加值化学品等方面具有应用前景,近年来受到广泛关注^[1-4]。二氧化碳和氮气的高键能(C=O和N≡N键能分别为750和942 kJ·mol⁻¹)和分子对称性导致反应动力学迟滞;CO₂RR和NRR反应的电位区间(CO和NH₃析出的理论平衡电位分别为-0.24和0.15 V vs. RHE)与氢析出(HER)相近,造成法拉第效率低;二氧化碳还原反应产物的种类繁多,反应的专一性和选择性面临巨大挑战^[5-8]。针对上述问题,人们发展了多种新型催化剂,如对二氧化碳有独特吸附特性的铜基催化剂、外层p轨道可与氮气强配合的铋基材料等,它们展现了可观的本征催化活性和选择性^[9-13]。然而,气/液/固三相催化体系存在固有的传质和电荷输运限制,若想达到实用化的电流密度同时维持高反应选择性,需兼顾整个催化反应过程的研究^[14-17]。

催化剂和电解液是惰性小分子电催化的重要研究对象,多数研究工作的重心是合理设计和调控电催化剂。近来的研究表明,催化剂对局部反应环境高度敏感,电解液在催化反应中表现出独特的离子吸附和界面性质,并参与控制电极微环境,使得同种催化剂在不同电解液中活性和选择性不

同^[18-20]。对电解液的深入认识与功能调控,是揭示反应机理、提升催化性能的重要途径。电解液是电解质离子迁移及可溶反应物传质的载体,二氧化碳和氮气还原对电解液的要求苛刻。溶剂作为质子供体既需保持一定的质子活性,又不能太活泼导致剧烈析氢副反应发生。作为离子传导的枢纽,电解液在具备导电性的同时,需要宽电化学窗口维持选择性,还需提供更适合反应的微环境及更稳定的电化学活性界面。此外,电解液作为气体储存和传质的媒介,需对氮气和二氧化碳等非极性分子具有合适的溶解和界面富集能力。

如图1所示,惰性小分子电催化还原的反应活性和选择性受到多个电解液的重要参数影响,如

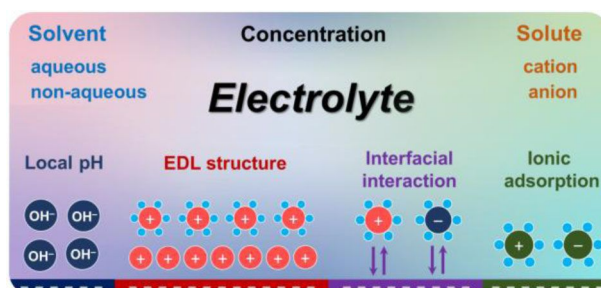


图1 惰性小分子电催化还原反应的电解液环境条件
Fig. 1 Environmental conditions in electrolyte of stable molecule reduction reactions

收稿日期: 2020-05-04, 修订日期: 2020-06-11 * 通讯作者, Tel: (86-22)23497716, E-mail: fyfcheng@nankai.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21925503, No. 21871149)、国家重点研发计划纳米科技专项(No. 2017YFA0206700)和中央高校基本科研业务费专项资金项目资助

电解质强度、电极局域 pH 值(local pH)、电化学双电层(EDL)结构、电解液-催化剂相互作用和离子吸附效应等. 这些参数又相互影响和制约, 某个参数的独特作用不甚清晰. 为满足特殊的反应微环境需求, 有机电解液、高分子电解质、固态电解质及离子液体等多类电解液被用于惰性小分子还原, 它们展现了独特的离子传输、界面调控和反应底物溶解特性^[18]. 人们发展了多种原位谱学手段和电化学测试方法研究电解液-电极界面行为, 结合密度泛函理论(DFT)及分子动力学(MD)等计算模拟方法, 在微观尺度研究惰性分子电催化反应^[21-23]. 本文对惰性小分子电催化电解液领域的研究进展进行综述, 讨论电解液的离子效应、浓度效应以及与催化剂的相互作用, 介绍非水系电解液的应用, 并总结与展望提升二氧化碳和氮还原性能的电解液调控策略.

1 离子效应

在二氧化碳电催化还原领域, 电解液的阳离子效应受到广泛关注, 特别是碱金属离子效应. 目前研究表明, 半径较大的阳离子可以增加总电流密度, 抑制析氢反应, 并提高多碳产物的选择性^[24-26]. 在电催化条件下, 阳离子是阴极的主要吸附物, 阳离子对于阴极还原反应有多重影响.

阳离子种类首先影响了电化学双电层(EDL)的组成和结构. 研究发现, 在 Li^+ 系电解液中, 氢析出优于二氧化碳还原, 而在 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 溶液中, 二氧化碳还原更为有利, 且随着阳离子尺寸的增加, 产物中 C_2H_4 的选择性超过 CH_4 ^[27]. 一种合理的解释是, 阳离子种类通过改变外亥姆霍兹平面(OHP)电位而改变反应选择性^[28-29]. 半径较大的水合性低的阳离子容易吸附在催化剂表面上, 使外亥姆霍兹平面的电势更正, 从而降低双电层 H^+ 浓度, 致使局域 pH 升高, 而局域 pH 值的不同将导致产物选择性的改变^[30-31]. Singh 等人则认为半径较大的阳离子可提供更强的缓冲能力, 使工作条件下电极保持较低的 pH 值, 从而维持较高的二氧化碳局部溶解浓度 (如图 2A)^[32]. 较高的二氧化碳浓度不仅可以降低电极极化, 还能抑制析氢反应, 改善催化剂对多碳产物的选择性. 此外还有一些观点认为, 较高的阳离子浓度或更高价态的阳离子具有独特的场效应(如图 2B), 它们会与具有大偶极矩的吸附物质之间发生较强的静电相互作用, 从而稳定活性中间体并降低电荷转移阻力, 提高

二氧化碳还原的电流密度^[33-35].

在惰性小分子电催化还原领域, 阳离子的吸附作用影响催化剂的电化学行为. Hao 等人使用第一性原理与实验结合的方法, 深入研究了电解液离子对 NRR 性能的改善作用. 当钾离子吸附于铋纳米催化剂表面时, 三种晶面对氮还原重要的中间体 $^*\text{NNH}$ 的吸附能均有不同程度的改变^[11]. 不仅如此, 在钾离子存在下, 铋的氢吸附能也向析氢不利的方向移动. 实际固氮效果证实了钾离子对铋纳米催化剂的表面调节作用, 且钾离子浓度越高, 析氢受到更大程度抑制, 产氨效率越高. 铋纳米晶与钾离子电解质的协同优化获得 $200 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 的产氨速率以及接近 66% 的法拉第效率^[26]. 在二氧化碳还原中, 这种机制被研究得更深入. Gao 等人使用密度泛函理论(DFT)计算了碱金属离子吸附条件下的分子还原路径, 与无离子路径相比, 阳离子促进了三种中间体 $^*\text{CO}$ 、 $^*\text{OCCO}$ 和 $^*\text{OCCOH}$ 的形成(如图 2C)^[26]. 他们的结果还表明, 表面吸附的碱金属阳离子产生的近表面电场会促进极性或高极性中间体的形成. 此外, 阳离子在催化剂上的吸附强度遵循 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 的趋势. 阳离子吸附强度越大, 在界面产生的法向偶极矩越大, 对于极性中间体的形成和稳定越有利(如图 2D)^[26].

碳酸氢根是电催化二氧化碳还原中独特的电解质阴离子, 在水中以 $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ 电离平衡的形式存在. 与氮还原不同, 二氧化碳还原的活性底物问题一直存在争议. 虽然大多数研究者认为二氧化碳分子是发生还原的真正底物, 但在碳酸氢根电解液中二氧化碳还原性能增强, 这成为碳酸氢根还原的有利证据之一^[37-39]. Dunwell 等人开发了一种光谱方法, 通过施加方波电势观察电化学表面原位的衰减全反射表面增强拉曼光谱(ATR-SEIRAS), 并在金催化剂表面捕捉到碳酸氢盐-二氧化碳复合物, 结合同位素标记和质谱技术证明, 电解液中多数溶液相二氧化碳源自这种复合物的解离平衡而非气相二氧化碳扩散. 因此, 碳酸氢盐的这种机制能够有效增加电极附近的二氧化碳浓度^[40]. 可见, 在二氧化碳还原体系中, 碳酸氢盐不是普通的导电离子, 它与二氧化碳独特的快速缔合/解离平衡为催化剂提供了高浓度的表面底物, 且这种促进作用对于不同催化剂具有普遍性. 虽然碳酸氢盐体系受到广泛青睐, 但 Wuttig 等人发现碳酸氢盐几乎不影响 CO_2RR 的限

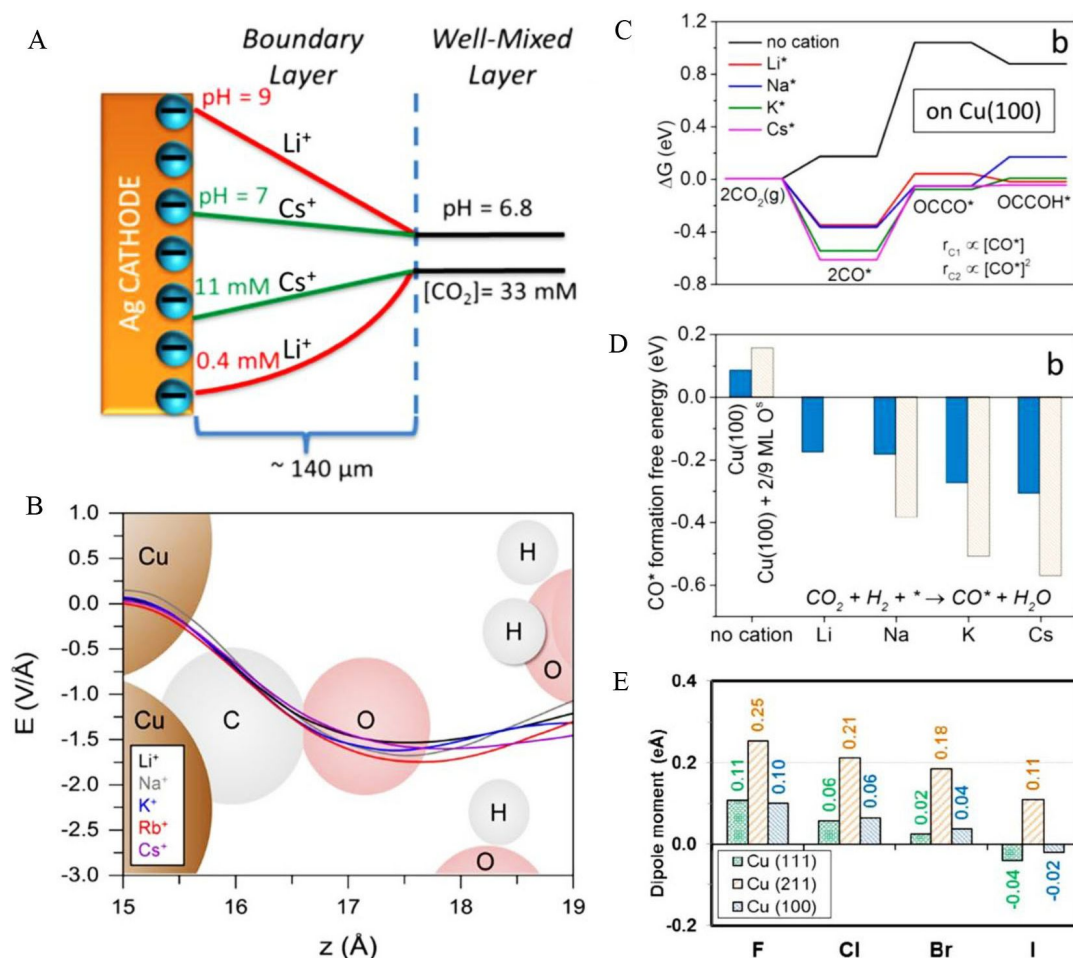


图 2 (A) 碱金属离子调节表面 pH 及二氧化碳局部浓度^[32]. (B) 碱金属离子诱导表面电场法向分布^[34]. (C), (D) 碱金属离子对二氧化碳还原中间体吸附能的调节^[26]. (E) 卤离子的特性吸附^[36].

Fig. 2 (A) Alkali metal ions adjusting surface pH and local concentration of CO₂ (Reprinted with permission from Ref.^[32]. Copyright (2016) American Chemical Society). (B) Surface electric field induced by alkali metal ions in normal distribution (Reprinted with permission from Ref. ^[34]. Copyright (2017) American Chemical Society). (C), (D) Adsorption energy of CO₂ reduction intermediates tailored by alkali metal ions (Reprinted with permission from Ref. ^[26]. Copyright (2018) American Chemical Society). (E) Specific adsorption of halides (Reprinted with permission from Ref.^[36]. Copyright (2018) American Chemical Society).

速步骤，而是在限速步骤后起到提供质子和缓冲 pH 的作用^[41]。碳酸氢盐虽对传质有益，但不能促进二氧化碳的裂解和活化，且高电流下碳酸氢盐 - 二氧化碳复合物分解反应存在动力学迟滞等问题。因此，寻找与碳酸氢盐具有相似作用的电解质或对其体系进行改进值得进一步的深入探究。

除碳酸氢根离子外，阴离子效应通常还表现为卤化物在催化剂表面的特性吸附。这种吸附方式类似表面掺杂，可以改变催化剂的电子结构，进而改变催化活性和选择性。与阳离子效应相似，卤离子效应的强度也取决于卤素离子的大小和浓度

(如图 2E)^[26, 36]。吸附的卤化物阴离子可以抑制质子吸附和析氢副反应^[26]，还可协助铜催化剂形成明确的纳米晶体结构(后面将详细讨论)^[42]。此外，在氮还原领域中，卤离子效应尚待研究，鉴于 CO₂RR 和 NRR 体系的相似性，预期卤离子对于氮气催化还原可能也具有调节作用。

2 浓度效应

电催化反应是一种动态过程，随法拉第电流产生，电解液受传质限制将形成浓度梯度。尤其在 CO₂RR 和 NRR 体系中，阴极生成 OH⁻，在电极附近 pH 值比本体溶液更高。局域 pH 梯度不仅与电

流密度有关,也取决于电解质的化学性质和缓冲容量.调控电解液的浓度以及原位观察和建模计算电极局部浓度梯度对改善反应至关重要.

低浓度碳酸氢盐对 CO_2RR 的促进作用被广泛认可.早期 Mul 和 Koper 小组进行了深入探讨^[43-44],在低浓度的 KHCO_3 电解液中,由于电极附近具有较高的局部 pH 值,有利于 C-C 偶联而形成乙烯(如图 3A). Varela 等人的工作证实了这一点,并且发现可以通过更改碳酸氢盐电解液的浓度来连续调节二氧化碳电化学还原过程中铜的活性和选择性,低浓度的 KHCO_3 电解液具有较高 C_2 选择性,而当 HCO_3^- 浓度较高时,电解液具有较高缓冲容量,有利于电子/质子耦合转移,反而会提高 H_2 和 CH_4 的法拉第效率^[45]. Weber 小组则从另一角度研究这个问题,他们建立了一维等温稳态模型来模拟电极附近的流体动力边界层,研究电解液缓冲容量对边界层内的二氧化碳传输局部浓度的影响^[46].结果表明,相同浓度下 KHCO_3 比 KCl 电解液缓冲能力更高,使得局部 pH 值增加较慢,为电极提供了更高的二氧化碳传质通量.不仅如此,缓冲容量还受浓度控制,通过增加碳酸氢盐浓度可更有效改善电解液中二氧化碳的传质.电解液浓度不仅对 CO_2RR 具有重要的影响,在近来的研究中,浓度调控在电化学氮还原中的作用也得到认可(如前所述),通过调控 K_2SO_4 溶液的浓度,钾离子在表面的富集可以调节氢离子与氮气的竞争吸附,氮还原的选择性得到改善^[11].

高浓电解液较常规浓度电解液($0.1 \sim 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 在溶剂和界面行为方面存在巨大差异,近来受到广泛的关注.由于高局域 pH 有利于降低 C-C 耦合的活化能垒,高浓碱性电解液被用于二氧化碳的电化学还原^[47-49].二氧化碳能与碱直接反应,因此电化学测试均在气体扩散电解池中完成.当铜催化剂在 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中进行电化学二氧化碳还原时,反应过电位明显降低,乙烯几乎与 CO 同时析出.在电位为 -0.55 V vs. RHE 时,以 70% 的法拉第效率快速生成乙烯^[50].另外,高浓电解液较低的溶液欧姆降和传质限制有利于实际应用.当配合使用具有异质结构的离聚物催化剂时^[51], $7 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 电解液中形成多碳产物的电流密度高达 $1.3 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.虽然强碱性的腐蚀作用对器件稳定性提出了挑战^[14],提高浓度仍然代表了一种重要的催化电解液调控方式.

二氧化碳和氮气分子稳定性较高,在使用常规浓度电解液的催化体系中,反应物分子的裂解和活化几乎全部归功于催化剂和相间电势差,电解液的作用则不明显.高浓度离子液体电解质可以通过络合的作用活化惰性小分子,降低初始还原势垒. Rosen 等人最早使用 $18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM] $[\text{BF}_4]$)作为电解质,原因是其与二氧化碳的络合作用较其它离子更适中^[52].这种新型的高浓离子液体电解液表现出更低的起始过电位和接近 96% 的一氧化碳生成法拉第效率.采用离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺([EMIM] $[\text{TF}_2\text{N}]$)是调节二氧化碳电化学还原的新策略.对 Pb 电极而言,该电解液不仅活化了二氧化碳分子,使反应起始过电位降低近 0.18 V , 还可通过提升浓度改变反应机理.具体而言,增加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [EMIM] $[\text{TF}_2\text{N}]$ 的浓度会抑制 CO_2 中间体的二聚化,从而将产物从草酸盐

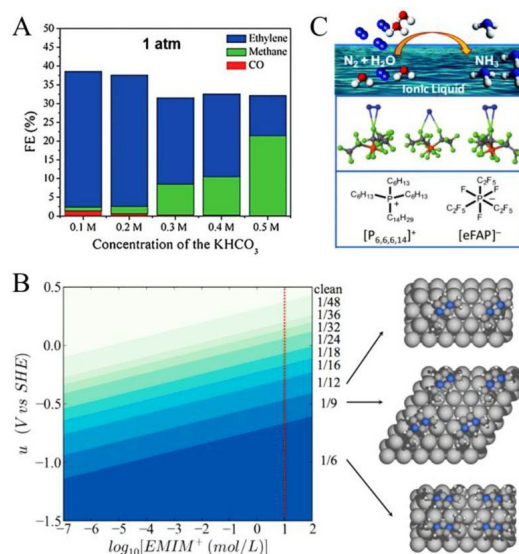


图 3 (A) 碳酸氢盐浓度连续调节二氧化碳还原选择性^[44]. (B) $\text{Ag}(111)$ 表面 EMIM^+ 的 Pourbaix 图^[55]. (C) 离子液体应用于氮气还原^[54].

Fig. 3 (A) Tailoring CO_2 reduction selectivity by bicarbonate concentration (Reprinted with permission from Ref.^[44]. Copyright (2015) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA). (B) Pourbaix diagrams of EMIM^+ on $\text{Ag}(111)$ surface (Reprinted with permission from Ref.^[55]. Copyright (2015) American Chemical Society). (C) Ionic liquids used for N_2 reduction (Reprinted with permission from Ref.^[54]. Copyright (2017) Royal Society of Chemistry).

(Pb 电极上 CO_2RR 的主要产物) 向 CO 和咪唑鎓羧酸盐配合物移动^[53].

高浓咪唑类离子液体虽然提高了多种催化剂材料对二氧化碳电化学还原的活性和选择性, 但关于它的影响机制尚不明确. 如图 3B 所示, Nørskov 小组使用第一性原理建模, 计算了离子液体中 $\text{Ag}(111)$ 表面 EMIM^+ 的 Pourbaix 图及电势和浓度的关系, 他们发现在浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的离子液体电解液中, 吸附的 EMIM^+ 紧密地覆盖住整个银表面, 对银的活性界面和催化选择性产生极大影响^[55]. 此外, 高浓离子液体具有稳定吸附中间体 ($^* \text{CO}_2$ 或 $^* \text{COOH}$) 以及抑制析氢反应的作用, 可增强 CO_2 还原活性和选择性^[56-57].

高浓离子液体也具有较强的氮还原促进作用, 某些离子液体在室温下还具有较高的氮气溶解度. 例如, Zhou 等人筛选了一系列具有高氮气溶解度的离子液体, DFT 计算表明, $[\text{P}_{66614}] [\text{eFAP}]$ 对氮气具有强亲和性, 有助于氮气分子活化(图 3C). 此外, 通过将离子液体中的水分降低到 ppm 级别, 电解液浓度进一步升高, 可能具有抑制析氢的潜在机制. 在高浓 $[\text{P}_{66614}] [\text{eFAP}]$ 离子液体的助力下, 铁纳米催化剂产氨效率可达到 60%^[54].

3 电解液-催化剂相互作用

大量证据表明, 电极结构对电解液环境非常敏感, 催化剂暴露于电解液和施加电势时可能经历动态变化过程^[58-59]. 因此, 关注催化反应前后催化剂的状态, 或在反应条件下进行原位的光谱和显微结构表征, 对于理解催化活性位点的真实性质至关重要. 例如, Kim 等人使用原位电化学扫描隧道显微镜(EC-STM)观察到多晶铜电极表面的重构现象^[60]. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液环境中施加 -0.9 V vs. SHE 电位进行二氧化碳还原, 多晶铜电极上发生逐步的表面重建, 首先在 30 分钟内过渡到 $\text{Cu}(111)$, 然后在 30 分钟内转化成为具有乙烯选择性的 $\text{Cu}(100)$ 特性晶面. 该小组在相同条件下使用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHCO_3 电解液进行二氧化碳还原, 近 3 h 后铜催化剂从多晶表面直接转变为 $\text{Cu}(100)$ 晶面^[61], 这种转变在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中更加迅速, 并存在一个以 $\text{Cu}(111)$ 为中间取向的过渡阶段. 该发现不仅有助于解释多晶铜优异的 C_2 产物选择性, 还提供了一种廉价多晶铜电极定向转化为 $\text{Cu}(100)$ 单晶电极的新方法. 虽然多晶铜向低晶面指数转化是施加电位的影响结果, 但从不同

电解液中反应路径和时间差异的角度分析, 电解液作用是显著的. 因此, 本领域值得关注非均相电催化剂表面的动态性质, 探究催化剂结构、组成和反应活性与电解液和反应条件之间的关联.

电解液对于催化剂的影响作用也可能不利于二氧化碳还原. 最近, 综合使用原位电化学原子力显微镜(EC-AFM)、X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)和 X 射线光电子能谱(XPS)技术, Grosse 等人在原位电化学过程中监测了碳负载铜纳米立方体的形态和组成的动态变化^[58]. 结果表明, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHCO_3 电解液中进行二氧化碳还原反应, 铜纳米立方体催化剂尺寸逐渐减小, 表面变粗糙甚至失去立方体形貌(图 4A). 这种形态变化增强了析氢反应的活性, 对二氧化碳还原是不利的. 因此, 如何选择电解液进行催化剂表面定向改性是有趣的课题.

卤离子效应是阴离子效应的重要部分. Gao 等人探究了卤离子添加剂对等离子活化铜催化剂表面的作用, 结果表明: 含有 KI 的电解液促进催化剂表面发生结构和形态的明显变化, 即使在开路电势下, 铜表面也可在含 I 电解质中自发形成异质 CuI 颗粒, 在电解液中引入不同阳离子还可改变异型颗粒的形态^[26, 42]. 电解液中 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 的存在均可降低铜催化剂对二氧化碳的还原过电势并提高反应速率, 促进作用顺序为 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, 与卤离子半径大小规律一致, 并且加入卤离子不会牺牲催化剂本征的 C_2 - C_3 产物选择性. 结合第一性原理计算, 这种增强作用主要归因于反应过程中卤化物的特异性吸附, 催化活性的增强规律可解释为高半径卤离子在铜表面具有更高的吸附能. 此外, 阴、阳离子的共吸附也能改变铜的表面形貌^[26](图 4B). 在含 I 的普通电解液中, 铜表面形成的 CuI 被还原时易失去碘离子而形成多孔表面, 而在含有大阳离子 Cs^+ 、 K^+ 的电解液中, 铜表面 CuI 物种的稳定性更高, 这些纳米 CuI 颗粒在反应过程中有助于维持铜的正化合价态, 在维持高活性的同时增强催化稳定性.

受电解液诱导催化剂结构演变的启发, 使用电解液驱动的纳米结构定向演化策略可以制备高效的 CO_2RR 催化剂. Nilsson 小组在含 KCl 的 KHCO_3 电解液中原位制备出立方体铜催化剂, 连续的氧化还原循环将多晶铜的无序结构转变为立方体构型, KCl 可能会在氧化条件下初步形成 CuCl 相来促进形成立方体结构^[64]. Gao 等人改进了这种制备方法, 他们使用 KCl 溶液对铜箔进行循环电

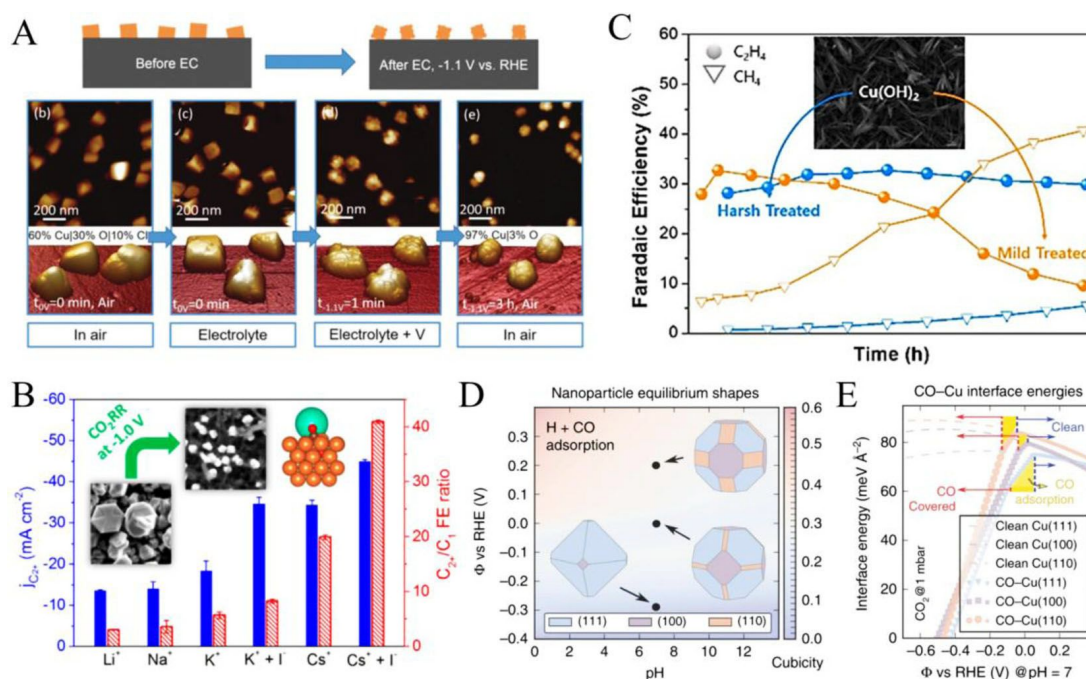


图 4 (A) 电解液对铜纳米立方体催化剂表面粗化的促进作用^[58]。(B) 阴、阳离子共吸附对催化剂形貌及性能影响^[26]。(C) 浓 KOH 电解液阳极电化学氧化制备 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线^[62]。(D)、(E) 操作条件下铜纳米立方体催化剂的表面熟化机理^[63]。

Fig. 4 (A) Promoting effect of electrolyte on the roughening of the surface of Cu nanocube catalysts (Reprinted with permission from Ref.^[58]. Copyright (2018) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA). (B) The effects of anion and cation co-adsorption on the morphology and performance of catalysts (Reprinted with permission from Ref.^[26]. Copyright (2018) American Chemical Society). (C) Electrochemical oxidation to prepare $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanowires in concentrated KOH electrolyte (Reprinted with permission from Ref.^[62]. Copyright (2018) American Chemical Society). (D), (E) Surface maturation mechanism of cubic Cu catalyst under operating conditions^[63].

镀抛光,电极表面上生长出晶面和氧、氯离子含量可控的铜纳米立方体,且铜颗粒尺寸可以通过 KCl 浓度进行调整^[65]。该制备方法有利于保持所制备样品中 $\text{Cu}(100)$ 晶面的稳定性,高稳定性 $\text{Cu}(100)$ 晶面显示出较低过电势和较高的乙烯、乙醇和正丙醇选择性,且 C_2 和 C_3 产物法拉第效率接近 73%。

电解液的 pH 和反应中间体也会影响催化剂的表面结构。早期文献报道了在酸性电解液 HClO_4 中电化学氢吸附会诱导 $\text{Cu}(100)$ 表面重建,使用原位扫描隧道显微镜 (STM) 观察到氢诱导始于铜表面原子,使表面晶格位置发生侧向位移,形成新的条纹状结构,最后沿条纹方向扩展表面晶格形成异质结构^[66]。而在浓碱性 KOH 中进行阳极电化学氧化工艺时,多晶铜箔会沿着表面生长 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线,并在反应下进一步还原为具有混合价态的铜催化剂^[62](图 4C)。对这种催化剂施加温和的还原条件,可以实现约 40% 的乙烯生成效率,并在 40 小

时内保持较高的稳定性。除 pH 的影响外, Huang 等人从理论计算的角度入手,使用 DFT 计算对铜纳米立方体的界面能和熟化过程进行了研究,结果发现,在二氧化碳还原过程中生成的 *CO 中间体及质子对催化剂存在共吸附效应(图 4D, E),不同晶面被吸附时相对稳定性规律为 $\text{Cu}(100) > \text{Cu}(110) > \text{Cu}(111)$,结果揭示了铜纳米立方体催化剂的表面熟化机理^[63]。由此可见,在小分子电催化还原反应的过程中,关注催化剂与电解液的相互作用和动态转变非常重要。在电解液的驱动下,催化剂的动态转化可能是降解失活的诱因,也可能是真正活性位点暴露的前提。目前相关的研究在氮还原领域里相对缺乏,电解液诱导催化剂定向转化策略可用于新型 NRR 纳米催化剂的设计。

4 非水系电解液

在惰性小分子催化还原领域,基于更低成本、更高设备兼容性以及更小环境影响原则,多数工

作使用水系电解液. 有机电解液、离子液体(如前所述)、高分子电解液、固态电解液等非水系电解液也被用于氮气及二氧化碳还原. 例如, 使用甲醇作为电解液进行均相氮还原电催化, 可得到 0.11% 的产氨效率, 合理使用碱(MeONa)和二价阳离子(Mg^{2+})等添加剂会提高氨产率^[67]. Kim 等人使用硫酸/2-丙醇混合物以及氯化锂/乙二胺作为电解液进行氮还原, 分别获得 0.89% 和 17.2% 的产氨效率^[68-69]. 作者证实, 使用有机电解液可以拓宽电解液的电化学窗口, 抑制析氢, 提高反应选择性. 如图 5A 所示, 有机溶剂可以选择性地搭配质子供体, 例如, 质子活性更低的四氢呋喃和乙醇溶剂改善了电化学氮还原性能^[70]. 该电解液与超疏水 MOF 涂层相互促进, 有效地抑制了析氢副反应, 实现了 90% 的产氨选择性. 一些有机溶剂具有较高的二氧化碳溶解能力, 有利于二氧化碳电化学还原. 在二甲基亚砜 (DMF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMSO)、乙腈(MeCN)和碳酸亚丙酯(PC)等溶剂中, CO_2RR 可生成两电子产物^[71]. 然而, 当使用甲醇作为电解液时, 铜电极会析出乙烯、甲烷等多电子产物, 这表明有机电解液对二氧化碳还原反应路径具有调控作用^[71-72]. 值得注意的是, 由于二氧化碳电化学还原会产生液态有机物, 使用有机电解液会造成产物检测与分离不便等困难.

固态电解质的应用有助于解决析氢竞争反应以及产品与液态溶剂难以分离的问题. Sheets 等人将聚丙烯酸均聚物与高浓度 KOH 溶液混合, 制备出凝胶聚合物电解质, 这种新型的聚合物凝胶被用于电催化氮还原(图 5B), 通过限制电解池中水的传输和气体扩散管理, 有效抑制了析氢反应, 显著提高了 NRR 的选择性^[73]. Cook 等人则构建了一种钉/固体聚合物电解质界面, 实现了将氮气直接气相电化学还原为氨^[74]. CO_2RR 产生的液态产物与电解液难以分离, 而使用固态电解质 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 将电化学产生的阳离子(例如 H^+)和阴离子(例如 HCOO^-)耦合形成纯净的燃料产品, 不引入其他杂质离子, 当阴极使用二维 Bi 基催化剂时, 该电解装置可以实现生产浓度高达 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCOOH 溶液, 阴极换用铜催化剂时, 还可产出无电解质污染的乙酸、乙醇和正丙醇等高碳化合物液体^[75].

尽管电解液的化学调控效果显著, 气体溶解度低和传质慢等限制仍是巨大挑战. 研究表明, 二氧化碳在水中的溶解能力仅支持最大 $\sim 35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

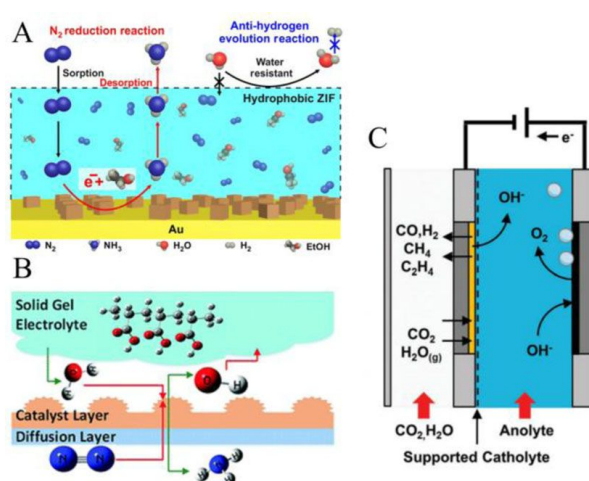


图 5 (A) THF 和 EtOH 混合液用于电化学氮还原电解液^[70]. (B) 固态凝胶电解质用于电化学氮还原^[73]. (C) 气相反应装置示意图^[14].

Fig. 5 (A) THF and EtOH mixture as electrolyte solvent for electrochemical nitrogen reduction^[70]. (B) Solid gel electrolyte for electrochemical nitrogen reduction (Reprinted with permission from Ref. [73]. Copyright (1996) Royal Society of Chemistry). (C) Demonstration of gas-phase reaction device^[14].

的还原电流密度, 对于氮还原则更低^[14]. 对电解液的物理调控为解决此问题提供了新思路. 如图 5C 所示, 使用气相反应装置提升了二氧化碳传质速率, 达到了更高的二氧化碳还原电流密度^[76-79]. 这种装置未采用催化剂层和离子交换膜之间流动的电解液, 而将气体扩散层、催化剂和离子交换膜直接合并为一个单元, 将水蒸气与二氧化碳/氮气混合作为反应气鼓入装置. 在工作状态下气相反应装置在多孔催化剂层中存在一层液态水膜^[80], 具有更高的气-液接触面积和表面动态更新特性. 与常用的 H 型电解槽相比, 这种气相电解槽将二氧化碳扩散至催化剂表面的路径减少了大约 3 个数量级, 有效地促进了二氧化碳的传质. 可见, 电解液的调控能力可通过设计优化反应装置进一步提升.

5 结 论

本文概述了近年来运用电解液调控技术改善二氧化碳和氮气还原反应的研究工作, 总结了从电解液角度出发研究影响机制、揭示反应机理的最新进展. 得益于理论计算和原位谱学的发展, 人们逐渐阐明了一些独立的环境影响因素, 如电解液强度、电极局域 pH 值、电化学双电层(EDL)结

构、电解液-催化剂相互作用和离子吸附效应等。

目前改善二氧化碳还原的电解液调控方法包括:1)降低缓冲容量,提升工作条件下的电极局域pH值;2)使用可造成高表面电场的离子,稳定具有高偶极距的反应中间体;3)改善电化学双电层结构,调控质子电子耦合的速率和竞争性;4)使用高浓电解液加速离子和二氧化碳传质,或使用高浓离子液体活化二氧化碳、屏蔽析氢反应;5)研究催化剂与电解液的相互作用和动态过程,利用某些具有特性吸附的离子原位改变催化剂的表面组成、形貌或性质;6)使用非水系电解液调控质子活性和电化学窗口,或提高二氧化碳溶解度;7)使用气相反应装置加速电解液表面更新与二氧化碳传质。

虽然上述策略可缓解反应活性和选择性差的问题,但CO₂RR离实际工业应用尚远。传统测试设备及电解液存在固有的传输限制,对工作状态下催化剂的动态变化以及电极/电解液相互影响机制理解仍有待深入。催化剂的选择性和活性对局部反应环境高度敏感,局部反应环境又随反应速率改变而发生变化,操作条件可能导致催化剂活性中心的钝化甚至是活性晶面的降解。虽然部分影响催化反应的关键参数被分离并被重新认识,但是某些参数忽略了催化界面的动态变化,研究结论可能会偏离实际情况。因此,需要开发工况下电极/电解液界面的原位表征技术和多尺度时空模拟方法,研究惰性分子催化还原反应的微界面结构特性和演变过程,为高性能催化体系的开发提供有价值的信息。

电催化NRR和CO₂RR存在相似性,可以预期,电解液的调控对于氮还原体系也有显著影响。如果将氮还原产物氨(NH₃)类比为二氧化碳还原的单碳产物甲烷(CH₄),采用促进CH₄生成的策略可能有助于氮还原产氨,如使用半径较小的碱金属阳离子(Li⁺, Na⁺)电解质、降低局部pH值或使用碳酸根和磷酸根等良质子供体电解质等。此外,虽然目前氮还原领域鲜见高选择性产肼(N₂H₄)的报道,我们可将产物肼类比产物乙烯(C₂H₆),促进C-C耦合的反应条件也可能有利于选择性生成肼。结合第一性原理、电化学双电层模型、离子特性吸附、扩散传质等理论与原位谱学和电化学测试相结合的方法,系统深入地研究电解液在电催化反应中的性质和性能强化机制,对于发展惰性小分子高

附加值转化技术具有重要意义。

参考文献(References):

- [1] Chen J G, Crooks R M, Seefeldt L C, et al. Beyond fossil fuel-driven nitrogen transformations[J]. *Science*, 2018, 360(6391): eaar6611.
- [2] Gruber N, Galloway J N. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle[J]. *Nature*, 2008, 451(7176): 293-296.
- [3] Gao D, Arán-Ais R M, Jeon H S, et al. Rational catalyst and electrolyte design for CO₂ electroreduction towards multicarbon products[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(3): 198-210.
- [4] Ross M B, De Luna P, Li Y, et al. Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(8): 648-658.
- [5] Birdja Y Y, Pérez-Gallent E, Figueiredo M C, et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(9): 732-745.
- [6] Guo C, Ran J, Vasileff A, et al. Rational design of electrocatalysts and photo(electro) catalysts for nitrogen reduction to ammonia (NH₃) under ambient conditions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(1): 45-56.
- [7] Xu W C, Fan G L, Chen J L, et al. Nanoporous palladium hydride for electrocatalytic N₂ reduction under ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(9): 3539-3544.
- [8] Wei Y J, Liu J, Cheng F Y, et al. Mn-doped atomic SnO₂ layers for highly efficient CO₂ electrochemical reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(34): 19651-19656.
- [9] Mistry H, Beharfarid F, Reske R, et al. Tuning catalytic selectivity at the mesoscale via interparticle interactions[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(2): 1075-1080.
- [10] Li C W, Kanan M W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(17): 7231-7234.
- [11] Hao Y C, Guo Y, Chen L W, et al. Promoting nitrogen electroreduction to ammonia with bismuth nanocrystals and potassium cations in water[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(5): 448-456.
- [12] Matthew M Sartin, Chen W(陈微), He F(贺凡), et al. Recent progress in the mechanistic understanding of CO₂ reduction on copper[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2020, 26(1): 41-53.

- [13] Wang L (王鲁丰), Qian X(钱鑫), Deng L F(邓丽芳), et al. Recent progress on catalysts about electrochemical synthesis of ammonia from nitrogen[J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2019, 70(8): 2854-2863.
- [14] Burdyny T, Smith W A. CO₂ reduction on gas-diffusion electrodes and why catalytic performance must be assessed at commercially-relevant conditions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(5): 1442-1453.
- [15] Kibria M G, Edwards J P, Gabardo C M, et al. Electrochemical CO₂ reduction into chemical feedstocks: from mechanistic electrocatalysis models to system design[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1807166.
- [16] Qiao S Z(乔世璋). Nanoscale enrichment effect boosts electrocatalytic carbon dioxide reduction[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2020, 36: 2004010-2004011.
- [17] Zhang X R(张旭锐), Shao X L(邵晓琳), Yi J(易金), et al. Statuses, challenges and strategies in the development of low-temperature carbon dioxide electroreduction technology[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2019, 25(4): 413-425.
- [18] Wang Y F, Han P, Lv X M, et al. Defect and interface engineering for aqueous electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Joule*, 2018, 2(12): 2551-2582.
- [19] Yin F J, Liu H. The j-pH diagram of interfacial reactions involving H⁺ and OH⁻[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50: 339-343.
- [20] Zhu S, Jiang B, Cai W B, et al. Direct observation on reaction intermediates and the role of bicarbonate anions in CO₂ electrochemical reduction reaction on Cu surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(44): 15664-15667.
- [21] Handoko A D, Wei F, Yeo B S, et al. Understanding heterogeneous electrocatalytic carbon dioxide reduction through operando techniques[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(12): 922-934.
- [22] Chen L D, Urushihara M, Chan K, et al. Electric field effects in electrochemical CO₂ reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(10): 7133-7139.
- [23] Singh A R, Rohr B A, Schwalbe J A, et al. Electrochemical ammonia synthesis: the selectivity challenge[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 706-709.
- [24] Pérez-Gallent E, Figueiredo M C, Calle-Vallejo F, et al. Spectroscopic observation of a hydrogenated CO dimer intermediate during CO reduction on Cu(100) electrodes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(13): 3621-3624.
- [25] Pérez-Gallent E, Marcandalli G, Figueiredo M C, et al. Structure-and potential-dependent cation effects on CO reduction at copper single-crystal electrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(45): 16412-16419.
- [26] Gao D, McCrum I T, Deo S, et al. Activity and selectivity control in CO₂ electroreduction to multicarbon products over CuO_x catalysts via electrolyte design[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(11): 10012-10020.
- [27] Jouny M, Luc W, Jiao F. High-rate electroreduction of carbon monoxide to multi-carbon products[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(10): 748-755.
- [28] Murata A, Hori Y. Product selectivity affected by cationic species in electrochemical reduction of CO₂ and CO at a Cu electrode[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1991, 64(1): 123-127.
- [29] Hori Y, Suzuki S. Electrolytic reduction of carbon dioxide at mercury electrode in aqueous solution[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1982, 55(3): 660-665.
- [30] Thorson M R, Siil K I, Kenis P J. Effect of cations on the electrochemical conversion of CO₂ to CO[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 160(1): F69-F74.
- [31] Ayemoba O, Cuesta A. Spectroscopic evidence of size-dependent buffering of interfacial pH by cation hydrolysis during CO₂ electroreduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(33): 27377-27382.
- [32] Singh M R, Kwon Y, Lum Y, et al. Hydrolysis of electrolyte cations enhances the electrochemical reduction of CO₂ over Ag and Cu[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(39): 13006-13012.
- [33] Verma S, Lu X, Ma S, et al. The effect of electrolyte composition on the electroreduction of CO₂ to CO on Ag based gas diffusion electrodes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(10): 7075-7084.
- [34] Resasco J, Chen L D, Clark E, et al. Promoter effects of alkali metal cations on the electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(32): 11277-11287.
- [35] Schizodimou A, Kyriacou G. Acceleration of the reduction of carbon dioxide in the presence of multivalent cations[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 171-176.
- [36] Varela A S, Ju W, Reier T, et al. Tuning the catalytic activity and selectivity of Cu for CO₂ electroreduction in the presence of halides[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2136-2144.
- [37] Kortlever R, Tan K, Kwon Y, et al. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(7): 1843-1849.

- [38] Innocent B, Pasquier D, Ropital F, et al. FTIR spectroscopy study of the reduction of carbon dioxide on lead electrode in aqueous medium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 94(3/4): 219-224.
- [39] Sreekanth N, Phani K L. Selective reduction of CO₂ to formate through bicarbonate reduction on metal electrodes: new insights gained from SG/TC mode of SECM[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(76): 11143-11146.
- [40] 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.
- [41] Wuttig A, Yoon Y, Ryu J, et al. Bicarbonate is not a general acid in Au-catalyzed CO₂ electroreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(47): 17109-17113.
- [42] Gao D, Scholten F, Roldan Cuenya B. Improved CO₂ electroreduction performance on plasma-activated Cu catalysts via electrolyte design: halide effect[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(8): 5112-5120.
- [43] Hori Y, Murata A, Takahashi R. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1989, 85(8): 2309-2326.
- [44] Kas R, Kortlever R, Yilmaz H, et al. Manipulating the hydrocarbon selectivity of copper nanoparticles in CO₂ electroreduction by process conditions[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(3): 354-358.
- [45] Varela A S, Kroschel M, Reier T, et al. Controlling the selectivity of CO₂ electroreduction on copper: the effect of the electrolyte concentration and the importance of the local pH[J]. *Catalysis Today*, 2016, 260: 8-13.
- [46] Hashiba H, Weng L C, Chen Y, et al. Effects of electrolyte buffer capacity on surface reactant species and the reaction rate of CO₂ in electrochemical CO₂ reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (7): 3719-3726.
- [47] Gabardo C M, Seifitokaldani A, Edwards J P, et al. Combined high alkalinity and pressurization enable efficient CO₂ electroreduction to CO[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(9): 2531-2539.
- [48] Ma S, Sadakiyo M, Luo R, et al. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 219-228.
- [49] Verma S, Hamasaki Y, Kim C, et al. Insights into the low overpotential electroreduction of CO₂ to CO on a supported gold catalyst in an alkaline flow electrolyzer[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 3(1): 193-198.
- [50] Dinh C T, Burdyny T, Kibria M G, et al. CO₂ electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface[J]. *Science*, 2018, 360(6390): 783-787.
- [51] de Arquer F P G, Dinh C T, Ozden A, et al. CO₂ electrolysis to multicarbon products at activities greater than 1 A·cm⁻²[J]. *Science*, 2020, 367(6478): 661-666.
- [52] 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(6056): 643-644.
- [53] Sun L, Ramesha G K, Kamat P V, et al. Switching the reaction course of electrochemical CO₂ reduction with ionic liquids[J]. *Langmuir*, 2014, 30(21): 6302-6308.
- [54] Zhou F, Azofra L M, Ali M, et al. Electro-synthesis of ammonia from nitrogen at ambient temperature and pressure in ionic liquids[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(12): 2516-2520.
- [55] Urushihara M, Chan K, Shi C, et al. Theoretical study of EMIM⁺ adsorption on silver electrode surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(34): 20023-20029.
- [56] Zhu W, Michalsky R, Metin O n, et al. Monodisperse Au nanoparticles for selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(45): 16833-16836.
- [57] Lim H K, Kim H. The mechanism of room-temperature ionic-liquid-based electrochemical CO₂ reduction: a review[J]. *Molecules*, 2017, 22(4): 536.
- [58] Grosse P, Gao D, Scholten F, et al. Dynamic changes in the structure, chemical state and catalytic selectivity of Cu nanocubes during CO₂ electroreduction: size and support effects[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(21): 6192-6197.
- [59] Dutta A, Morstein C E, Rahaman M, et al. Beyond copper in CO₂ electrolysis: effective hydrocarbon production on silver-nanofoam catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 8357-8368.
- [60] Kim Y G, Baricuatro J H, Javier A, et al. The evolution of the polycrystalline copper surface, first to Cu(111) and then to Cu(100), at a fixed CO₂RR potential: a study by operando EC-STM[J]. *Langmuir*, 2014, 30(50): 15053-15056.
- [61] Kim Y G, Baricuatro J H, Soriaga M P. Surface reconstruction of polycrystalline Cu electrodes in aqueous KHCO₃ electrolyte at potentials in the early stages of CO₂ reduction[J]. *Electrocatalysis*, 2018, 9(4): 526-530.
- [62] Lee S Y, Jung H, Kim N K, et al. Mixed copper states in anodized Cu electrocatalyst for stable and selective ethy-

- lene production from CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(28): 8681-8689.
- [63] Huang J, Hörmann N, Oveisi E, et al. Potential-induced nanoclustering of metallic catalysts during electrochemical CO₂ reduction[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1-9.
- [64] Roberts F S, Kuhl K P, Nilsson A. High selectivity for ethylene from carbon dioxide reduction over copper nanocube electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(17): 5179-5182.
- [65] Gao D, Zegkinoglou I, Divins N J, et al. Plasma-activated copper nanocube catalysts for efficient carbon dioxide electroreduction to hydrocarbons and alcohols[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(5): 4825-4831.
- [66] Matsushima H, Taranovskyy A, Haak C, et al. Reconstruction of Cu(100) electrode surfaces during hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(30): 10362-10363.
- [67] Becker J Y, Avraham S, Posin B. Nitrogen fixation: Part I. Electrochemical reduction of titanium compounds in the presence of catechol and N₂ in MeOH or THF[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 230(1/2): 143-153.
- [68] Kim K, Lee N, Yoo C, et al. Communication-electrochemical reduction of nitrogen to ammonia in 2-propanol under ambient temperature and pressure[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(7): F610-F612.
- [69] Kim K, Yoo C Y, Kim J N, et al. Electrochemical synthesis of ammonia from water and nitrogen in ethylenediamine under ambient temperature and pressure[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(14): F1523-F1526.
- [70] Lee H K, Koh C S L, Lee Y H, et al. Favoring the unfavored: selective electrochemical nitrogen fixation using a reticular chemistry approach[J]. *Science Advances*, 2018, 4(3): eaar3208.
- [71] Ohya S, Kaneco S, Katsumata H, et al. Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O[J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(3-4): 329-334.
- [72] Kaneco S, Iiba K, Katsumata H, et al. Electrochemical reduction of high pressure CO₂ at a Cu electrode in cold methanol[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(23): 4880-4885.
- [73] Sheets B L, Botte G G. Electrochemical nitrogen reduction to ammonia under mild conditions enabled by a polymer gel electrolyte[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(34): 4250-4253.
- [74] Cook R L, Sammells A F. Ambient temperature gas phase electrochemical nitrogen reduction to ammonia at ruthenium/solid polymer electrolyte interface[J]. *Catalysis Letters*, 1988, 1(11): 345-349.
- [75] Xia C, Zhu P, Jiang Q, et al. Continuous production of pure liquid fuel solutions via electrocatalytic CO₂ reduction using solid-electrolyte devices[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(9): 776-785.
- [76] Li Y C, Zhou D, Yan Z, et al. Electrolysis of CO₂ to syngas in bipolar membrane-based electrochemical cells[J]. *ACS Energy Letters*, 2016, 1(6): 1149-1153.
- [77] Salvatore D A, Weekes D M, He J, et al. Electrolysis of Gaseous CO₂ to CO in a flow cell with a bipolar membrane[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 3(1): 149-154.
- [78] Liu Z, Masel R I, Chen Q, et al. Electrochemical generation of syngas from water and carbon dioxide at industrially important rates[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 15(S1): 50-56.
- [79] Lee W, Kim Y E, Youn M H, et al. Catholyte-free electrocatalytic CO₂ reduction to formate[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(23): 6883-6887.
- [80] Delacourt C, Ridgway P L, Kerr J B, et al. Design of an electrochemical cell making syngas (CO + H₂) from CO₂ and H₂O reduction at room temperature[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(1): B42-B49.

Electrolyte Tailoring for Electrocatalytic Reduction of Stable Molecules

LI Jin-han, CHENG Fang-yi*

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Renewable Energy Conversion and Storage Center (ReCast), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Reduction of stable molecules such as CO₂ and N₂ is important process in electrochemical energy conversion and storage technologies for electrofuels production. However, for the inert nature of CO₂/N₂ molecule and competitive proton reduction in conventional aqueous electrolytes, selective electrochemical carbon/nitrogen fixation suffers from high overpotential, low reaction rate and low selectivity. While addressing these issues has witnessed substantial advances in electrocatalysts, much less attention has been placed on the electrolytes, which play an important role in regulating the local environment and thus the performance of catalysts under operating conditions. Rational design of electrolytes has received increasing interest to boost the activity and selectivity of stable molecule electrocatalysis. In this review, we overview recent progress in mechanistic understanding and strategies development in tailoring electrolytes for electrocatalytic CO₂ and N₂ reduction. We highlight the ion effect, local environment, and interface structure of electrocatalysts and electrolytes based on experimental and computational studies on representative examples. Particular discussion is provided on the effect of local pH modulation, electrolyte concentrating, selective ionic adsorption and nonaqueous electrolyte.

Key words: carbon dioxide reduction; nitrogen reduction; electrolyte; electrocatalysis