

2020-10-28

## Highly Efficient CO<sub>2</sub> Utilization via Molten Salt CO<sub>2</sub> Capture and Electrochemical Transformation Technology

Bo-wen DENG

Hua-yi YIN

Di-hua WANG

*School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China,;*  
wangdh@whu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Bo-wen DENG, Hua-yi YIN, Di-hua WANG. Highly Efficient CO<sub>2</sub> Utilization via Molten Salt CO<sub>2</sub> Capture and Electrochemical Transformation Technology[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(5): 628-638.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200653

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss5/4>

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.200653

Article ID:1006-3471(2020)05-0628-11

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(5): 628-638

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# CO<sub>2</sub> 高效资源化利用的高温熔盐电化学技术研究

邓博文, 尹华意, 汪的华\*

(武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 高温熔融盐具有 CO<sub>2</sub> 吸收容量大、电化学窗口宽、高温下反应动力学快等特点, 是利用清洁电能大规模捕集和资源化利用 CO<sub>2</sub> 颇具实用化潜力的电解液体系. 本文主要介绍作者课题组近十年关于高温熔盐 CO<sub>2</sub> 捕集与电化学资源化转化(MSCC-ET)技术的相关研究工作, 包括熔融盐电解质对 CO<sub>2</sub> 的吸收、阴极过程动力学、电解条件对产物的影响、析氧阳极、电解过程能量效率和 CO<sub>2</sub> 捕获潜力, 并展望了 MSCC-ET 技术的发展前景.

**关键词:** 高温熔盐; CO<sub>2</sub> 还原; 阴极过程; 碳材料; 惰性阳极; MSCC-ET

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

人类对化石燃料的过度消费引起大气层中温室气体 CO<sub>2</sub> 浓度持续上升, 正导致气候变化等全球性环境问题<sup>[1-3]</sup>. 为此, 风能、太阳能等可再生能源电力近年得到大力发展, 利用电化学技术将 CO<sub>2</sub> 还原为碳材料或低碳燃料, 是人工碳循环的一种可能途径, 近年来也广受研究者重视. 根据研究采用的电解质体系, 可分为水溶液、离子液体、高温熔盐、固态电解质电解还原, 其中尤以室温电解质中调控 CO<sub>2</sub> 电化学还原反应动力学的催化剂研究最为普遍. 高温熔盐电解质具有温度范围宽、导电与导热性好、酸碱度和电化学窗口可调的特点, 用于 CO<sub>2</sub> 的捕集和还原具有吸收容量大、产物选择性好、本征反应动力学快、电流效率高、无需隔膜、环境友好等优点, 在 CO<sub>2</sub> 大通量资源化利用方面具有独特的优势<sup>[4]</sup>.

含有碳酸盐的熔融盐中电化学沉积碳在 1960 年已有报道<sup>[5]</sup>, 但直到最近十余年, 由于对温室气体减排的关注, 熔盐电化学还原 CO<sub>2</sub> 才获得研究人员的关注<sup>[6-9]</sup>. 作者所在课题组近 20 年一直从事环境友好的熔盐电化学新技术研究, 在《电化学》期刊先后介绍了相关工作进展<sup>[10-11]</sup>. 本文主要介绍

作者课题组近十年在熔盐 CO<sub>2</sub> 捕集-电化学转化(molten salt CO<sub>2</sub> capture and electrochemical transformation, MSCC-ET) 技术方面的基础性研究工作, 少量述及其他课题组的相关工作, 并对该技术的发展前景进行展望.

## 1 熔盐 CO<sub>2</sub> 捕集-电化学转化技术

熔盐 CO<sub>2</sub> 捕集-电化学转化(MSCC-ET)技术是利用高温熔盐电解质吸收捕集 CO<sub>2</sub> 并在熔盐电解池中电分解捕获的 CO<sub>2</sub><sup>[4]</sup>, 捕获过程既可在电解槽中原位进行, 也可在电解的前端实现. 图 1 示出了可再生能源电力驱动的包含有聚光太阳能加热和烟气换热的 MSCC-ET 技术的构想图. 在这一技术中, 烟气中的 CO<sub>2</sub> 被熔盐中 O<sup>2-</sup> 或 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 等捕集发生碳酸化反应形成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 或 C<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>(方程(1)), 在熔盐电化学池中, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 在阴极得到电子还原为 C 或者 CO, 同时释放 O<sup>2-</sup>(方程(2))一部分 O<sup>2-</sup> 通过熔盐电解质传输至阳极侧, 在阳极上失去电子氧化为 O<sub>2</sub>(方程(4)), 另一部分 O<sup>2-</sup> 继续与 CO<sub>2</sub> 反应形成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 从而实现 CO<sub>2</sub> 捕集和还原的闭合环路, 同时实现电能到化学能的能量转换. 在此过程中, 熔盐电解质不会发生分解而消耗, 总的净反应(方程

收稿日期: 2020-07-17, 修订日期: 2020-09-16 \* 通讯作者, Tel: (86-27)68774216, E-mail: wangdh@whu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 51325102, No. 21673162, No. 51874211)和科技部国际合作专项(No. 2015DFA90750)资助

课题组开展此项工作之初, 就得到了查全性先生的鼓励和支持, 先生“结合实际需求发展学科”的学术思想深深地影响了作者, 谨以此文表达对先生的深切怀念.

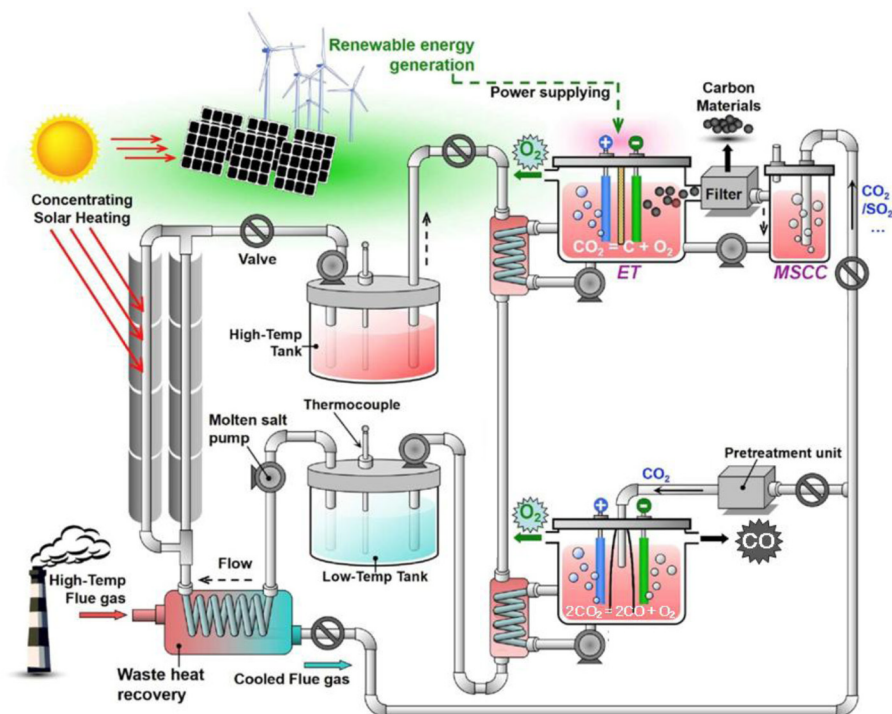


图 1 可再生能源驱动的熔盐 CO<sub>2</sub> 捕集-电化学转化(MSCC-ET)技术流程示意图<sup>[4]</sup>.

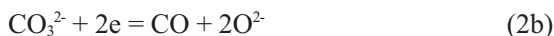
Fig. 1 Schematic diagram of molten salt CO<sub>2</sub> capture and electrochemical transformation (MSCC-ET) process driven by renewable energy<sup>[4]</sup>.

(5))为 CO<sub>2</sub> 电分解为 C/CO 和 O<sub>2</sub>.

熔盐 CO<sub>2</sub> 捕集:



阴极反应:



阴极副反应:



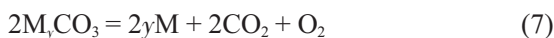
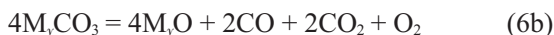
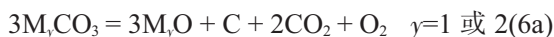
阳极反应:



总的净反应:



由于实际过程中是通过电解“捕集的 CO<sub>2</sub>”(主要以 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的存在形式)进行的,阳极也可能发生如式(4b)所示反应,故电解槽中的发生的总反应也可表示如下式:



熔盐的物理化学性质、电化学窗口、捕集 CO<sub>2</sub> 的能力以及其与电极材料的相容性等是选择 MSCC-ET 技术的熔盐电解质需要考虑的重要因素,其中足够宽的电化学窗口是保证 CO<sub>2</sub> 还原的首要条件<sup>[12]</sup>. 表 1 列举了不同碱金属/碱土金属熔融碳酸盐电解质含有少量对应氧化物(活度为 0.001 mol·L<sup>-1</sup>)时的 CO<sub>2</sub> 平衡分压,可以看出它们对 CO<sub>2</sub> 都有很高的捕集能力,并按 CaO、Li<sub>2</sub>O、BaO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 的顺序依次增强. 此外,表 1 还列举了不同熔盐体系中阴极还原产物不同的理论电势. 在 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 与 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 体系中,碳沉积和 CO 析出的电势均接近金属沉积的电势,甚至比其更负;而在 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub> 体系中,金属还原电势都显著负于碳沉积和 CO 析出电势. 因此,熔盐电解 CO<sub>2</sub> 通常在含有 Li<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 或 Ba<sup>2+</sup> 的碳酸盐的熔融电解质中进行<sup>[13]</sup>. 此外,从表中数据也可看出,碳的沉积电势比 CO 析出电势正约 300~500 mV,因此在此条件下碳是优先还原产物. 由于多元共晶盐具有更低的熔点,其有利于拓展电解温度范围;同时,又考虑到 Ba<sup>2+</sup> 具有一定毒性,所以作者课题组

表 1 450 °C 不同熔融碳酸盐中氧化物对 CO<sub>2</sub> 的吸收能力和阴极反应电势  
Tab. 1 The equilibrium pressures of CO<sub>2</sub> in M<sub>2</sub>O-containing molten carbonates and the Nernstian potentials for different cathodic reactions at 450 °C.

| Electrolyte                     | Equilibrium pressure of CO <sub>2</sub> / (Pa, aM <sub>2</sub> O=0.001 mol·L <sup>-1</sup> ) | Deposition potential of metal E <sub>M</sub> /V(vs. CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) | Deposition potential of C E <sub>C</sub> /V(vs. CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) | Evolution potential of CO E <sub>CO</sub> /V(vs. CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> /CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 1.039                                                                                        | -3.183                                                                                                               | -1.883                                                                                                           | -2.284                                                                                                            |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2.462×10 <sup>-8</sup>                                                                       | -2.757                                                                                                               | -2.681                                                                                                           | -3.378                                                                                                            |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 2.054×10 <sup>-13</sup>                                                                      | -2.829                                                                                                               | -3.251                                                                                                           | -4.107                                                                                                            |
| CaCO <sub>3</sub>               | 2.309×10 <sup>3</sup>                                                                        | -3.230                                                                                                               | -1.523                                                                                                           | -1.804                                                                                                            |
| BaCO <sub>3</sub>               | 1.793×10 <sup>-3</sup>                                                                       | -3.266                                                                                                               | -2.181                                                                                                           | -2.681                                                                                                            |

主 要 选 择 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiCl-KCl-CaCO<sub>3</sub> 等多元混盐作为研究 CO<sub>2</sub> 还原的熔融电解质。

熔盐电解 CO<sub>2</sub> 的主要产物为碳或 CO,其分布可通过调节电解温度、电解质组成进行调控,选择性可达 90%以上. 与 CO 相比,碳不仅是燃料,还可以是功能材料,因此有着更高的经济价值和更广泛的应用前景. 此外,由于在相对较低的电解温度条件下,固态产物碳在热力学上更容易生成,易于与电解槽中的阳极气体分离,便于储存和运输,因此在熔盐中捕获 CO<sub>2</sub> 制备高附加值的碳材料是 CO<sub>2</sub> 电化学资源化的一个比较理想的选择,也是熔盐电解质体系的独特优势. 作者课题组以发展该项 CO<sub>2</sub> 资源化利用技术为目标,围绕 CO<sub>2</sub> 的吸收捕集、CO<sub>2</sub> 阴极还原动力学、阴极还原产物结构形貌和性能的调控、析氧阳极材料等基础问题开展了比较系统的研究,在获得了较系统的规律性认识的基础上设计制作了 5000 A 级电解实验装置。

1.1 熔盐捕集 CO<sub>2</sub> 动力学

常压下 CO<sub>2</sub> 在高温熔盐中不易发生物理溶解,CO<sub>2</sub> 的化学转化溶解是最常见也最有效的 CO<sub>2</sub> 捕集途径,是维持电解体系 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度、保障 CO<sub>2</sub> 持续还原的基础. 熔盐捕集 CO<sub>2</sub> 形成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的化学过程属于前置反应,这一过程受到熔盐组成、反应温度、CO<sub>2</sub> 分压等的影响,作者设计并建立了监测高温下熔盐捕集 CO<sub>2</sub> 的实验装置(图 2A)<sup>[14]</sup>,可用以研究静态条件下 CO<sub>2</sub> 在熔融电解质中的吸收过程,考察熔盐种类与组成、温度、CO<sub>2</sub> 分压对吸收容量和吸收动力学的影响. 研究表明,偏碱性的 LiNaK 三元碳酸盐可以捕获一定量 CO<sub>2</sub>,而偏酸性的 LiK 氯化盐常压下则基本不能吸收 CO<sub>2</sub><sup>[15]</sup>,在熔盐中加入一定量碱(土)金属氧化物 Li<sub>2</sub>O(CaO),无

论碳酸盐还是氯化物盐都能捕获 CO<sub>2</sub>,吸收容量和吸收动力学都可以得到大幅提高,其中 CaO 和 Li<sub>2</sub>O 在 450 °C 熔融 LiCl-KCl 中吸收 CO<sub>2</sub> 的转化率达到 90%(图 2B),Suzuki 等同样发现 Li<sub>2</sub>O 在熔融 LiCl 中吸收 CO<sub>2</sub> 的转化率可达到 90%以上<sup>[16]</sup>.

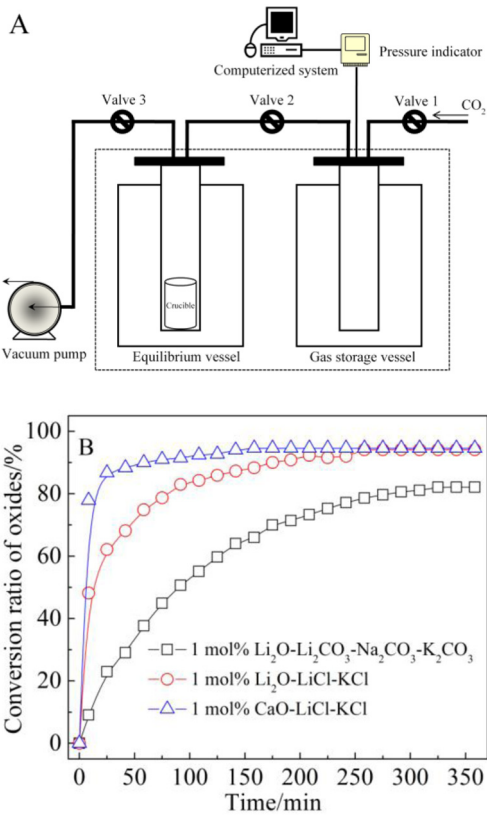


图 2 (A) 熔盐捕集 CO<sub>2</sub> 静态吸收装置示意图<sup>[14]</sup>. (B) CO<sub>2</sub> 在 450 °C 不同熔盐介质中的吸收动力学<sup>[15]</sup>.  
Fig. 2 (A) Schematic diagram of static CO<sub>2</sub> absorption apparatus<sup>[14]</sup>. (B) CO<sub>2</sub> absorption kinetics in different molten salts at 450 °C<sup>[15]</sup>.



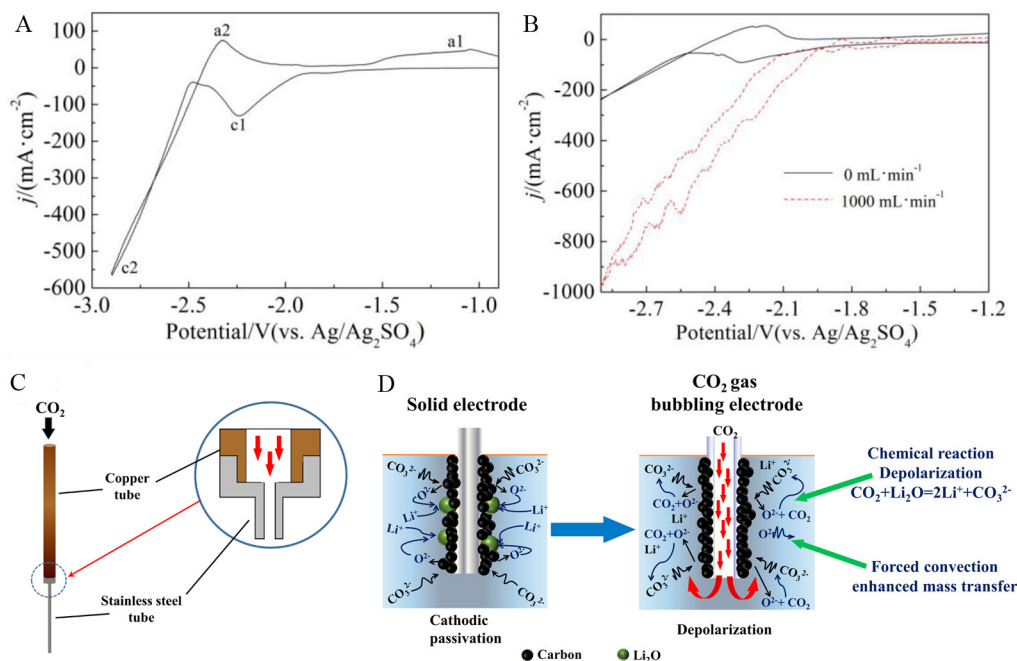


图 3 (A) 450 °C 熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的循环伏安曲线<sup>[19]</sup>(扫速 100 mV·s<sup>-1</sup>). (B) 不同 CO<sub>2</sub> 流量下的熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的循环伏安曲线<sup>[20]</sup>. 工作电极为原位鼓泡电极, 扫速 100 mV·s<sup>-1</sup>. (C) 原位鼓泡电极的实物照片和示意图. (D) 原位鼓泡电极的去极化机理示意图.

Fig. 3 (A) Cyclic voltammogram on Ni working electrode in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 450 °C with a scan rate of 100 mV·s<sup>-1</sup><sup>[19]</sup>. (B) Cyclic voltammograms on HGB electrode in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> under different flow rates of CO<sub>2</sub>, with a scan rate of 100 mV·s<sup>-1</sup><sup>[20]</sup>. Schematic illustration of the hollow gas bubbling (HGB) electrode: (C) A photo showing the HGB electrode with detail of its joint connection; (D) The depolarization mechanism of the HGB electrode.

有趣的是,作者研究还发现,碱(土)金属氧化物在氯化物盐中表现出比其在碳酸盐更快的吸收速度和更高的吸收容量(图 2B),其原因可归于氯化物熔盐在此温度下具有较低的黏度、较高的氧化物溶解度和解离度<sup>[15]</sup>. 实验发现,提高 CO<sub>2</sub> 分压和 O<sup>2-</sup> 浓度,有利于加快 CO<sub>2</sub> 转化为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的反应速率,可为 CO<sub>2</sub> 大通量吸收转化提供有利条件<sup>[14]</sup>. 虽然升高温度有利于加快吸收反应中有关物种的传质动力学从而加速吸收过程,但由于 CO<sub>2</sub> 与 O<sup>2-</sup> 生成 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 为放热反应,当反应温度过高时,熔盐体系捕集 CO<sub>2</sub> 的吸收容量反而会有所下降, Jiao 等发现 CaO 在 750 °C 熔融 NaCl-CaCl<sub>2</sub> 中吸收 CO<sub>2</sub> 的转化率为 50%左右<sup>[17]</sup>. 定量了解了一定条件下熔盐中 CO<sub>2</sub> 吸收容量和吸收动力学,就可为选择合理的电解电流密度提供指导,使吸收捕集速度与电化学转化速度相互匹配<sup>[14-15]</sup>.

## 1.2 阴极还原动力学

由表 1 数据可见,在一定的温度范围内 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 还原为 C 比还原为 CO 的平衡电位更正,而高温

有利于降低活化过电位,因此合理控制电解条件,可以使得电化学沉积碳达到超过 90% 的电流效率<sup>[6,18]</sup>. 作者课题组建立了一套阴阳极分隔的 U 型电解槽,并对电解过程中阴、阳极气体进行检测,研究发现在 450 °C 的 Li-Na-K 三元碳酸盐中于 15 ~ 200 mA·cm<sup>-2</sup> 区间电解,阴极载气中未检测到 CO,说明在适宜的温度条件下熔盐电化学还原 CO<sub>2</sub> 对碳产物具有很好的选择性.

基于高温下快速的电子转移动力学和熔融碳酸盐中大量存在的反应物 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 高温熔融电解质具有较快的电化学反应动力学条件,可以保障 CO<sub>2</sub> 的快速、大通量的资源化利用. 然而,作者在熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中进行循环伏安(cyclic voltammetry, CV)测试(图 3A),发现在碱金属析出(还原峰 c2)之前会出现一个对应 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 还原为碳的还原峰 c1<sup>[6]</sup>,研究发现这是由于还原产物 O<sup>2-</sup> 的传质缓慢所致<sup>[19]</sup>. 由于一份 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 还原会释放三份 O<sup>2-</sup> (方程 2),而 O<sup>2-</sup> 在熔融碳酸盐中的溶解度有限<sup>[14,19]</sup>,因此在阴极微区内 O<sup>2-</sup> 浓度会随电流密度的增大

而增大,为保持电中性,碱金属阳离子会迁移至电极表面形成氧化物,在达到局部饱和的情况下覆盖在电极表面,电解后未经清洗的阴极产物中发现存在大量的碱金属氧化物<sup>[19]</sup>。由于析出的固态氧化物导电性较差,减小了电极表面的活性面积,即产生阴极钝化现象。另一方面,阴极附近高熔点氧化物浓度的上升也导致局部熔盐黏度增大而使传质过程更加缓慢。因此,还原产物的传质过程是实验条件下  $\text{CO}_2$  阴极还原的速控步骤。

为了解决阴极  $\text{O}^{2-}$  扩散慢的问题,作者有针对性地通过改变温度、电解液组成、强制对流、改变电解参数等措施对阴极反应动力学进行调控。升高温度,可以降低熔盐粘度和提高氧化物在熔盐中的溶解度<sup>[20-21]</sup>,研究发现将熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  体系温度从  $450\text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{CO}_3^{2-}$  还原的稳态电流密度可以提高近 100 倍,超过  $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ <sup>[19]</sup>。此外,向阴极鼓入  $\text{CO}_2$  气体,一方面有助于对流传质,另一方面能促进  $\text{CO}_2$  与  $\text{O}^{2-}$  的转化反应,将  $\text{O}^{2-}$  迅速转化为溶解性更好的  $\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[20]</sup>,避免阴极微区内的  $\text{O}^{2-}$  累积,从而抑制阴极钝化的产生。作者采用原位气体鼓泡阴极的研究结果表明,当  $\text{CO}_2$  流量为  $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  时, CV 中还原电流不再以“峰”的形式出现,表明阴极钝化几乎消除(图 3B),  $\text{CO}_2$  还原电流密度可以达到  $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  以上。此外,实验发现,采用脉冲电解、改变熔盐组分以提高氧化物的溶解度也可有效抑制阴极钝化,加速阴极还原动力学。

### 1.3 $\text{CO}_2$ 转化碳材料的品性调控

碳材料具有多种同素异形体和不同的几何结构,在能源、环境、信息等领域有着重要的应用。如何调控高温熔盐中  $\text{CO}_3^{2-}$  电化学还原所得碳原子的排布和生长使之形成特定结构的碳材料,既具有重要的科学意义,又对目标碳材料的可控制备和实际应用非常关键。碳材料在高温熔盐中电化学极化条件下在固/液界面的生长过程涉及  $\text{CO}_3^{2-}$  的还原、碳原子的排列、碳核的形成、组装和生长,受到电极材料、熔盐介质组成、温度、电流密度、中间反应历程的影响,一方面增加了精细控制的难度,同时也为制备不同形态和结构的碳材料提供了更丰富的可能<sup>[22]</sup>。作者通过研究阴极反应历程、调控电解条件制备了多种具有特殊微观结构和特定晶型的电解碳产物。

作者系统研究了熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$

电解质中电解温度、电解槽压等对  $\text{CO}_2$  还原所得碳产物的影响<sup>[6,18]</sup>,并考察了所得碳材料的表、界面特性和在能源、环境领域的应用<sup>[23-28]</sup>。研究发现,在  $450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $3.0\sim 6.0\text{ V}$  槽压范围内所获得的碳材料都是无定型碳,相同槽压( $4.5\text{ V}$ )下其比表面积随温度的升高而降低( $600\sim 100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )、相同温度( $450\text{ }^\circ\text{C}$ )下随槽压的升高而增加( $300\sim 800\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )。  $450\text{ }^\circ\text{C}$  时,其微观形貌主要为  $50\sim 100\text{ nm}$  的纳米颗粒状(图 4A);而当电解温度升高至  $650\text{ }^\circ\text{C}$  时,其微观形貌则表现为  $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$  的片状结构(图 4B)<sup>[18]</sup>,比表面积也随之减小;Chen 等在  $\text{Li-K}$  二元碳酸盐中也有类似发现<sup>[7]</sup>。另外,所得碳材料具有良好的导电性和较高的纯度,表面富含含氧官能团。在稀溶液中对电解碳的本征电化学行为进行了考察,发现在典型条件( $450\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $4.5\text{ V}$  槽压)下制备的电解碳( $450\text{ }^\circ\text{C}$ - $4.5\text{ V}$ -EC) 的伏安行为有别于多壁碳纳米管、石墨烯、石墨、乙炔黑等常见碳材料,在负电位区表现出显著的“双电层充放电响应迟滞”现象,是这类碳材料的本征特性,与其表面含氧官能团及其对阳离子的特性吸附密切相关<sup>[23]</sup>。作者还考察了所得电解碳的电化学性能:作为超级电容器材料,其在  $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  条件下具有高达  $300\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  的比电容;作为锂离子电池负极材料时,在  $500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下拥有接近  $300\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量<sup>[24]</sup>。另外,得益于其丰富的表面官能团,这种碳材料对重金属、有机污染物还具有很好的吸附性能<sup>[6,26-27]</sup>。对所得的电解碳还可以进行热还原、表面修饰等后处理以改变其表面结构和官能团种类;实验发现表面热还原可提高电解碳对芳香有机物的吸附性能<sup>[27]</sup>,而硫修饰后的电解碳具有更高的氧还原催化活性<sup>[28]</sup>。

利用熔盐电解  $\text{CO}_2$  对碳产物的高选择性,当阴极材料(比如  $\text{Mo}$  等)自身与碳产物之间存在较强的化学亲和力时还可以发生“渗碳”作用,在阴极表面形成一定厚度的碳化物涂层,比如  $\text{Mo}_2\text{C}$  等<sup>[29]</sup>。

电解液的组成对所得碳材料的结构和形貌也有重要影响,为了研究工业燃煤烟气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  的共捕集和电化学还原,作者以  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$  熔盐为电解质在不同温度下制备了硫掺杂的碳材料<sup>[30-31]</sup>,并且发现电解过程中  $\text{S}$  可以促进碳原子的定向排布,在  $825\text{ }^\circ\text{C}$  的低温即可获得高度石墨化的碳产物(图 4C)。此外,在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  熔融  $\text{LiCl-KCl-CaCO}_3$  中利用  $\text{CO}_2$  还原产生的微量

中间产物 CO,构建“软模板”成功制备中空碳球(图 4D). CV 结果(图 5)显示 c1 和 c2 两个峰对应 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 还原的阴极过程<sup>[32]</sup>,该过程与 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的“电化学 - 化学-电化学”的多步反应历程有关<sup>[9]</sup>,伴随中间态离

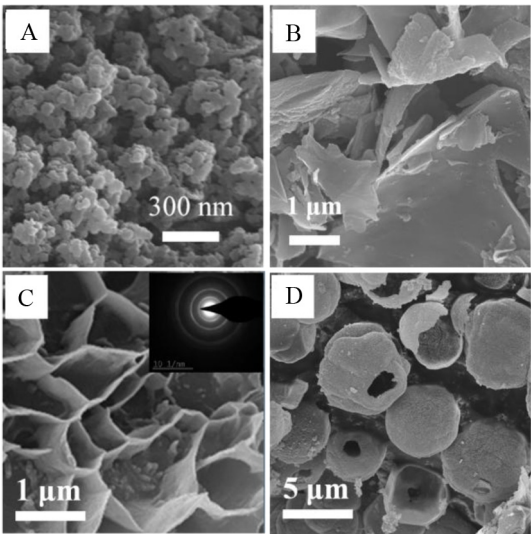


图 4 不同条件下电解 CO<sub>2</sub> 制备碳材料的 SEM 图像. 450 °C (A) 和 650 °C (B) 熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. (C) 825 °C 熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[31]</sup>. (D) 450 °C 熔融 LiCl-KCl-CaCO<sub>3</sub>.

Fig. 4 SEM images of carbon obtained under different operating conditions. Molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at 450 °C (A) and 650 °C (B). (C) Molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 825 °C<sup>[31]</sup>. (D) Molten LiCl-KCl-CaCO<sub>3</sub> at 450 °C.

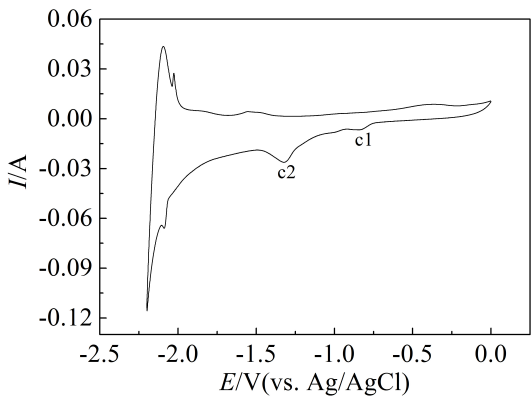
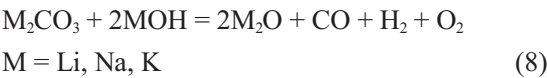


图 5 熔融 LiCl-KCl-CaCO<sub>3</sub> 于 450 °C 的循环伏安曲线. 扫速 100 mV·s<sup>-1</sup>,工作电极 Ni 丝.

Fig. 5 Cyclic voltammogram on Ni working electrode in molten LiCl-KCl-CaCO<sub>3</sub> at 450 °C with a scan rate of 100 mV·s<sup>-1</sup>.

子 CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> 和 CO 的形成, 中空结构是得益于电解过程中 CO 微气泡的持续膨胀对周围碳层产生应力发生形变而构成<sup>[32-33]</sup>. 不仅如此, Jiao 等在 750 °C 的熔融 CaCl<sub>2</sub>-NaCl-CaCO<sub>3</sub> 体系中还利用电解 CO<sub>2</sub> 产生的中间产物 CO 微泡在碳层间形成的应力成功制备了石墨烯<sup>[34]</sup>. 电极材料对电解产物的初期结构和形貌也有显著影响, Licht 等利用过渡金属阳极的氧化溶解、在阴极还原形成金属催化剂, 可以定向制备一维碳材料<sup>[8]</sup>.

实际烟气除了含有 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub>, 还含有水汽 (H<sub>2</sub>O), 因此研究 H<sub>2</sub>O 在电解过程中产生的影响对实际生产中的 CO<sub>2</sub> 资源化利用非常重要. Wu 课题组研究发现当电解质含有“氢”(含氢氧化物的熔融碳酸盐) 或者当 CO<sub>2</sub> 气氛中含有 H<sub>2</sub>O 时, 可将 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 共还原为合成气(CO 和 H<sub>2</sub>), 产物的分布与电解条件有关, 总反应式如下所示<sup>[35-36]</sup>:



由于电解过程中阴极产生的 O<sup>2-</sup> 可以同时捕获 CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 其对电解质的组分、电极过程的稳定性、产物类型及其分布均有显著影响, 因此, 烟气中的各气体在熔融电解质中的共同作用过程有待进一步研究.

### 1.4 析氧阳极

开发廉价、稳定的析氧阳极一直是铝电解等高温熔盐电解领域的难题, 析氧阳极对于 CO<sub>2</sub> 电解资源化利用技术的成功应用也至关重要. MSCC-ET 技术的析氧阳极工作在高温熔盐和活性氧的强腐蚀性环境中, 发展价廉易得、稳定性高的析氧阳极也极具挑战性. 作者课题组对陶瓷阳极、镍基合金复合氧化膜阳极、贵金属涂层阳极等不同类型电极开展了研究. 实验发现, 氧化锡陶瓷阳极在熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中具有良好的稳定性, 电解 800 h 后其表面状态没有发生明显改变, 在其表面能稳定地发生析氧反应<sup>[6,18]</sup>. 但是陶瓷阳极存在抗热震性差、电阻偏大的固有缺点, 阳极过电位较高, 增大了反应的能量消耗. 作者对不同过渡金属及其合金(Ni、Fe、Cu、Ti、Nb 等及其合金) 在熔融碳酸盐中的阳极行为开展了大量研究, 以明确不同材料的腐蚀规律和成膜条件. 实验发现镍等金属在熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中的阳极行为具有反常的温度效应<sup>[37]</sup>, 其在高温下更易形成稳定、导电的阳极氧化膜, 而在低温下保护膜反而



难以形成,在此基础上成功制备了具有保护性氧化膜的镍基合金阳极.图 6A 示出了 Ni 在熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  中的阳极极化曲线:当温度低于  $575\text{ }^\circ\text{C}$  时,Ni 电极表现为活性溶解;在温度高于  $575\text{ }^\circ\text{C}$  熔盐体系中,电极发生钝化,且维钝电流密度随着温度升高而逐渐减小<sup>[37]</sup>.作者课题组在此基础上设计并制备了 Ni11Fe10Cu 合金阳极,通过高温熔盐电化学预氧化使其表面形成具有良好保护性和析氧催化活性的氧化层<sup>[38-40]</sup>,其析氧起峰电位比 Pt 电极更早,相同电位下析氧电流密度远高于氧化锡陶瓷阳极,该阳极在服役 1000 h 后依然保持良好的析氧性能,且适用的电解温度范围宽,并能在  $\text{CO}_2$  气氛下长期工作<sup>[38]</sup>.Ni 基合金阳极还可用于熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$  电解体系<sup>[41]</sup>.此外,为利用贵金属良好的稳定性和催化活性、同时节约贵金属的用量,作者还研究了贵金属涂层阳极(镀 Pt 钛基阳极)在高温熔盐中的服役特性(图

6B 和 6C),考察了析氧条件下涂层表面、涂层内部、涂层/基体界面的变化规律,发现阳极极化条件下 Pt 涂层发生表面重构,活性氧原子会通过涂层缺陷迁移至 Pt/Ti 界面造成钛基体的氧化<sup>[42]</sup>.

### 1.5 MSCC-ET 的能量消耗和 $\text{CO}_2$ 捕获效率

高温电解常常给人以高能耗的印象,以为维持电解槽的高温需要额外耗费大量的能源.实际上,熔盐电解技术已成功应用于铝、镁、锂、钙、稀土等活泼金属的工业生产,电解过程中产生的焦耳热即可补偿电解槽的散热损失,可以自动维持电解槽可在高达  $960\text{ }^\circ\text{C}$  的温度条件下运行(铝电解).在水溶液电解和大规模电化学储能系统中,采取措施及时排除系统产生的焦耳热是保证安全运行的必要手段.MSCC-ET 技术的能耗主要由电解和维持电解槽温度的能耗组成,其电解温度在  $450\text{ }^\circ\text{C}\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$  之间,虽然初期熔化电解质需要一定外部能量,但在长时间电解运行过程中,电解产生的

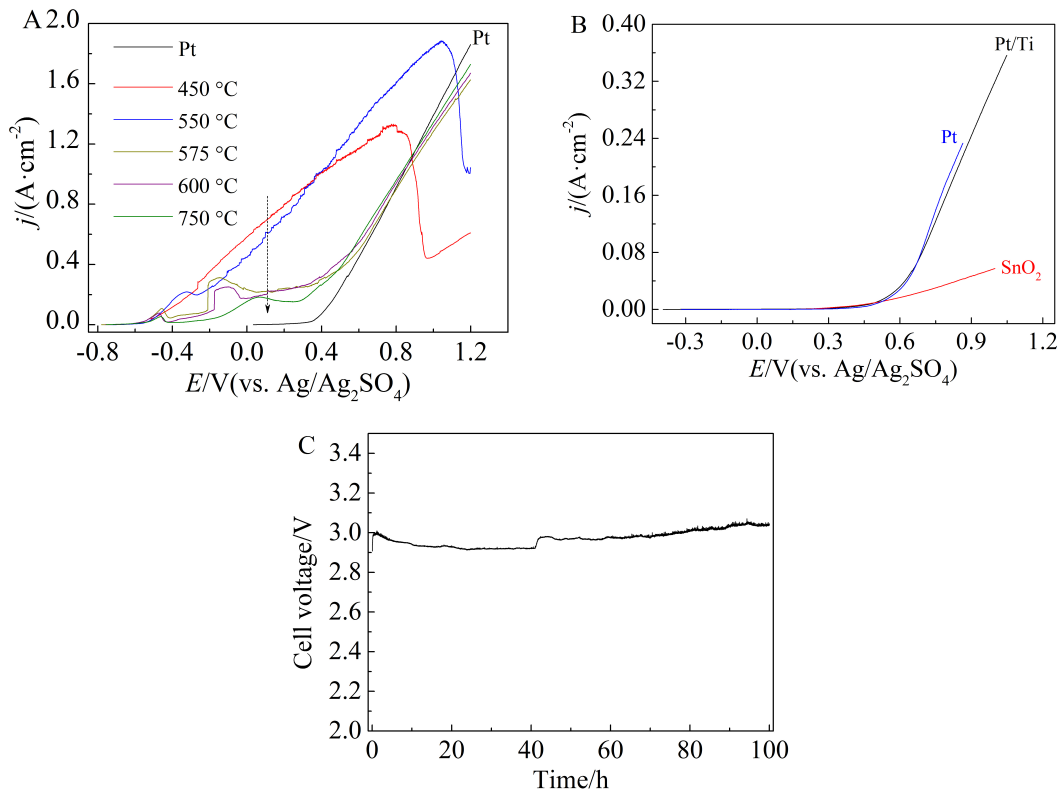


图 6 (A) Ni 工作电极于不同温度下在熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  中的阳极行为<sup>[37]</sup>. (B) 不同工作电极在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  中的阳极行为<sup>[42]</sup>. (C) 镀 Pt 钛基阳极在  $650\text{ }^\circ\text{C}$  熔融  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  中恒电流电解 100 h 的槽压-时间曲线<sup>[42]</sup>.

Fig. 6 (A) Anodic behaviors of Ni working electrode in molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  under different working temperatures<sup>[37]</sup>. (B) Anodic behaviors of different working electrodes at  $650\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[42]</sup>. (C) Real-time monitored E-t curve during galvanostatic electrolysis using Pt-coated Ti anode at  $650\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[42]</sup>.



焦耳热完全可以补偿系统的散热损失, 熔盐高的比热容和良好的导热性为系统维持热平衡提供了很好的保障. 此外, MSCC-ET 技术无需昂贵的离子选择性隔膜, 可有效避免因使用膜电极而产生的电压降, 进一步降低电解能耗. 另外, 随着熔盐储热技术、聚光太阳能发电技术的发展, 加热和维持电解槽温度的能量也可由太阳能提供 (图 1). 因此, MSCC-ET 技术的能耗主要来自于电解, 而高温电解在热力学(理论分解电压)和动力学(电极反应过电位) 都具有常温电解不可比拟的优势. 表 2 对比了常温(50 °C)、中温(450 °C)、高温(750 °C)三个温度下熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 捕获CO<sub>2</sub> 电解体系中的理论分解电压, 可以发现, 无论电解产物是 CO 还是 C, 随着温度的升高, 分解电位都显著下降. 2013 年作者课题组报道了在 500 °C 的 Li-Na-K 三元碳酸盐中小规模电解实验电流效率可超过 90%, 槽压可低至 3 V, 生产 1 公斤碳材料的电解能耗约为 34 kWh<sup>[6,18]</sup>. 经过优化设计和放大实验, 作者发现电流效率可以进一步提高(产物收集效率提高)、槽压可以大幅降低(降低导电回路的电阻), 目前在本实验室搭建的 5000 A 级电解槽中, 可以达到接近 50% 的能量效率, 与工业铝电解 96% 的电流效率、46% 的能量效率(energy efficiency, EE)相当. 以 50% 的能量效率估计, 在 450 °C 下生产 1 公斤碳材料耗电 23.42 kWh, 比常温电解(50 °C)节能 10% 以上. 实际上, 常温下由于反应动力学相对较慢, 电解的电压效率会有所降低.

值得指出, CO<sub>2</sub> 电化学资源化转化的能量消耗还需考虑整个过程, 包括 CO<sub>2</sub> 的捕集过程中的能量消耗, 目前大多数研究工作都是采用纯化的 CO<sub>2</sub> 为研究对象, 而实际工业烟气来源不同(即 CO<sub>2</sub> 的浓度不同), 其中所含杂质成分也不尽相同, 例如, 典型火力发电厂脱硫烟气中 CO<sub>2</sub> 浓度在 14vol.%

左右, 常含有几十到几百 ppm 不等的 SO<sub>2</sub>, 从其中捕集 CO<sub>2</sub> 的能耗约为 5 kJ·mol<sup>-1</sup>·CO<sub>2</sub>. 表 1 的热力学数据和作者的研究结果都表明, 熔融碳酸盐不仅可以直接高效捕集低浓度的 CO<sub>2</sub>, 同时还可深度脱除 SO<sub>2</sub>, 对于一定流速的模拟烟气 (含 14vol.% CO<sub>2</sub> 和 300 mg·m<sup>-3</sup> SO<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub> 一次捕集和电解转化率超过 60%, 同时实现 SO<sub>2</sub> 的零排放. 烟气中的 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 被共捕集并电还原成硫掺杂的碳材料, 用作超级电容器在 0.2 A·g<sup>-1</sup> 表现出近 260 F·g<sup>-1</sup> 的比电容<sup>[30]</sup>.

虽然 MSCC-ET 技术具有高时空产率、高能量效率<sup>[4]</sup>、较高产物经济价值等特点, 可用于直接处理工业烟气, 但是应该指出, 作为一项 CO<sub>2</sub> 捕集和资源化利用技术, 其只有在使用非化石能源电力时, 才能实现 CO<sub>2</sub> 的减排. 按照 Li-Na-K 三元碳酸盐体系中 50% 的能量效率计算, 资源化利用 1 kg CO<sub>2</sub> 须耗电 6.4 kWh. 若电力来自火力发电, 则会排放更多的 CO<sub>2</sub>. 表 3 列出了清洁能源在 50 年生命周期中每度电的 CO<sub>2</sub> 排放量<sup>[43]</sup>, 可见, 若采用这些清洁能源电力驱动 MSCC-ET 技术, 就可能实现 70% 以上的净 CO<sub>2</sub> 减排效益.

2 总结与展望

本文较系统地总结了作者课题组近十年来利用熔盐电化学技术捕集和资源化利用 CO<sub>2</sub> 制备高附加值碳材料的若干研究进展, 包括 CO<sub>2</sub> 捕集、阴极还原动力学、CO<sub>2</sub> 转化碳材料的品形调控与应用、熔盐电解析氧阳极, 讨论了 MSCC-ET 技术的能量消耗及其对 CO<sub>2</sub> 减排的潜在贡献. 目前, 课题组正进行该项技术的放大实验研究, 继续解决其中的基础科学、关键材料和工程技术挑战, 主要包括: 1) 拓展 CO<sub>2</sub> 还原产物种类和应用领域; 2) 研究进一步降低能耗、提高过程能量效率的可行途径; 3) 深刻理解碳材料的生长规律, 发展大规模可控制备

表 2 不同温度下熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 中 CO<sub>2</sub> 还原的理论电压和能量效率为 50%时单位碳产品能耗  
Tab. 2 The theoretical cell voltage of CO<sub>2</sub> reduction in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and energy consumption for production 1 kg-carbon with energy efficiency of 50%

| <i>T</i> /°C | $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$                                    | <i>E</i> <sub>CO</sub> /V | $\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$                              | <i>E</i> <sub>C</sub> /V | Energy consumption/(kWh·kg <sup>-1</sup> ·C)<br>@50%EE |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------------|
|              | 2Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =2CO(g)+O <sub>2</sub> (g)+Li <sub>2</sub> O |                           | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =C+O <sub>2</sub> (g)+Li <sub>2</sub> O |                          |                                                        |
| 50           | 855.157                                                                       | 2.216                     | 566.998                                                                 | 1.469                    | 26.25                                                  |
| 450          | 660.625                                                                       | 1.712                     | 505.931                                                                 | 1.311                    | 23.42                                                  |
| 750          | 527.734                                                                       | 1.367                     | 466.199                                                                 | 1.208                    | 21.58                                                  |

表 3 不同清洁能源的 CO<sub>2</sub> 排放当量及其用以驱动 MSCC-ET 的 CO<sub>2</sub> 净转化效率  
Tab. 3 Average amounts of equivalent CO<sub>2</sub> emission generated from different electricity sources and the corresponding CO<sub>2</sub> reduction efficiency for powering MSCC-ET.

| Electricity source | *Average amount of equivalent CO <sub>2</sub> emission in 50th percentile <sup>[43]</sup> /(g <sub>CO<sub>2</sub></sub> ·kWh <sup>-1</sup> ) | CO <sub>2</sub> reduction efficiency/% (6.4 kWh·kg <sup>-1</sup> -CO <sub>2</sub> @50%EE) |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hydroelectric      | 4                                                                                                                                            | 97.44                                                                                     |
| Wind               | 12                                                                                                                                           | 92.32                                                                                     |
| Nuclear            | 16                                                                                                                                           | 89.76                                                                                     |
| Biomass            | 18                                                                                                                                           | 88.48                                                                                     |
| Solar thermal      | 22                                                                                                                                           | 85.92                                                                                     |
| Geothermal         | 45                                                                                                                                           | 71.20                                                                                     |
| Solar PV           | 46                                                                                                                                           | 70.56                                                                                     |

\* 数据源自 Moomaw, W., P. et al, 2011: Annex II: Methodology. In IPCC: Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation (Ref. page 10)

方法;4) 加深对熔盐结构、熔盐中气体行为、熔盐/电极界面的认识;5) 继续提高高温电解槽、析氧阳极和关键材料的耐久性;6) 研究大型电解槽的设计及其中的电场、热场、流场、浓度场的理解和调控;7) 进一步提高技术运行稳定性, 优化电解产品的分离与收集、质量与能量平衡等。

参考文献(References):

[1] Yang Y, Ajmal S, Zheng X Y, et al. Efficient nanomaterials for harvesting clean fuels from electrochemical and photoelectrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(3): 510-537.

[2] De Luna P, Hahn C, Higgins D, et al. What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes?[J]. Science, 2019, 364(6438): eaav3506.

[3] Burdyny T, Smith W A. CO<sub>2</sub> 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.

[4] Jiang R, Gao M X, Mao X H, et al. Advancements and potentials of molten salt CO<sub>2</sub> capture and electrochemical transformation (MSCC-ET) process[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2019, 17: 38-46.

[5] Bartlett H E, Johnson K E. Electrochemical studies in molten Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1967, 114(5): 457-461.

[6] Yin H Y, Mao X H, Tang D Y, et al. Capture and electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis[J]. Energy & Environ-

mental Science, 2013, 6(5): 1538-1545.

[7] Ijije H V, Sun C, Chen G Z. Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nanopowders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties[J]. Carbon, 2014, 73: 163-174.

[8] Ren J, Li F F, Lau J, et al. One-pot synthesis of carbon nanofibers from CO<sub>2</sub>[J]. Nano Letters, 2015, 15(9): 6142-6148.

[9] Hu L W, Song Y, Ge J B, et al. Capture and electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to ultrathin graphite sheets in CaCl<sub>2</sub>-based melts[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3 (42): 21211-21218.

[10] Wang D H(汪的华), Chen Z(陈政). Innovation in molten salt electrochemistry[J]. Journal of the Electrochemistry (电化学), 2005, 11(2): 119-124.

[11] Xiao W(肖巍), Zhu H(朱华), Yin H Y(尹华意), et al. Novel molten-salt electrolysis processes towards low-carbon metallurgy[J]. Journal of the Electrochemistry (电化学), 2012, 18(3): 193-200.

[12] Yin H Y, Wang D H. Electrochemical valorization of carbon dioxide in molten salts[M]//Li L, Wong-Ng W, Huang K, et al. Materials and processes for CO<sub>2</sub> capture, conversion, and sequestration. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2018: 267-295.

[13] Deng B W(邓博文), Song Y Q(宋宇桥), Mao X H(毛旭辉), et al. Capture and electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> in high-temperature molten salts[J]. Journal of Wuhan University(Natural Science Edition)(武汉大学学报(理学版)), 2016, 62(1): 1-8.

[14] Deng B W, Tang J J, Mao X H, et al. Kinetic and thermo-

- dynamic characterization of enhanced carbon dioxide absorption process with lithium oxide-containing ternary molten carbonate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(19): 10588-10595.
- [15] Deng B W, Chen Z G, Gao M X, et al. Molten salt CO<sub>2</sub> capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition[J]. *Faraday Discussions*, 2016, 190: 241-258.
- [16] Wakamatsu T, Uchiyama T, Natsui S, et al. Solubility of gaseous carbon dioxide in molten LiCl-Li<sub>2</sub>O[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 385: 48-53.
- [17] Hu L W, Song Y, Ge J B, et al. Electrochemical deposition of carbon nanotubes from CO<sub>2</sub> in CaCl<sub>2</sub>-NaCl-based melts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6219-6225.
- [18] Tang D Y, Yin H Y, Mao X H, et al. Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO<sub>2</sub> in molten salt with an inert anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 567-573.
- [19] Gao M X, Deng B W, Chen Z G, et al. Cathodic reaction kinetics for CO<sub>2</sub> capture and utilization in molten carbonates at mild temperatures[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 88: 79-82.
- [20] Gao M X, Deng B W, Chen Z G, et al. Enhanced kinetics of CO<sub>2</sub> electro-reduction on a hollow gas bubbling electrode in molten ternary carbonates[J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 100: 81-84.
- [21] Deng B W, Gao M X, Yu R, et al. Critical operating conditions for enhanced energy-efficient molten salt CO<sub>2</sub> capture and electrolytic utilization as durable looping applications[J]. *Applied Energy*, 2019, 255: 113862.
- [22] Gao M X, Chen Z G, Deng B W, et al. (Invited) Electrochemical deposition of carbon materials in molten salts [J]. *ECS Transactions*, 2017, 80(10): 791-799.
- [23] Gu Y X(谷雨星), Yang J(杨娟), Wang D H(汪的华). Electrochemical features of carbon prepared by molten salt electro-reduction of CO<sub>2</sub>[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2018, 35(2): 208-214.
- [24] Tang J J, Deng B W, Xu F, et al. The lithium storage performance of electrolytic-carbon from CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 341: 419-426.
- [25] Tang D Y, Dou Y P, Yin H Y, et al. The capacitive performances of carbon obtained from the electrolysis of CO<sub>2</sub> in molten carbonates: effects of electrolysis voltage and temperature[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019. DOI:10.1016/j.ijechem.2019.11.006.
- [26] Mao X H, Yan Z P, Sheng T, et al. Characterization and adsorption properties of the electrolytic carbon derived from CO<sub>2</sub> conversion in molten salts[J]. *Carbon*, 2017, 111: 162-172.
- [27] Jiang D, Yang J, Wang D H. Green carbon material for organic contaminants adsorption[J]. *Langmuir*, 2020, 36(12): 3141-3148.
- [28] Chen Z G, Gu Y X, Du K F, et al. Enhanced electrocatalysis performance of amorphous electrolytic carbon from CO<sub>2</sub> for oxygen reduction by surface modification in molten salt[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 253: 248-256.
- [29] Ge J B, Wang S, Zhang F, et al. Electrochemical preparation of carbon films with a MO<sub>2</sub>C interlayer in LiCl-NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> melts[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 401-405.
- [30] Chen Z G, Deng B W, Du K F, et al. Flue-gas-derived sulfur-doped carbon with enhanced capacitance[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2017, 1(6): 1700047.
- [31] Chen Z G, Gu Y X, Hu L Y, et al. Synthesis of nanostructured graphite: via molten salt reduction of CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> at a relatively low temperature[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(39): 20603-20607.
- [32] Deng B W, Tang J J, Gao M X, et al. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO<sub>2</sub> in molten LiCl-KCl-CaCO<sub>3</sub>: critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 975-985.
- [33] Deng B W, Mao X H, Xiao W, et al. Microbubble effect-assisted electrolytic synthesis of hollow carbon spheres from CO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25): 12822-12827.
- [34] Hu L W, Song Y, Jiao S Q, et al. Direct conversion of greenhouse gas CO<sub>2</sub> into graphene via molten salts electrolysis[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(6): 588-594.
- [35] Wu H G, Liu Y, Ji D Q, et al. Renewable and high efficient syngas production from carbon dioxide and water through solar energy assisted electrolysis in eutectic molten salts[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 362: 92-104.
- [36] Liu Y, Yuan D D, Ji D Q, et al. Syngas production: diverse H<sub>2</sub>/CO range by regulating carbonates electrolyte composition from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O: via co-electrolysis in eutectic molten salts[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(83): 52414-52422.
- [37] Du K F, Zheng K Y, Chen Z G, et al. Unusual temperature effect on the stability of nickel anodes in molten carbonates[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 245: 402-408.
- [38] Zheng K Y, Du K F, Cheng X H, et al. Nickel-iron-copper alloy as inert anode for ternary molten carbonate electrolysis at 650 °C[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(11): E572-E577.

- [39] Zheng K Y, Cheng X H, Dou Y P, et al. Electrolytic production of nickel-cobalt magnetic alloys from solid oxides in molten carbonates[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(13): E422-E427.
- [40] Cheng X H, Yin H Y, Wang D H. Rearrangement of oxide scale on Ni-11Fe-10Cu alloy under anodic polarization in molten  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [J]. Corrosion Science, 2018, 141: 168-174.
- [41] Wang P L, Du K F, Dou Y P, et al. Corrosion behaviour and mechanism of nickel anode in  $\text{SO}_4^{2-}$  containing molten  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ [J]. Corrosion Science, 2020, 166: 108450.
- [42] Du K F, Yu R, Gao M X, et al. Durability of platinum coating anode in molten carbonate electrolysis cell [J]. Corrosion Science, 2019, 153:12-18.
- [43] Moomaw W, Burgherr P, Heath G, et al. Annex II: Methodology[M]//Edenhofer O, Pichs-Madruga R, Sokona Y, et al. IPCC special report on renewable energy sources and climate change mitigation. Cambridge: Cambridge University Press, 2011: 10-11.

## Highly Efficient $\text{CO}_2$ Utilization via Molten Salt $\text{CO}_2$ Capture and Electrochemical Transformation Technology

DENG Bo-wen, YIN Hua-yi, WANG Di-hua\*

(School of Resources and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)

**Abstract:** The molten electrolytes exhibit high  $\text{CO}_2$  absorption capacities, wide electrochemical windows and excellent reaction kinetics, which are promising electrolyte candidates for efficient capture and electrochemical conversion of high-flux  $\text{CO}_2$  driven by renewable and clean electricity sources. This short review introduces the recent advancements of  $\text{CO}_2$  electroreduction achieved by the authors using molten salt  $\text{CO}_2$  capture and electrochemical transformation (MSCC-ET) technology, involving  $\text{CO}_2$  absorption kinetics, cathodic kinetics, controllable synthesis of carbon products with unique nanostructures, development of inert oxygen evolution anodes and  $\text{CO}_2$  conversion efficiency as well as energy efficiency. The challenges and prospects are also discussed based on the critical review.

**Key words:** molten electrolytes;  $\text{CO}_2$  reduction; cathodic kinetics; carbon materials; inert anode; MSCC-ET