Journal of Advances in Physical Chemistry 物理化学进展, 2023, 12(4), 366-386
Published Online November 2023 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/japc
https://doi.org/10.12677/japc.2023.124036

Hans汉斯

反应微环境对涉及气体的电化学反应影响的研究综述

柯佳伟，李同飞，钱　涛，曹宇锋*

南通大学化学化工学院，江苏　南通

收稿日期：2023年8月3日；录用日期：2023年11月13日；发布日期：2023年11月22日

摘　要

近年来，为了实现清洁、可再生和高效的能源技术，对涉及气体的电化学反应的理解取得了实质性进展。然而，反应界面微环境对电催化性能(活性、选择性和耐久性)的具体影响机制尚不清楚。本文通过对二氧化碳还原反应和氮气还原反应等气体电催化的界面微环境进行了全面的了解，通过对电解槽层面的总结，如设备的优化，实验条件的控制和工作电极的设计和电解质层面(增加气体溶解度，调节质子供应和替代阳极反应)的调研，旨在检索微环境与电化学性能之间的相关性和相应的反应机制。最后，提出了今后在气体电化学反应中微环境对其影响研究的重点。

关键词

电催化，微环境，二氧化碳还原，氮还原，三相界面

A Review of Studies on the Effect of Reaction Microenvironments on Electrochemical Reactions Involving Gases

Jiawei Ke, Tongfei Li, Tao Qian, Yufeng Cao*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 3rd, 2023; accepted: Nov. 13th, 2023; published: Nov. 22nd, 2023

Abstract

Substantial progress has been made in recent years in the understanding of electrochemical reac-

*通讯作者。

文章引用: 柯佳伟, 李同飞, 钱涛, 曹宇锋. 反应微环境对涉及气体的电化学反应影响的研究综述[J]. 物理化学进展, 2023, 12(4): 366-386. DOI: 10.12677/japc.2023.124036

tions involving gases in order to realize clean, renewable and efficient energy technologies. However, the specific mechanisms by which the interfacial microenvironment of the reaction affects the electrocatalytic performance (activity, selectivity, and durability) are still unclear. This paper provides a comprehensive understanding of the interfacial microenvironment of gas electrocatalysis, such as carbon dioxide reduction reaction and nitrogen reduction reaction, and aims to retrieve the correlation between the microenvironment and electrochemical performance and the corresponding correlation between the microenvironment and electrochemical performance and the corresponding reaction mechanism by summarizing the electrolyzer level, such as the optimization of the equipment, the control of experimental conditions and the design of the working electrodes, and the electrolyte level (increase of the gas solubility, the modulation of the supply of protons and the substitution of anodic reactions) reaction mechanisms. Finally, the focus of future research in the influence of microenvironment on gas electrochemical reaction is proposed.

Keywords

Electrocatalysis, Microenvironment, Carbon Dioxide Reduction, Nitrogen Reduction, Three-Phase Interface

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

随着经济和科技的快速发展，大量不可再生的化石燃料被大量消耗，导致生态环境严重恶化和能源短缺[1]。因此，迫切需要探索和开发一种新型的、可持续的、无化石燃料途径的能源转换过程，以缓解全球能源和环境问题[2]。一种有前景的方法是通过催化化学转化过程将常见的低附加值原料转化为高附加值产品，这些过程消耗可再生能源，例如将 CO_2 转化为 $C_xH_yO_z$ 或将 N_2 转化为 NH_3 [3]。几十年来，为了应对环境和能源危机，人们广泛开展了几种催化研究，包括生物催化[4]、电催化作用[5]、光催化作用[6]和电催化作用[7]作为可持续能源转换的重要组成部分，电催化反应使从大气中的分子中产生有价值的化学物质成为可能[8]。特别是多相电催化二氧化碳还原反应(CO_2RR)和氮还原反应(NRR)以其可持续能源路线引起了学者们的关注，相关研究也处于火热阶段[9]。对于 CO_2RR 和 NRR，一个完整的电催化系统由阴极、阳极、电解质和离子交换膜组成[10]。基本上，析氧反应(OER)发生在阳极，为阴极反应提供电子和质子，其中 CO_2 和 N_2 被还原和氢化[11]。

通常，CO_2RR 和 NRR 都主要发生在固体电催化剂、液体电解质和气态反应物之间的多相界面区域，构成微环境[12] [13]。在整体反应过程中，往往是微环境中的多种因素综合作用，共同影响电催化的性能。已经有一些综述认识到微环境的重要性，并对微环境在 CO_2RR 中的调控研究进行了总结[14] [15]。在这篇综述中，我们将重点研究涉及气体的电化学反应的常见问题，包括 CO_2RR 和 NRR。此外，我们将影响多相催化系统催化活性和选择性的多重因素分为气体扩散、质子供应和电子转移等方面。因此，将考虑主要的优化方向来调整微环境，如电解质层面研究，包括增加气体溶解度，调节质子供应和替代阳极反应策略(图 1)，并将介绍几个综合优化的例子。最后，我们提出了对多相催化体系的展望，希望多相电催化过程中能理性考虑相关影响因素。

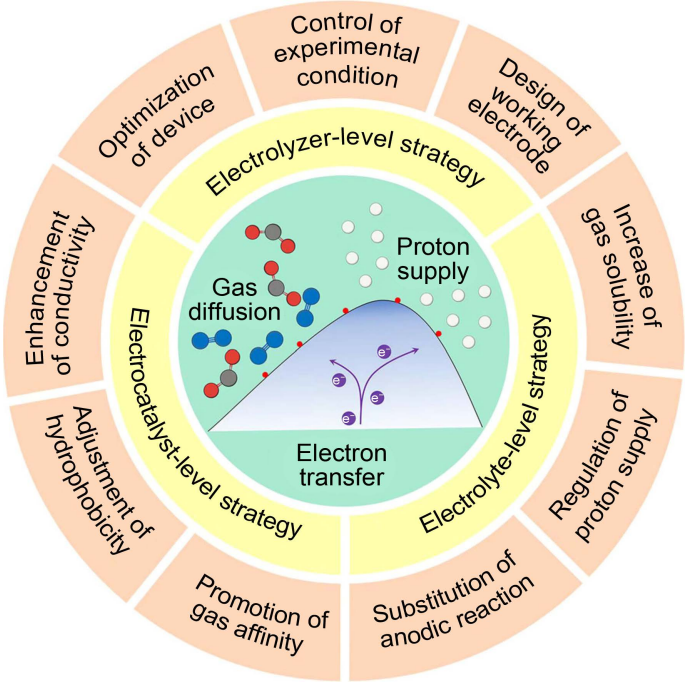

Figure 1. Schematic overview of microenvironment strategies to enhance heterogeneous electrocatalytic CO_2RR and NRR; CO_2RR: carbon dioxide reduction reaction; NRR: nitrogen reduction reaction
图 1. 增强多相电催化 CO_2RR 和 NRR 的微环境策略示意图；CO_2RR：二氧化碳还原反应；NRR，氮还原反应

2. CO_2RR 和 NRR 的理论机制

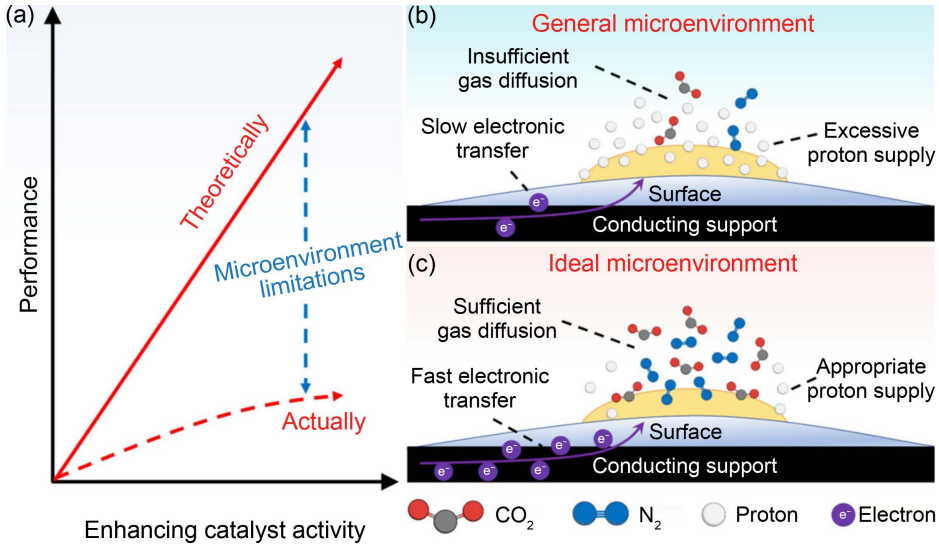

Figure 2. (a) Electrochemical performance as a function of catalyst activity; (b) General microenvironment and (c) Ideal microenvironment in heterogeneous electrochemical CO_2RR and NRR
图 2. (a) 作为催化剂活性函数的电化学性能；(b) 一般微环境和(c) 异相电化学 CO_2RR 和 NRR 的理想微环境

典型的涉及气体的电化学反应，如 CO_2RR 和 NRR，通常在常温常压下的普通 H 型电解槽中进行。在实际的 CO_2RR 和 NRR 中，催化性能并不会随着催化剂的本征活性的增加而不断提高(图 2(a))。为了了

解微环境在多相催化中的重要性，本文讨论了 CO_2RR 和 NRR 的途径(电子传递过程)、条件(温度和压力)和环境(局部多重物理化学效应)以及微环境的影响。对于 CO_2RR，它发生在阴极，表示为方程(1)，生成 $C_xH_yO_z$ ($C_xH_yO_z$ 代表 CO、HCOOH、CH_4 和多碳产品)通过电子和质子的耦合产生化学物质[16]。

$$xCO_2 + nH^+ + ne^- \rightarrow C_xH_yO_z + mH_2O \quad (1)$$

对催化材料进行改性以使其具有优异的理论活性的研究已被大量报道。与其他非均相催化反应相比，CO_2RR 理论上更容易在电解液中进行，因为 CO_2 会不断溶解在电解液中并与水结合生成碳酸，如式(2)和(3)所示[17]。

同时，碳源以离子形式存在，受益于 CO_2RR。但在实际研究中，由于 CO_2 在鼓泡过程中的溶解度和扩散速率的限制，局部电流密度较低。

$$CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq) \quad (2)$$

$$CO_2(aq) + H_2O(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) \quad (3)$$

作为一个氧化且热力学稳定的摩尔分子，CO_2 的 C=O 键具有 750 kJ mol^{-1} 的大活化能。因此，CO_2 的活化是至关重要的一步，这取决于 CO_2 和催化位点之间的相互作用，以削弱 C = O 键并将线性结构转变为弯曲结构。根据各种表征和理论计算，将活化机理分为四种类型[18]。基于质子耦合电子转移(PCET)过程有两种机制，其中 C 或 O 原子被激活形成*COOH 或*OCHO 中间体，如式(4)和(5)所示。在第三种机制中，CO_2 作为一个整体吸附在活性表面，随后一个电子攻击并转化为阴离子自由基，如式(6)所示，随后*CO_2 与质子结合，转化为*COOH 中间体。如式(7)所示，在最后一种机制中，阴离子氢化物首先由一个质子与两个电子结合形成，然后攻击 CO_2 生成*OCHO 中间体。

$$* + CO_2 + H^+ + e^- \rightarrow *COOH \quad (4)$$

$$* + CO_2 + H^+ + e^- \rightarrow *OCHO \quad (5)$$

$$* + CO_2 + e^- \rightarrow *CO_2 \quad (6)$$

$$* + H^+ + 2e^- \rightarrow *H \quad (7)$$

随后，被吸附的中间体会发生各种表面反应，通过 C-O 键的裂解、C-C 键的偶联以及 C-H 键的形成生成 $C_xH_yO_z$。*OCHO 通常被认为是甲酸形成的中间体，甲酸的氧原子与活性表面结合，而 C=O 键被保留。另一方面，PCET 过程可以产生吸附的*CO*COH，如式(8)所示，然后直接解吸生成 CO 气体，或者进一步加氢生成*COH 中间体，然后产生 CH_4OH 或 CH_4，如式(9)和(10)所示。

$$*COOH + H^+ + e^- \rightarrow *CO + H_2O \quad (8)$$

$$*COH + 3H^+ + 3e^- \rightarrow *CH_3OH \quad (9)$$

$$*COH + 5H^+ + 5e^- \rightarrow *CH_4 + H_2O \quad (10)$$

值得注意的是，*CO 也是通过*CO 二聚化和随后的 PCET 工艺生成 C^{2+}产品的关键中间体。关于 C-C 耦合，各种各样 C_{2+}产物，包括 C_2H_4、C_2H_6、C_2H_5OH，可以得到 CH_3COOH、C_3H_7OH、$C_3H_4O_2$ 和 $C_4H_4O_3$，由下式表示：

$$*2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow *C_2H_4 + 4H_2O \quad (11)$$

$$*2CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow *C_2H_6 + 4H_2O \quad (12)$$

$$*2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow *C_2H_5OH + 3H_2O \quad (13)$$

$$*2CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow *CH_3COOH + 2H_2O \quad (14)$$

$$*3CO_2 + 18H^+ + 18e^- \rightarrow *C_3H_7OH + 5H_2O \quad (15)$$

$$*3CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow *C_3H_4O_2 + 4H_2O \quad (16)$$

$$*4CO_2 + 14H^+ + 14e^- \rightarrow *C_4H_4O_3 + 5H_2O \quad (17)$$

不幸的是，中间状态，包括覆盖，模型和吸附，将受到微环境的显著影响，从而分支成不同的产物。因此，获得具有高法拉第效率(FE)的某一产品是非常具有挑战性的，特别是对于 C_{2+}产物。到目前为止，由于不是所有的中间体都能被捕获，上述一些过程的反应步骤还不能确定，因此反应不能在实验上得到充分证实。

同时，电极上没有发生统一的电催化过程。析氢反应(HER)的激烈竞争同时发生在阴极上，如式(18)所示，导致固碳性能较差[19]。具体来说，几个困境决定了副反应是影响 CO_2RR 的关键问题：1) CO_2RR 催化剂对 HER 的活性和选择性更强；2) HER 的还原电压与 CO_2RR 相似，甚至更低；3) 双电子输运过程 HER 比多电子输运反应 CO_2RR 更容易发生。

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (18)$$

在另一个半反应中，OER 对整个反应速度的影响如式(19) [11]所示如果 OER 进行缓慢，电子传递将受到抑制，扰乱整个反应过程。

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 2e^- \quad (19)$$

在实际的电化学过程中，阴极离子(H*、OH^-、阳离子、阴离子)被认为在 CO_2RR 过程中起着关键作用[20]。当阴极带负电荷时，在工作电极附近会出现阳离子的富集和阴离子的耗竭，在三相界面处形成包含内亥姆霍兹平面和外亥姆霍兹平面的双电层[8]。在这样的双电层中，离子的分布和物理化学性质将显著影响反应过程[21]。H^+和 OH^-是水溶液中最常见的离子，是影响反应选择性的重要因素[22]。例如，高浓度的 $KHCO_3$ 电解质有利于 CH_4 和 H_2 的选择性，而降低 $KHCO_3$ 浓度可以大大增强 C_2H_4 的选择性。OH^-阴离子的存在可以抑制 HER 过程，从而提高 CO_2RR 的选择性。此外，本体电解质中的阳离子和阴离子也会影响 CO_2RR 的性能[23]。例如，选择性可能与碱阳离子大小有关，从 Li^+到 Cs^+。阳离子尺寸越大，C_2H_4 和 C_2H_5OH 的 FE 越高。这是因为偶极矩大的*CO 在偶极矩增大的水合阳离子的电场作用下更加稳定，有利于 C_{2+}化学品的生成。阴离子如卤化物也能够通过共价金属－卤化物相互作用稳定*CO 中间体。在各种选择中，KI 电解质表现出比 KCl 和 KBr 更高的 C_2 选择性，因为在活性表面可以实现最高的*CO 含量。

如式(20)所示，NRR 也发生在阴极，因为电化学 NH_3 的合成可以通过 N_2 与质子源的反应来实现[24]。

$$N_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_3 \quad (20)$$

氮分子与 N≡N 的高能量键(941 kJ mol^{-1})有更大的惰性。因此，通常需要高能量输入来启动电化学反应。两个经典的机制被用来解释 NRR 过程，包括解离途径和关联途径[25]。在解离途径中，N≡N 在氢和氮结合之前先被破坏。两个独立的 N 原子不断地氢化，直到释放出两个 NH_3 分子，由下式表示：

$$N_2 + 2* \rightarrow 2*N \quad (21)$$

$$2*N + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2*NH \quad (22)$$

$$2*NH + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2*NH_2 \quad (23)$$

$$2*NH_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2NH_3 + 2* \quad (24)$$

在结合途径中，两个 N 原子在释放第一个 NH_3 之前保持相互结合。结合途径根据加氢顺序的不同分为远端途径和交替途径。在缔合的远端途径中，远端 N 不断氢化，直到释放出第一个 NH_3，然后剩余的 N 继续氢化生成第二个 NH_3，表达式为：

$$N_2 + * \rightarrow *N_2 \tag{25}$$

$$*N_2 + e^- + H^+ \rightarrow *NNH \tag{26}$$

$$*NNH + e^- + H^+ \rightarrow *NNH_2 \tag{27}$$

$$*NNH_2 + e^- + H^+ \rightarrow *N + NH_3 \tag{28}$$

$$*N + e^- + H^+ \rightarrow *NH \tag{29}$$

$$*NH + e^- + H^+ \rightarrow *NH_2 \tag{30}$$

$$*NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow NH_3 + * \tag{31}$$

在结合交替途径中，两个 N 原子依次氢化，直到最后两步两个 NH_3 分子依次释放，如式所示(25) (26) (32)~(36)。

$$*NNH + e^- + H^+ \rightarrow *NHNH \tag{32}$$

$$*NHNH + e^- + H^+ \rightarrow *NHNH_2 \tag{33}$$

$$*NHNH_2 + e^- + H^+ \rightarrow *NH_2NH_2 \tag{34}$$

$$*NH_2NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow *NH_2 + NH_3 \tag{35}$$

$$*NH_2 + e^- + H^+ \rightarrow NH_3 + * \tag{36}$$

NRR 与 CO_2RR 具有相同的阳极氧化反应和干扰副反应。因此，抑制 CO_2RR 性能的因素也会抑制 NRR 性能。此外，由于 N_2 溶解于 H_2O 中，没有以离子形式存在的氮，NRR 比 CO_2RR 更难进行。

我们将影响整个途径电化学性能的因素分为不同的类别，并简要概述了它们的影响。首先，当反应物供应不足时，目标反应往往受到实质性抑制。气态反应物的供应 CO_2 和 N_2，通常与气体的溶解度、反应物的传递速率和界面浓度以及活性催化位点与反应物的结合能有关。另一个严重影响催化反应活性和选择性的问题是副反应的发生，这里是 HER。它通常与质子源活性、质子质量传递和质子浓度有关。此外，氧化速率和电子转移速率也影响催化反应的活性和选择性。然后，我们将讨论实例，并将解决这些影响因素的方法分为三类，包括电解槽、电解质和电催化剂策略。如图 2(b)、图 2(c)所示，一般和理想微环境中的气态反应物、质子和电子决定了实际的非均相电化学反应。在此，我们重点讨论电解槽层面。

3. 电解槽层面的策略

电解槽是发生电化学反应的主要反应器，它决定并驱动整个电化学反应。实际三相表面会受到非均相电化学反应器的各种组分的干扰。具体来说，电解槽的结构影响反应物的传质方式；反应条件影响气体的溶解度；工作电极不仅影响局部气质子比，而且决定电子的传输速度。为了使研究人员对反应器的选择有一个更清晰的认识，我们总结了最近的实验进展，重点是整个电化学系统的合理设计。

3.1. 设备优化

通常，电化学反应器分为几种类型，用于实验室规模的多相电催化研究。如图 3(a)所示，单室反应器是电化学过程中最简单的反应器[26]。将工作电极、参比电极和对电极放置在一个腔室中，并在电解槽内放置与钢盖形状相同的玻璃容器进行反应隔离。此外，电极是密封和电隔离的，以满足恒定的压力。

Köleli 和 Röpke 使用该电解槽在 50 bar 下固定 N_2 到 NH_3，电解 5 h 后 NH_3 浓度达到 57 μmol L^{-1} (图 3(b)、图 3(c))。Wessling 等人[27]以铑和钌电镀的 Ti 毡为催化剂，在单室电池中得到 NH_3 的产率分别为(1.5×10^{-11}) mol^{-1} cm^{-2} 和(1.2×10^{-10}) $mols^{-1}$ cm^{-2}。Han 等人[28]在最佳条件下，使用单电池体系获得最大 NH_3 产率((1.54×10^{-11}) mol s^{-1} cm^{-2})和 FE (0.9%)。尽管取得了这些成就，但单室电池有一个致命的缺点，即还原产物可能扩散到阳极并被氧化，从而影响实际的反应性能。相反，采用离子交换膜作为隔膜的双腔电池，如 H 型电池、固体氧化物电池和聚合物电解质膜(PEM)流式电池，可以避免这种流动。交换膜(阴离子和阳离子交换膜)用于分离阴极室和阳极室，防止由还原产生的 $C_xH_yO_z$ 或 NH_3 氧化。H 型电解槽如图 3(d)所示[29]还原反应在一个带有工作电极和参比电极的腔室中进行，这使得施加的电位更加精确，氧化反应在另一个带有反电极的腔室中进行。催化剂沉积的碳衬底通常用于工作电极，碳棒或铂丝通常用作对电极。

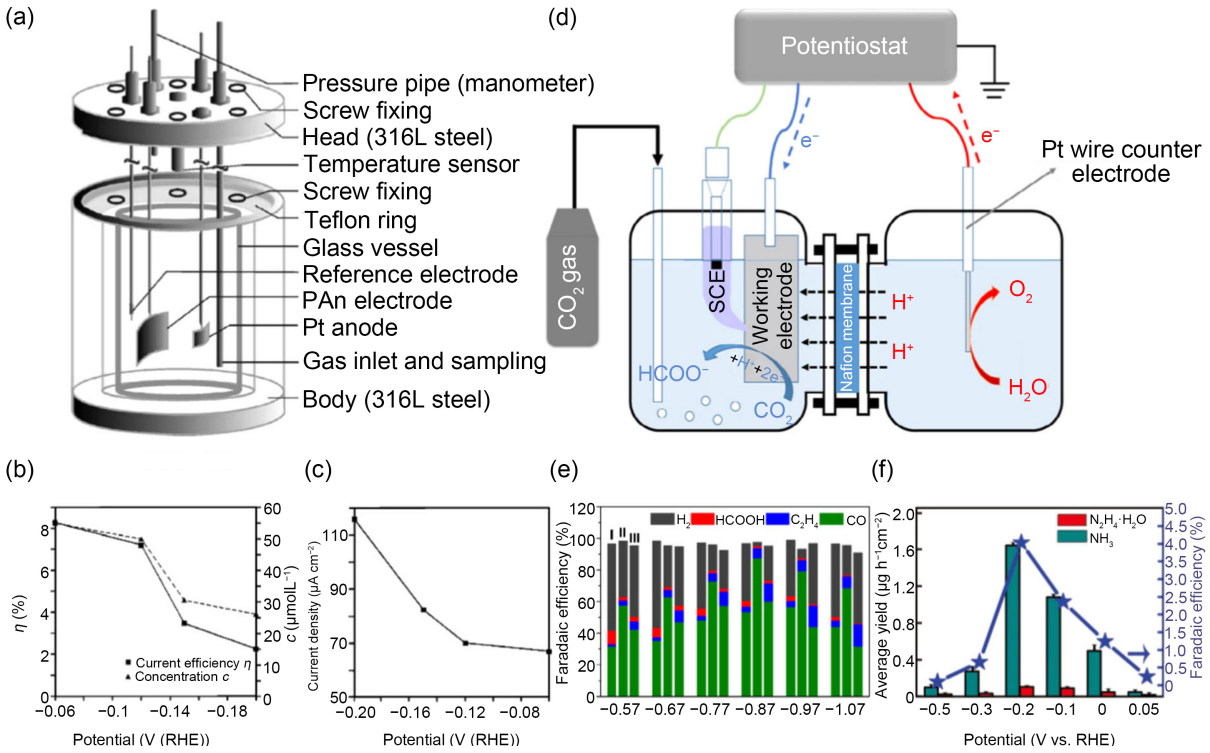

Figure 3. (a) Single-chamber cell used for electrolysis, the potential dependence of the current; (b) Efficiency and (c) Density during NRR on a polyaniline electrode [26]; (d) Schematic for heterogeneous electrocatalytic reduction reaction in the H-type cell; (e) FE of the generated products for these catalysts in different applied potentials [30]; (f) Electrocatalytic NRR performance on tetrahexahedral gold nanorods [31]; FE, Faradaic efficiency

图 3. (a) 用于电解的单室电解槽，聚苯胺电极在 NRR 过程中电流；(b) 效率和(c) 密度的电位依赖性[26]；(d) H 型电解槽中多相电催化还原反应示意图；(e) 这些催化剂在不同应用电位下生成的产物的 FE [30]；(f) 电催化 NRR 在四面体金纳米棒上的性能[31]；FE，法拉第效率

Yang 等人[30]合成了粒径为的超细 CuPd 纳米合金 H 型电解槽中 CO_2RR 为 2 nm，得到 COFE 为质量活性为 56 A g^{-1} (图 3(e))。对于 NRR，Yan 等人[31]研究了以四面体金纳米棒为催化剂的 H 型电解槽在环境条件下水溶液中 NH_3 的电化学生成。在−0.2 V 可逆氢电极(RHE)下，NH_3 的生成率为 21.4 μgh^{-1} mg^{-1}，FE 为 8.11%，如图 3(f)所示。

另一种双室电解槽是固体氧化物电池，其中各种类型的聚合物膜可以用作电解质(图 4(a)) [32]。与环境电解槽相比，该电解槽可以利用高温(300℃~600℃)改善反应动力学，降低内阻，从而提高 CO_2RR 和 NRR 效率。Hong 等人[33]在固体氧化物电池的燃料电极衬底中原位构建纳米合金化 Pd-Ni 作为催化剂，

获得了 57.7%的 CO 转化率和 28.8%的 CO 选择性(图 4(b)、图 4(c))。Singhal 等人[34]采用脉冲电流策略提高了平面管固体氧化物电池的 CO_2RR，在−300 mA cm^{-2} 下，CO_2 转化率达到 52%，接近理论值 54.3%。另外，考虑热回收，能量转换效率可达 98.2%。对于 NRR，Liu 和 Xu 研究了双极膜在 80℃固体氧化物电池中的影响。Nafion 和磺化聚砜膜基体系的 NH_3 产率分别为(1.05×10^{-8}) mol^{-1} cm^{-2}和(1.03×10^{-8}) mol^{-1} cm^{-2}。

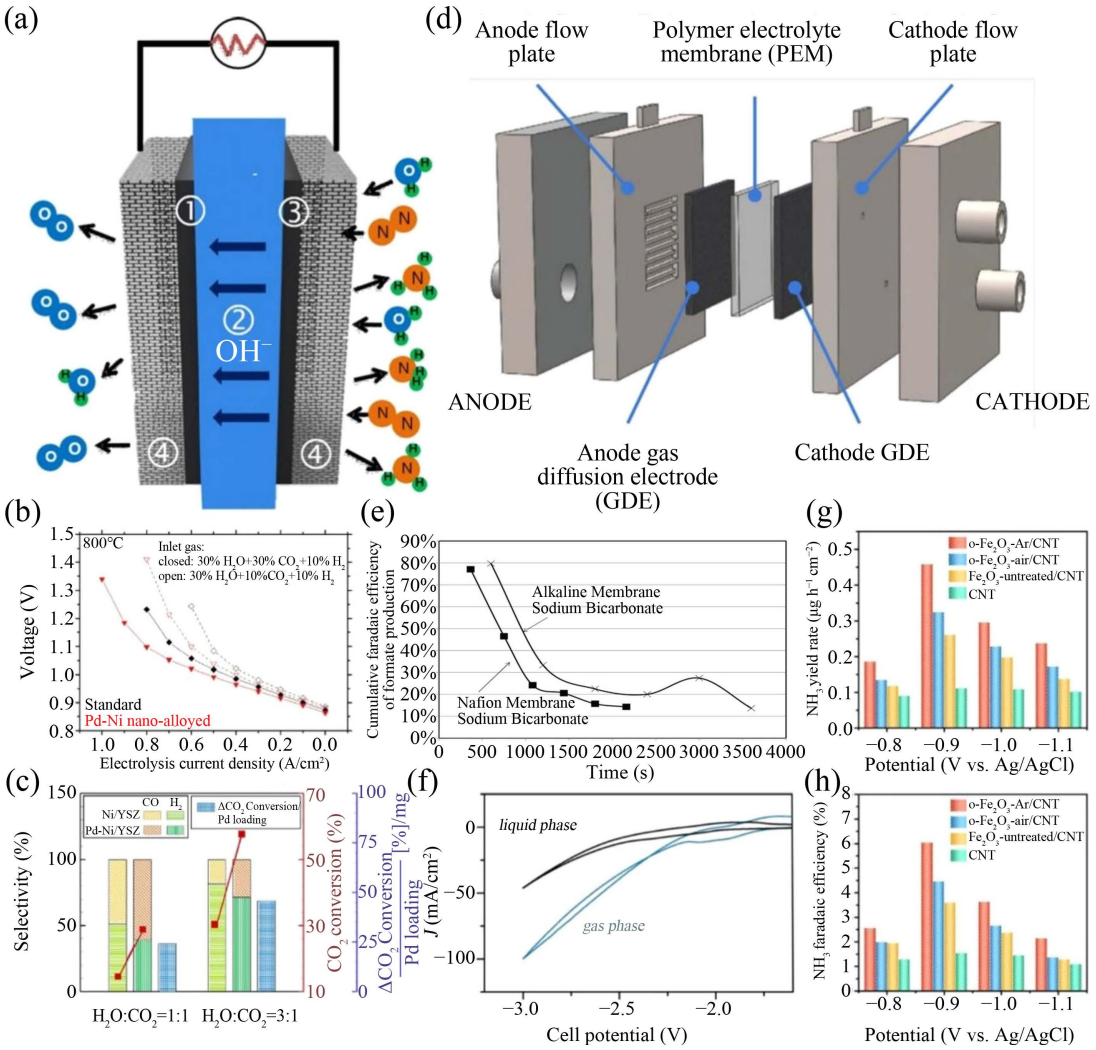

Figure 4. (a) Schematic device of the electrochemical synthesis of NH_3 in the solid-oxide cell [17]; (b) Electrolysis current density under different voltages; (c) CO-selectivity and CO_2 conversion in the solid-oxide cell [33]; (d) Flow cell containing a membrane electrode assembly [35]; (e) Comparison of the cumulative efficiency of formate production in the Nafion membrane and hydroxide-ion conducting membrane PEM flow cell [37]; (f) Cyclic voltammograms for gas- and liquid-phase CO_2 PEM flow cells [35]; (g) NH_3 formation rate and (h) Faradaic efficiency of catalysts at different applied potentials [39]

图 4. (a) 固体氧化物电池中电化学合成 NH_3 的装置示意图[17]；(b) 不同电压下的电解电流密度；(c) 固体氧化物电池中 CO 选择性和 CO_2 转化[33]；(d) 含有膜电极组件的流动电池[35]；(e) Nafion 膜和氢氧离子导电膜 PEM 流动电池中甲酸酯生产累积效率的比较[37]；(f) 气相和液相 CO_2 PEM 流动电池的循环伏安图[35]；(g) 不同施加电位下催化剂的 NH_3 生成速率和(h) FE，法拉第效率[39]

在对传统燃料电池广泛研究的基础上，PEM 液流电池由电极集流器、电极流板和膜电极组成(图 4(d))[35]。在 PEM 流动电池中，溶解了 CO_2/N_2 或气相 CO_2/N_2 的碱性溶液被输送到阴极，因此，连续循环过程可以克服 CO_2 和 N_2 的传质限制，提高三相表面的气体浓度[36]。值得注意的是，PEM 流动电池没有参

比电极，这可能会影响反应机理的研究和性能改进的进展。Valdez 等人[37]探讨了碱性膜在 PEM 流电池中的作用，它特别适合实现高 FE。他们使用普通的金属催化剂，获得了高达 80%的瞬时 FE，将 CO_2 转化为 HCOOH (图 4(e))。

Berlinguette 等人[35]将银催化剂集成到碳基气体扩散层(GDL)中，通过在阴极输送气态二氧化碳来进行电解。在这个单元格中，电流密度高达 200 mA cm^{-2}，CO 转换 FE 可保持在 50% (图 4(f))。此外，他们还分析了 PEM 流动电池的整体结构，包括非催化成分(GDL、PEM 和流场)和原料特性(气体 vs.液体，流速和电解质供应) [38]。Zhang 等人[39]使用 PEM 液流电池在环境条件下进行 NRR，获得了 0.46 μg h^{-1} cm^{-2} 的优异 NH_3 产率和 6.04%的 FE (图 4(g)、图 4(h))。目前，无论是 CO_2RR 还是 NRR，常规 H 型电池仍然是最常用的快速筛选各种催化剂的装置。从市售电解槽中获得的电化学性能对于评价和比较催化剂是相对可靠的。然而，H 型电池存在明显的反应物供应不足，导致电流密度有限，不适合扩大规模的电化学合成。因此，电极附近传质边界层厚度远小于 H 型电池尺寸(60 μm~160 μm, 0.01 μm~10 μm) [20]的流动电池在未来的工业生产中值得关注它受气体传质的影响较小，适用于放大反应。此外，膜的结构关系到电池阻力和离子转移，应合理设计，进一步提高器件性能。

3.2. 实验条件控制

在非均相电化学体系中，实际反应过程会受到反应压力、温度等条件的影响。事实上，在恒压下，CO_2 和 N_2 的溶解度随温度的降低而增加[40]。然而，电解质的特性和催化剂的活性限制了多相催化的低温范围。因此，我们将在这一部分讨论压力对电化学过程的影响，包括总平衡压力和气体分压。

一方面，CO_2 和 N_2 的溶解度和质量输运可以通过调节装置压力来调节。一般来说，气体的溶解度取决于压强、温度和盐度的选择值，正如亨利定律所描述的那样。由式(37)可知，等温条件下，气体在溶液中的溶解度(Cgas)与液体表面溶质的平衡压力(Pgas)成正比。

$$Pgas=Hgas\cdot Cgas \tag{37}$$

其中气体 H 为经验亨利常数(CO_2 = 0.166, N_2 = 7.2 atm mol^{-1})。以 CO_2 溶解度为例，图 5(a)显示了在压力、温度和盐度选定值下的物种形态变化[41]。

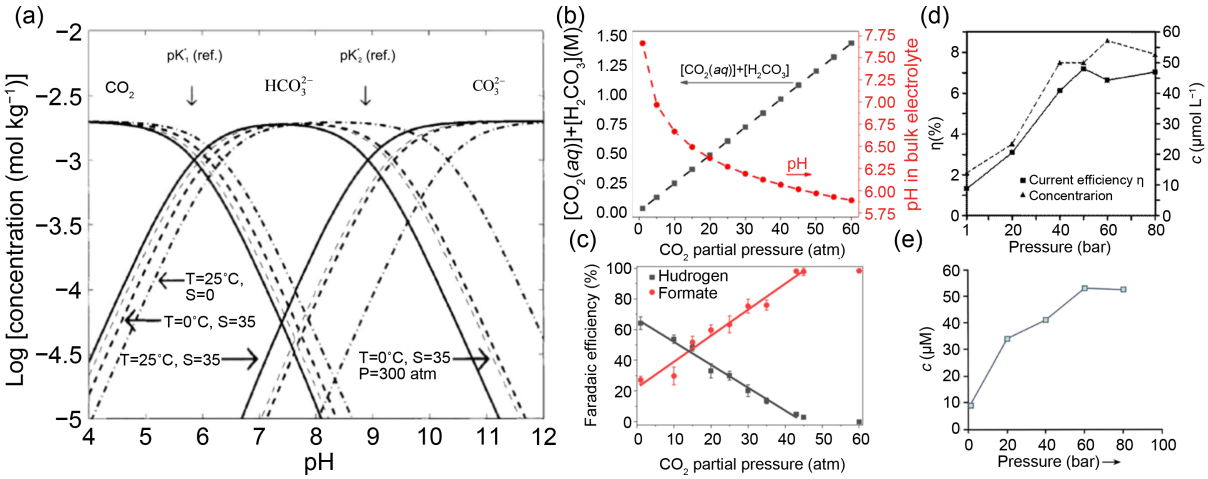

Figure 5. (a) Solubility of CO_2 in water [41]; (b) Calculation of active carbon species concentrations and pH; (c) Dependence of formate and hydrogen formation FE on CO_2 partial pressure at −0.64 V versus RHE [42]; (d) Current efficiency versus pressure diagram of the ammonia formation [26]; (e) NH_3 concentration versus pressure diagram of the ammonia formation [43]

图 5. (a) 二氧化碳在水中的溶解度[41]；(b) 不同压力下活性碳种浓度和 pH 值的计算；(c) −0.64 V 与 RHE 下 CO_2 分压对甲酸和氢生成 FE 的影响[42]；(d) 氨生成的效率与压力关系图[26]；(e) 氨生成的 NH_3 浓度与压力关系图[43]

显然，压力越高，气体的溶解度越高。因此，在更高的气体压力下进行 CO_2RR 和 NRR，有望增加电解质中活性气体反应物，改善非均相电化学反应性能。通过优化电解液中的二氧化碳压力，Dai 等人[42]在高压(超过 45 atm)下，电还原 CO_2 到几乎纯甲酸，并达到 98%的 FE (图 5(b)、图 5(c))。Köleli 和 Röpke [43]利用单室电池在聚丙烯腈线和聚吡咯电极上随装置压力的增加测试了电化学 NRR 在水系统中的性能。

在 50 bar 和 60 bar 条件下电解 5 h 后，NH_3 的最大浓度分别为 57 μmol/L^{-1} 和 53 μmol/L^{-1} (图 5(d)、图 5(e))。此外，Wang 等人[44]将电化学反应系统从常压环境转移到轻压环境，提高 NRR 的 NH_3 产率和 FE。压力的增加有利于氮的溶解浓度的提高，既保证了氮源的供应，又有利于其向反应界面的传质。结果表明，与 RHE 相比，在−0.025 V 时 NH_3 产率最高，达到 13.55 μg h^{-1} cm^{-2}；在 0.7 MPa 压力条件下，在−0.1V 时 FE 最高，达到 14.74%。

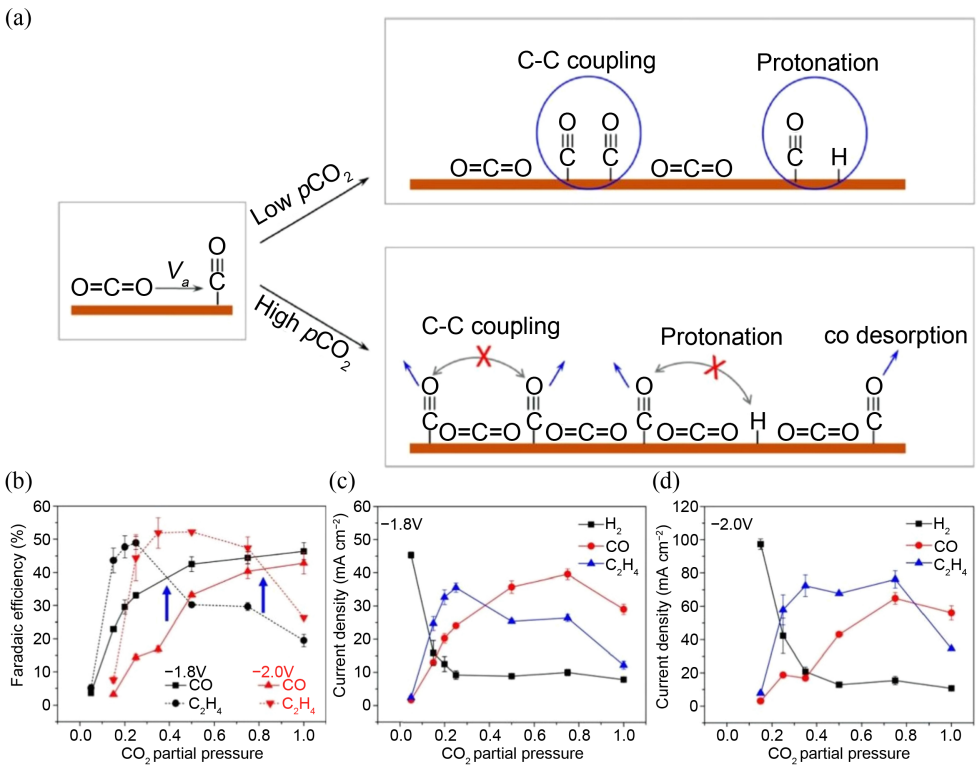

Figure 6. (a) Mechanisms on C-C coupling and protonation for C_2H_4 formation in low and high CO_2 partial pressures; (b)~(d) Electrocatalytic performance of CO_2RR as functions of CO_2 partial pressure in 1 M KOH at different potentials [45]
图 6. (a) 低、高 CO_2 分压下碳－碳耦合和质子化形成碳氢化合物的机理；(b)~(d) 不同电势下 1 M KOH 中 CO_2 分压对 CO_2 电催化性能的影响[45]

结果表明，与 RHE 相比，在−0.025 V 时 NH_3 产率最高，达到 13.55 μg h^{-1} cm^{-2}；在 0.7 MPa 压力条件下，在−0.1 V 时 FE 最高，达到 14.74%。另一方面，在不同的应用电位下，气体分压对 CO_2RR 和 NRR 的催化性能也有很大的影响。Oh 等人[45]使用流动电池研究了室温下 CO_2RR 到 C_2H_4 过程中催化活性对 CO_2 分压(PCO_2)的依赖性。如图 6(a)所示，与一般认为高浓度的表面*CO 是形成 C_2H 的必要条件相反，过量的 CO 供应反过来会干扰 C-C 耦合并抑制 C_2H 反应途径。实际上，如果 PCO_2 > 25%，CO_2 转化动力学偏离了简单的线性增量*CO_2 覆盖率。在此基础上，他们使用不同的 PCO_2 和应用电位系统地优化了 50% FE 条件下 C_2H_4 的性能(图 6(b)~(d))。Singh 等人[46]也进行了几个电化学实验来验证 N_2 分压和反应速率之间的关系。结果表明，FE 和 NH_3 产率均随 N_2 摩尔分数的增加而增加，验证了 NRR 率与 N_2 分压控制

的*N_2和*H的相对覆盖率有关。调整分压所产生的不同结果可归因于CO_2RR和NRR中不同的反应过程。总之，反应条件的微小变化可能对微环境和整个电化学过程产生巨大的影响。例如，较高的压力和较低的温度会提高三相界面处的反应物气体浓度，使反应平衡向前推进。

尽管如此，由于涉及到一个重要的约束，增加压力将无助于实际应用。因此，有必要根据实际实验和理论计算，给出电化学反应平衡、温度和压力的计算公式，用以指导反应条件的调节。

3.3. 工作电极的设计

在正常的电催化系统中，气态反应物由散装电解质提供给工作电极。然而，典型的工作电极通常是通过在碳基板或金属泡沫上装载催化剂来制备的，不可避免地气体供应不足，从而导致反应性能的抑制。在这种情况下，迫切需要寻找能够改善气态反应物传质的新型电极。近年来，大多数研究都期望使用气体扩散电极(GDEs)的 CO_2RR 性能能够保证长期稳定性和耐用性，满足工业要求(20,000 小时的长期稳定性和超过 200 mA cm^{-2} 的分电流密度) [36]。GDE 可以通过多孔结构持续向电化学三相界面提供气态反应物，在活性表面附近产生足够的局部气体浓度，提高整体电化学性能。

GDE 的组成为 GDL、微孔层(MPL)和催化剂层(CL)，如图 7(a)所示[47]。GDL 是 GDEs 设计的关键，它在气体反应物分布和 H_2O 管理中起着至关重要的作用。GDL 可由商用无纺布碳与聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)的混合物烧结而成，其电子转移速率、孔隙率和疏水性/亲水性决定了其性能和在实际电化学过程中的应用[48]。MPL 通常是夹在宏观 GDL 和 CL 之间的薄层，用于进一步改善气体扩散和疏水性。Kenis 提出了一种关于 GDE 的组成和结构的见解，这种结构可以控制电解质的泛流和气体的渗透性[49]。如图 7(b)所示，扫描电镜和计算机断层扫描图像(图 7(b))，与 GDE 相比，非调节工作电极上的催化剂暴露于电解液中。结果表明，无论阴极电位如何，CO 分电流密度都低于 30 mA cm^{-2}。相反，与传统工作电极(28 mA cm^{-2})相比，GDE 在−2.20 V 时相对于 RHE 产生极高的 CO 失调电流密度，为 280 mA cm^{-2} (图 7(c))。值得注意的是，阻抗谱显示，由于 PTFE 的绝缘性，绝缘 PTFE 含量越高，电阻越高，干扰电子向 CL 的转移(图 7(d))。研究证实，电子转移速率过低会抑制实际反应速率，而过高的电子转移速率会增加副反应的干扰；因此，电导率应仔细调整。

此外，GDL 的疏/亲水性在一定程度上调节了气体输送和水分补充。Breugelmans 等人发现，当阴极被施加电压时，电解质有持续润湿 GDE 的趋势(图 7(e))。电化学实验前，GDE 干燥且未观察到液滴。一旦向反应器施加 100 mA cm^{-2} 的电流密度，就会在 GDE 表面观察到循环现象：汗液受到电润湿效应的影响，并随着时间的推移而增大，直到达到临界尺寸并从 GDE 中去除。

弱疏水性会导致电解液泛洪，严重影响流动电池中催化剂在 GDE 上的稳定性。此外，如果发生 GDE 泛洪，气体向 CL 的扩散通道将被阻断，从而大大降低反应速率。受狗尾草叶子的启发，Gao 等人[51]通过用由尖针组成的分层结构的 Cu 枝晶修改 GDE 来减轻电极泛洪(图 7(f))。这种层次化的铜结构赋予了工作电极足够的疏水性，即使在高速率运行下也能有效抵抗电解液的泛洪，从而实现了(255 ± 5.7) mA cm^{-2} 的优异 C_{2+}产率和(64 ± 1.4)%的 FE (图 7(g)、图 7(h))。该电极在 300 mA cm^{-2} 下的 45 小时内也表现出优异的稳定性。Manthiram 等人[52]使用不锈钢布作为 GDL 衬底，在其中沉积催化剂，以控制材料润湿和非水电解质渗透到 GDE 中。与碳纤维支撑的 GDE 相比，不锈钢基 GDE 不会因毛细管作用而占用电解液。他们将这种基于不锈钢的 GDE 用于电化学 NRR，获得了(8.8 ± 1.4) mA cm^{-2} 的 NH_3 分电流密度和高 FE (在速率优化条件下为(35 ± 6)%，在 FE 优化条件下为(47.5 ± 4)%)。一般来说，GDE 可以保持较高的气体反应物浓度，因此有利于提高电流密度，这通常是 CO_2RR 和 NRR 的两到三个数量级。值得注意的是，GDE 的设计应根据不同的气体参与还原反应进行一些特别的强调。具有超高电流密度的 CO_2RR 需要克服反应物气体的输运限制，而具有高能量势垒的 NRR 需要调节 H^+/e^-输运。此外，当工作电极上施加高压时，

连续通道可能被淹没，导致 GDE 失效。因此，GDE 应该由具有显著的疏水活性和稳定性的低成本组件组成[53]。

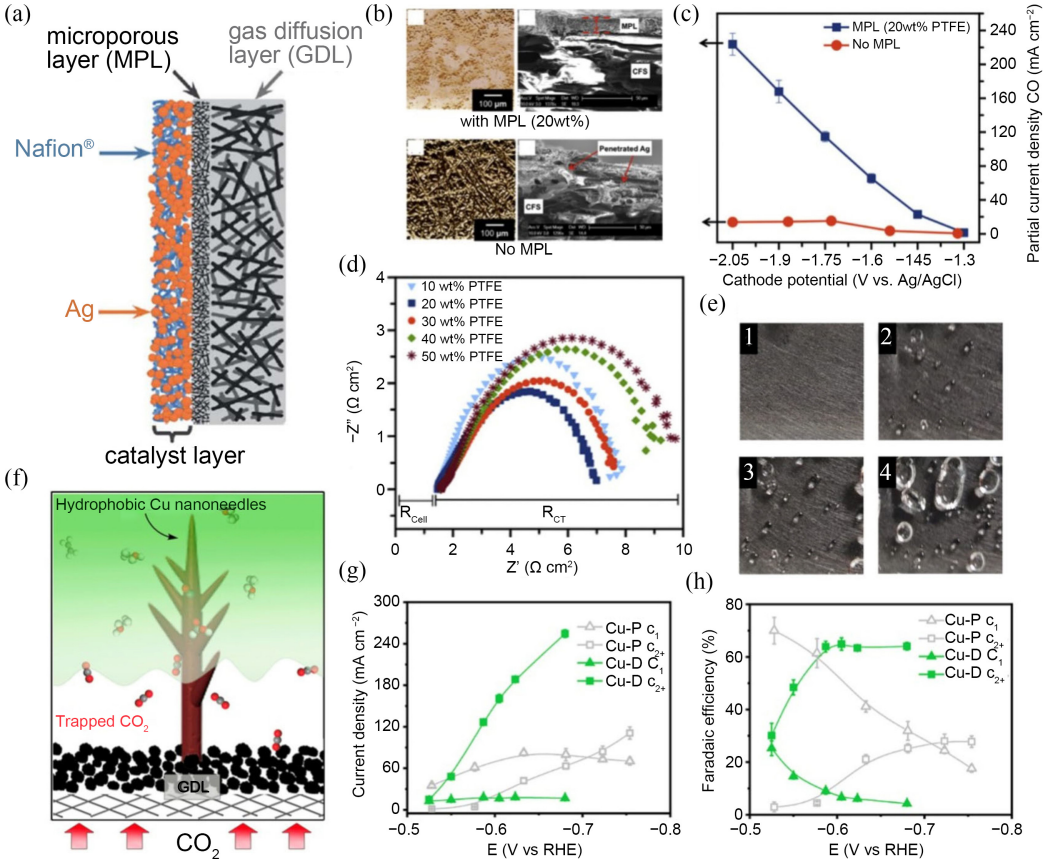

Figure 7. (a) Illustration of the GDL, MPL, and CL containing Ag nanoparticles and Nafion that comprise the GDE [47]; (b) Micro-CT images (top view) and SEM images (cross-sectional view) of GDE with MPL and without MPL and (c) Their CO partial current density; (d) Impedance spectra for GDEs at a cell potential of −2.0 V [49]; (e) Four stages of perspiration: 1) GDE before the electrochemical experiment, 2) formation of droplets once the current (100 mA cm^{-2}) is applied, 3) growth and increase of droplets in size, and 4) at a critical droplet size, the releasing of droplets and their exit from the reactor [50]; (f) Stable gas-liquid-solid triple-phase boundary enabled by the hierarchical electrode design; (g) C_{2+} and C_1 FE and (h) partial current density on Cu-D and Cu-P electrodes versus applied potentials [51]; CL, catalyst layer; CT, computed tomography; GDE, gas diffusion electrode; GDL, gas diffusion layer; MPL, microporous layer; SEM, scanning electron microscopy

图 7. (a) 含有银纳米粒子和组成 GDE 的 Nafion 的 GDL、MPL 和 CL 的示意图[47]；(b) 有 MPL 和没有 MPL 的 GDE 显微 CT 图像(俯视图)和 SEM 图像(横截面视图)以及(c) 它们的 CO 分电流密度；(d) 电池电位为−2.0 V 时 GDEs 的阻抗谱[49]；(e) 四个阶段：1) 电化学实验前的 GDE，2) 施加电流(100 mA cm^{-2})后液滴的形成，3) 液滴尺寸的生长和增大，4) 当液滴尺寸达到临界时，液滴的释放和从反应器中流出[50]；(f) 通过分层电极设计实现了稳定的气－液－固三相边界；(g) Cu-D 和 Cu-P 电极上的 C_{2+}和 C_1 FE 和(h) 分电流密度与外加电位的关系[51]；CL，催化剂层；CT，计算机断层扫描；GDE，气体扩散电极；GDL：气体扩散层；MPL：微孔层；SEM：扫描电子显微镜

4. 电解质层面的策略

电解质作为气体和质子的载体，是三相反应界面中不可缺少的部分，对催化性能有很大的影响。非均相电化学反应溶剂可分为水溶液和非水溶液，两者都有明显的优缺点[54]。首先，CO_2RR 和 NRR 通常需要质子耦合电子转移才能顺利进行。水溶液中质子浓度高，可以在低电位下形成自由基(*CO_2 和*N_2)，而在非水溶剂中由于质子供应稀少，通常需要较大的过电位。其次，非水溶剂对 CO_2 和 N_2 的溶解度比水溶液中的弱溶解度高几十倍。最后，水溶液和非水溶液在价格、可持续性和可用性方面存在差异。

电解质的物理化学性质决定了 CO_2 和 N_2 的溶解度和扩散速率以及质子源的解离，影响了三相反应界面气/质子/电子的比例。具体讨论电解液中影响 CO_2RR 和 NRR 微环境的因素有助于预测其性能并拓展催化领域。

4.1. 气体溶解度增加

如上所述，无论 H 型电池中的 CO_2RR 或 NRR，气态反应物都会从散装电解质扩散到三相界面[53]。如上所述，无论 H 型电池中的 CO_2RR 或 NRR，气态反应物都会从散装电解质扩散到三相界面。因此，限制 CO_2RR 和 NRR 性能的一个关键问题是 CO_2 和 N_2 在水溶液中的溶解度低。具体来说，CO_2 和 NRR 在水中的溶解度分别为 34.5 和 0.71 mM，这很大低于实际反应所需的水平[36]。由于气体反应物供应有限，CO_2RR 或 NRR 的部分电流密度有限，这不利于 $C_xH_yO_z$ 或 NH_3 的选择性。不幸的是，如上文所述，气体在水溶液中的溶解度难以控制。Tang 等人[55]比较了具有相同阳离子的 K_2SO_4 和 K_3PO_4 水溶液中的 NRR 性能。为了探索磷的作用，他们通过密度泛函理论(DFT)研究和计算了不同阴离子和 N_2 的吸附行为(图 8(a)、图 8(b))。结果表明，N_2 (6.83 $kJmol^{-1}$)的 PO_4^{3-} 吸附能力优于 SO_4^{2-} (50.15 $kJ\ mol^{-1}$)，并且键长对 NRR 更有利。由于磷和氮元素属于同一主要基团，N2 在磷酸盐溶液中的溶解度高于其他电解质，并且在 K_3PO_4 溶液中实现了优异的性能(NH_3 产率为$(79 \times 10^{-11})\ mol\ s^{-1}\ cm^{-2}$，FE 为 16.68%) (图 8(c))。

与水系统中的低气体溶解度相比，有机物被认为是一种良好的替代品，具有更有效的 CO_2 和 N_2 溶解度。具有优异 CO_2 溶解度的乙酰腈和甲醇通常用于 CO_2RR 研究，以调节局部 CO_2 与质子供体的比例。Hori 等人验证了水－乙腈溶液中 CO_2 溶解度和 H_2O 浓度的相关性，显示了 CO_2 在乙腈溶液中的优异溶解度曲线(图 8(d)) [56]。在实际的电化学实验中，他们对水－乙腈系统施加了受控电流(5 $mA\ cm^{-2}$)，FE 随 H_2O 和乙酸在 3.94 mM 的水浓度下，反应的主要产物是草酸(71%)，草酸的 FE 随着电解质中水浓度的增加而下降，在 CO_2/H_2O 小于 1 的溶液中不会继续。甲酸的 FE 首先上升，然后随着水浓度的增加而下降，在 125 mM 的水浓度下，最大 FE 达到 67%。Ohta 等人的工作[57]，其中铜电极用于在水溶液和甲醇溶液中传导 CO_2RR，证明了构建优异电化学还原反应的气体溶解度的好处。与水溶液相比，溶解度较高的甲醇溶液中 CO_2RR 的 FE 有显著改善(图 8(f))，在 NaOH、LiOH、KOH 和 CsOH 溶液中，CO_2RR 的总 FE 分别从 30%、30%、30%和 28%增加到 77.7%、80.6%、53.5%和 36.8%。值得注意的是，CH_4 在 KOH 和 CsOH 的甲醇溶液中选择性降低的主要原因可能是 K^+和 Cs^+有利于碳－碳耦合，这导致 C_2H_4 的 FE 为 37.5%和 32.7%。对于 NRR，Han 等人[28]使用脂肪醇作为水溶液的替代品，在环境条件下，水溶液中的氮的溶解度是水中的 30 倍。然而，不稳定的脂肪醇往往在阴极上减少，这干扰了反应的正常进行，实际的 FE 不到 1% (图 8(g))。

离子液体(IL)可能是非水电解质的绝佳候选物，非水电解质具有良好的离子转移率、宽电化学电位窗口和强的气体溶解度。在 IL 中，CO_2 和 N_2 的供应不仅取决于气体的溶解度，还取决于由于其较高的粘稠力而导致的气体转移速率。

Broekmann 等人[58]在 CO_2RR 中使用 $BMImBF_4$，在环境温度和压力下提供高 CO_2 浓度(图 8(h))。为了提高 CO_2RR 的电化学性能，他们在 IL 中添加了定量的 H_2O。H_2O 是 CO_2RR 过程中的质子源，它定量地增加了质子浓度，并降低了所需的阴极电位。此外，H_2O 的引入降低了 IL 的粘度，并促进了 CO_2 的扩散(图 8(i))。电化学实验证明，电解过程中的主要阴极反应是将 CO_2 还原为 CO，在 Ag 电极上恒定电流密度为$-1\ mA\ cm^{-2}$时，FE 超过 90% (图 8(j))。HER 只以显著的速度发生，内容非常高 H_2O (超过 70%)。对于 NRR，MacFarlane 等人[59]将 IL 电解质与高氮溶解度和纳米结构铁基电催化剂相结合，实现高达 60%的 FE (图 8(k))。他们通过 DFT 计算进一步研究了 N_2 在不同 IL 中的高溶解度的原因，似乎 N_2 结合能随着离域负电荷的增加而增加。

为了解决电解质中反应气体低溶解度的局限性，存在一些有效的方法，许多研究人员已经验证了这些方法。具体来说，选择具有相同反应气体元素的电解质，如用于 NRR 的磷酸盐溶液，可以通过提高气体溶解度来提高电催化性能。此外，包括有机物和 ILs 在内的非水溶液的气体溶解度也有显著提高。因此，在某些时候使用非水性电解质来替代水性电解质是一个很好的选择。

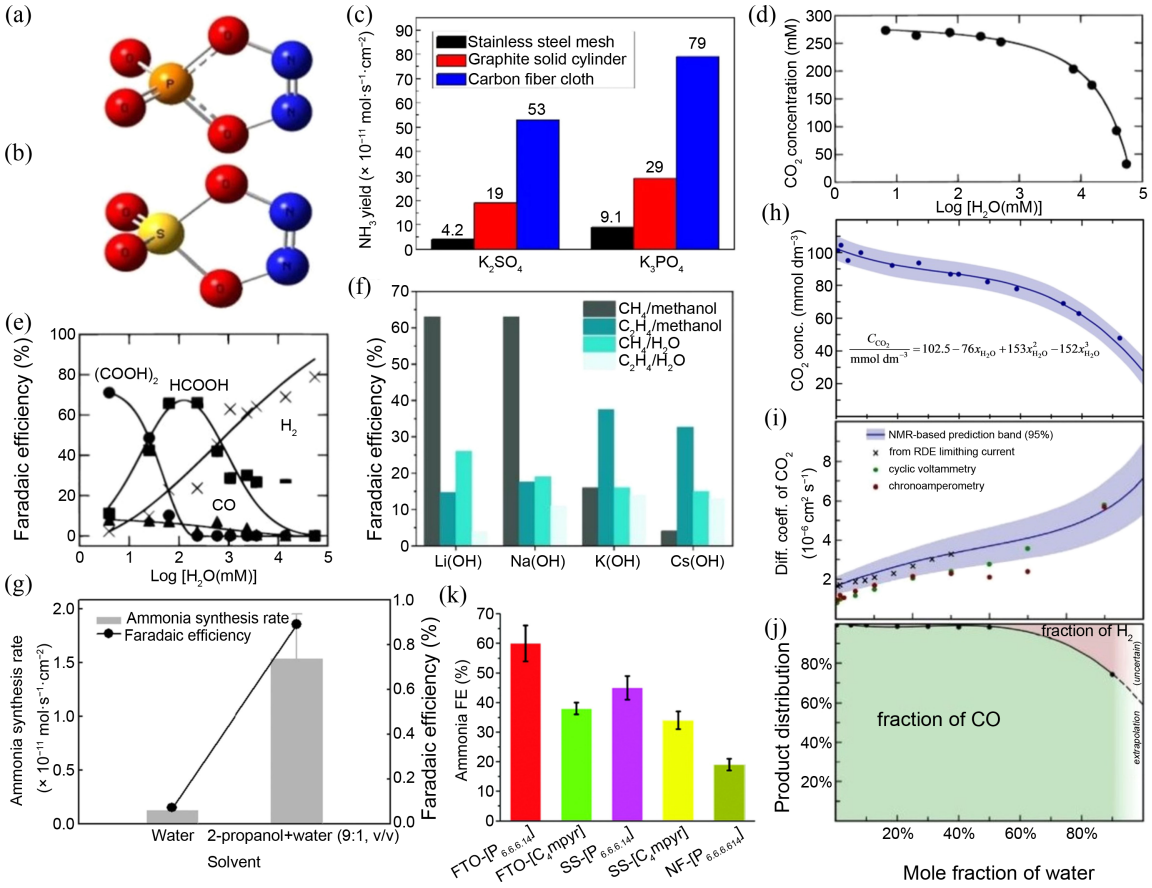

Figure 8. DFT model for calculating the bonding between (a) PO_4^{3-}-N_2 and (b) SO_4^{2-}-N_2 in the electrolyte; (c) Ammonia output comparison; (d) Solubility of CO_2 in acetonitrile-H_2O mixtures; (e) FE of CO_2RR as a function of increasing H_2O concentration; (f) CH_4 and C_2H_4 FE in methanol and H_2O systems; (g) Effect of the electrolyte medium on NRR; Comparison of (h) CO_2 concentration and (i) Diffusion coefficients of CO_2 determined as a function of water content; (j) Total FE and distribution of products (CO and H_2) formed during galvanostatic electrolysis in IL/H_2O mixtures saturated with CO_2; (k) IL molefraction dependence of the NH_3 yield and FE; DFT, density functional theory; IL, ionic liquid

图 8. 用于计算电解质中(a) PO_4^{3-}-N_2 和(b) SO_4^{2-}-N_2 之间的键合的 DFT 模型；(c) 氨输出比较；(d) 二氧化碳在乙腈-H_2O 混合物中的溶解度；(e) CO_2RR 的 FE 作为增加 H_2O 浓度的函数；(f) 甲醇和 H_2O 系统中的 CH_4 和 C_2H_4 FE；(g) 电解质介质对 NRR 的影响；(h) 二氧化碳浓度和(i) 二氧化碳扩散系数的比较，确定为水含量的函数；(j) 在 CO_2 饱和的 IL/H_2O 混合物中静电电解过程中形成的总 FE 和产品(CO 和 H_2)的分布；(k) IL 摩尔分数依赖 NH_3 产量和 FE；DFT，密度泛函理论；IL，离子液体

4.2. 质子供应的调节

CO_2RR 和 NRR 都是电子耦合质子转移反应，不需要的 HER 可能会在工作电极上竞争性地发生。电解质是一个三相反应界面的基本成分，因为它是质子源的载体，对局部质子浓度有强大的影响。为了优化电解质，抑制 HER 和改善 CO_2RR/NRR 的有效方法是降低质子浓度并削弱质子供体活性。

酸性溶液中的高质子浓度极有可能占据反应位点，导致强 HER 并阻断 CO_2RR 或 NRR。不可否认，

碱性和中性系统中H_2O解离的更高能量屏障抑制了质子对催化活性物的吸附，延迟了竞争的HER。例如，Kenis 等人[60]使用 1.0 M KCl 作为流动的电解质流，在空气阴极 Pt/C 上获得了 CO 的 CO 部分电流密度为 90 mA cm^{-2}，FE 为 94%。在质子浓度较低的碱性条件下，他们使用 Ag 电极在 3 M KOH 中进一步实现了 343 mA cm^{-2}，高达 100%的 CO FE。Zhuang 等人[61]提高了基于碱性聚合物电解质的电解电池的CO_2RR 的性能。当电池电压高于 2.0V 时，COFE 保持在 85%以上，最佳能效区域从 2.0 V 到 2.4 V，CO FE 达到 95% (图 9(a))。此外，CoPc 作为阴极催化剂对这种电解槽的应用也显示出很高的 CO 的 FE (图 9(b))。组装成电解槽，其工作温度高达 80 摄氏度，在 60 摄氏度、3 V 电压下，电流密度达到 0.5 A/cm^2。在 0.1 A/cm^2 条件下测试了该电解槽的稳定性，在 100 小时内，电池电压稳定在 2.25 V，CO FE 保持在 90%至 95%。在 NRR 上也有类似的应用。Huang 等人[62]在 0.5 M LiCl 的 NRR 上取了以结构有序的体心立方 PdCu 纳米颗粒，在−0.1 V (与 RHE 相比)，NH_3高，NH_3产率为 35.7 μg h^{-1} mg^{-1}，FE 为 11.5%，较高的选择性(检测不到 N_2H_4)，其性能优于对应的面心立方电催化剂和大多数已报道的 NRR 电催化剂。Yan 等人[63]在常温环境条件下，使用单原子催化剂，即氮掺杂碳上的铁单原子，在 0.1 M KOH 中极大地提高了 56.55%的 FE 和理想的产率(7.48 μg/L)。利用非水性溶剂取代部分或全部水溶液也可以有效降低电解质中的质子浓度，抑制 HER 并提高CO_2RR/NRR 性能。与可逆氢电极(RHE)相比，起始电位为 0.193 V。Herrera 等人[64]使用乙腈和H_2O的混合物作为CO_2RR 的电解质。没有H_2O，电流密度几乎为 0，最高的还原电流密度是通过H_2O的 0.25 摩尔分数的混合物获得的(图 9(c))，电流密度高于分子分数低于 0.15 或高于 0.35 时的电流密度，表明低质子供体浓度有助于 PCET 反应，而不是竞争的 HER。Qiu 等人[65]认为，用甲醇部分替代水可以调整电极/电解质界面的微环境。如线性扫描伏安曲线所示，Ar 气中水溶液的电流密度远高于混合溶液的电流密度，证明了 HER 的有效抑制(图 9(d))。此外，至于 NRR，在非水溶液中，N_2和 Ar 气中的电流密度差异更高，这验证了 NRR 过程的增强。甲醇－水电解质水容积含量的增加成功地降低了质子浓度，特别地，甲醇－水电解液使 NRR FE 达到了创纪录的高水平(75.9 ± 4.1)%，NH_3产率为(262.5 ± 7.3) μg $h^{-1}mg_{cat}^{-1}$。NH_3产率为(262.5 ± 7.3) μg $h^{-1}mg_{cat}^{-1}$，是常规水溶液介质中的 8 倍(图 9(e))。控制电解质中质子源的活性可能是抑制 HER 发生的另一种方法。例如，高浓度盐水溶液的状态通常与传统水溶液不同。具体来说，当将大量盐添加到电解质中时，离子将通过库仑相互作用吸引极性 H_2O 分子。此时，电解质中会形成大量离子核水化壳，这些壳既不能用作质子源，也不能用作溶剂，有效抑制H_2O活性。Wang 等人[66]提出了一个想法，以调整高浓度 LiTFSI 的电解质中的水活性，其中 HER 随着盐浓度的增加而减少(图 10(a)、图 10(b))。在低过电位区域(−0.42 V 至−0.32 V)，j_{CO}随着阴极电位的增加而增加，但在高过电位区域，由于气态反应物的质量转移限制，j_{CO}保持在相对稳定的水平(图 10(c))。在实际的电化学系统中，在 21 M 的盐中水电解质中实现了 CO (2%)的最大选择性(图 10(d))。该研究可以较大的抑制析氢反应中水的供应，从而提高对碳质产物的选择性，有望对二氧化碳还原的机理研究提供新的启示。同样，Yan 等人[67]使用高浓度溶液来提高 NRR 的性能，氨产量为(9.5×10^{-10}) mol s^{-1} cm^{-2}，接近美国能源部 ARPA-EREFUEL 计划设定的目标，FE 为 71%。对不同的溶液进行了分子动力学(MD)模拟，表明Li^+和 O 的配位数以及水合H_2O分子的总数随着增加盐浓度，确认H_2O活性的降低。这是由于溶质离子与周围的 H_2O 分子的亲和力，形成一个水合壳，限制了其作为质子源和溶剂的功效。这不仅有效地抑制了氢的演化，还确保了反应界面上相当大的氮通量。此外，Thoi 等人[68]提出了一种添加剂方法，将微量的表面活性剂(乙酰三甲基溴化铵[CTAB])添加到电解质中，带正电的三甲基铵表面活性剂分子能有效地取代碱阳离子并抑制 HER，以实现高产品选择性和催化活性(图 10(e)~(h))。阳极基团 CTA^+将沿着电极表面聚集和对齐，并产生足够的力来引发界面 H_2O 分子的重组和位移。CTAB 的引入大大减少了竞争的 HER，并实现了出色的CO_2RR 性能(超过 25%的 $HCOO^-$ FE)。

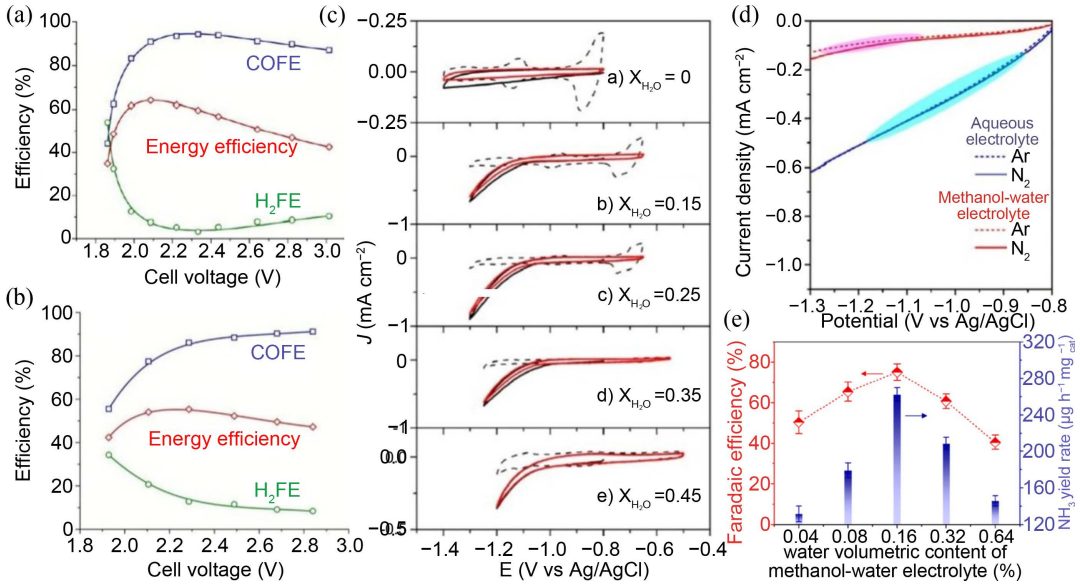

Figure 9. FE of CO and H_2 production as a function of the applied cell voltage with the (a) Au and (b) CoPc catalyst; (c) Cyclic voltammetry of CO_2RR on nanostructured Cu electrodes in 0.1 M $NaClO_4$ in mixtures CH_3CN/H_2O at different mole fractions of water; The black line is the first scan and the red line is the 10th scan; The dashed line corresponds to the voltammograms in the absence of CO_2; (d) Linear sweep voltammetry curves of NRR in the aqueous electrolyte (0.1 M KOH) and methanol water-electrolyte (0.16% of the water volumetric content) under an Ar and N_2 atmosphere, respectively; (e) NRR FE and NH_3 yield rate in methanol water electrolytes with different water volumetric contents

图 9. FE 是由 CO 和 H_2 生产，作为应用电池电压与(a) Au 和(b) CoPc 催化剂的函数；(c) 在不同摩尔分数的水中，在混合 CH_3CN/H_2O 中的 0.1 M $NaClO_4$ 纳米结构铜电极上 CO_2RR 的循环伏安法；黑线是第一次扫描，红线是第 10 次扫描；虚线对应于没有二氧化碳的伏安图；(d) 分别在 Ar 和 N_2 大气下，水电解质(0.1 M KOH)和甲醇水－电解质(水体积含量的 0.16%)中 NRR 的线性扫描伏安压曲线；(e) 在具有不同水量含量的甲醇水电解质中，NRR FE 和 NH_3 产率

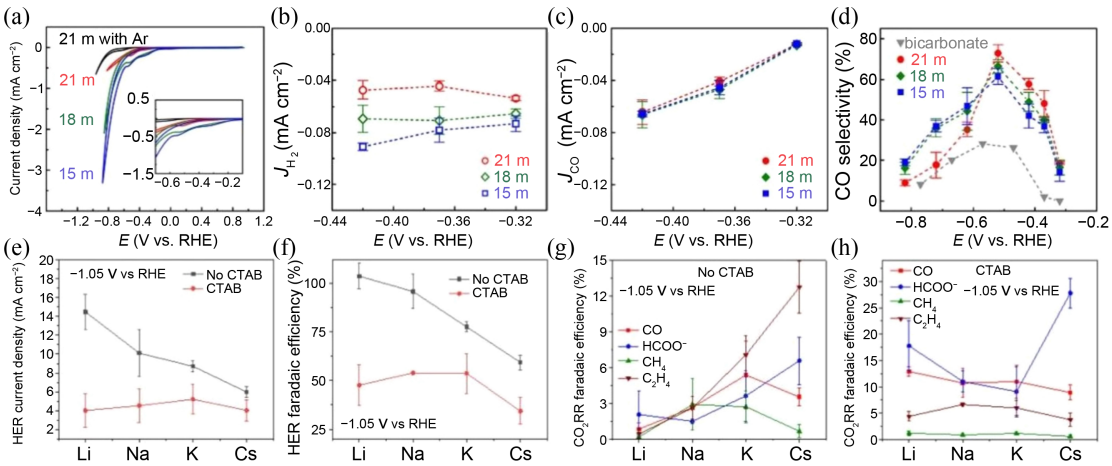

Figure 10. (a) CVs of the Au catalyst in water in the salt of different concentrations; the water-in-salt electrolytes are saturated with either Ar or CO_2; Partial current densities due to (B) H_2 and (c) CO production at different potentials; (d) CO selectivity measured in WiS of different concentrations [66]; (e) HER current density and (f) FE carried out with Cu foil in the absence (black) and presence (red) of CTAB in CO_2-saturated 0.05 M M_2CO_3; CO_2RR FE data carried out (g) in the presence and (h) absence of CTAB in four different electrolytes [68]; CTAB, cetyltrimethylammonium bromide; CV, cyclic voltammetry

图 10. (a) 不同浓度盐中水中 Au 催化剂的 CV；盐中水电解质被 Ar 或 CO_2 饱和；由于(b) H_2 和(c) 不同电位的 CO 生产导致的部分电流密度；(d) 在不同浓度的 WiS 中测量的 CO 选择性[66]；(e) HER 电流密度和(f) FE 在 CO_2 饱和 0.05 M M_2CO_3 中没有(黑色)和存在(红色) CTAB 的情况下用铜箔进行；在四种不同的电解质中存在 CTAB 的情况下进行(g)和(h) 不存在 CO_2RR FE 数据[68]；CTAB，氰基三甲基溴化铵；CV，循环伏安法

竞争性 HER 是 CO_2RR 和 NRR 的主要困境之一，必须尽快解决。目前，处理这个问题的方法通常分为两个方面：一个是降低质子浓度，另一个是减少质子活性。降低质子浓度的常用方法是调整电解质的 pH 值，因为与酸性溶液相比，碱性和中性电解质的质子浓度明显较少。此外，用非水溶液取代部分水溶液可以直接降低水的含量，而水是 HER 的重要质子来源。质子活动可以通过几种方法进行调节，一些研究小组已经证实了这些方法，以在一定程度上提高 CO_2RR 和 NRR 的性能。

4.3. 阳极反应的替代

一般来说，CO_2RR 和 NRR 通常伴随着阳极反应(OER)，阳极反应决定了反应的总速率。当阳极反应缓慢时，还原反应所需的质子和电子的供应很短，影响了整个性能。此外，对于大规模应用，降低整体用电量至关重要。在电化学系统中，大约 90%的总能量被 OER 消耗[69]。用于从根本上降低能量，它可以被能量要求较低的阳极反应所取代。

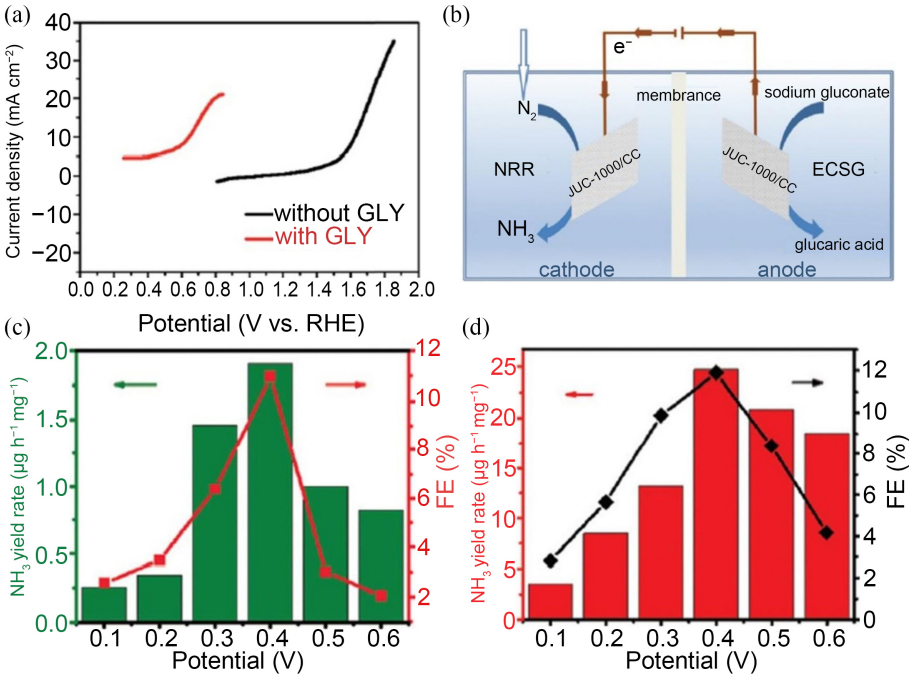

Figure 11. (a) LSV polarization curves [70]; (b) Illustration of electrocatalytic conversion of sodium gluconate into glucaric acid integrated with NRR and the NH_3 yield rates and FE of NRR in 1.0 M Na_2SO_4 at different potentials (c) Without SG and (d) with SGCTAB [71]; LSV, linear sweep voltammetry

图 11. (a) LSV 极化曲线[70]；(b) 葡萄糖酸钠电催化转化为葡萄糖酸的插图，与 NRR 和 NH_3 产率和 NRR 的 FE 在 1.0 M Na_2SO_4 的不同电位(c)中，没有 SG 和(d)与 SG 集成[71]；LSV：线性扫描伏安法

Chen 等人[70]在 NRR 系统中使用了甘油，并在较低的电压下获得了更显著的电流密度(图 11(a))。含有甘油的电解槽只需要 0.9 V 的总电压就能达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度，这远远低于传统系统(1.84 V)的要求。结果证明，甘油－氧化反应辅助 NRR 的电化学性能可以提高能量转换效率，类似于 CO_2RR。对于 NRR，相对于单金属铑的纳米片，双金属 RhCu 纳米片表现出较好的电催化活性，由于 Cu 的引入可以有效地弱化竞争析氢反应，在−0.2 V 时，NH_3 产率高达 95.06 μg h^{-1} mg_{cat}^{-1} 的潜力。密度泛函理论(DFT)计算表明，Cu 的引入可以有效地降低能量需求，在*NN 还原过程中，导致 NRR 活性增强。在另一项工作中，Wei 等人[71]将阳极反应从 OER 转变为葡萄糖酸钠(SG)氧化为葡萄糖酸(GA) (图 11(b))。作为比较测试，他们使用无(图 11(c))和(图 11(d)) SG 的阳极电解质进行了电化学实验，并使用 SG^-氧化耦合与 NRR

获得了类似的 FE (11.9%)，选择性(96.96%)和更高的 NH_3 产率(24.7 mg h^{-1} mg_{cat}^{-1})。

用能量要求较低的阳极反应替代 OER 具有大规模工业化的巨大潜力，特别是当这种阳极反应的产物具有一定的经济效益时。整体用电量可以大大减少，而收入可以有效增加。在这种情况下，应尽可能提高替代阳极反应的选择性。应合理设计阳极电催化剂来催化目标反应，而不是 OER。

5. 结论和未来展望

在本综述中，我们对涉及气体反应的电化学反应，如 CO_2RR 和 NRR 过程中微环境的变化对其影响做了总结。并将其归类为气体扩散、质子供应和电子转移方面的影响。此外，通过强调和评估相应的调节方法，包括电解槽层面和电解质层面中的实验测量和理论计算。尽管在过去取得了一些成就，但仍有大量未知的领域需要研究。关于微环境的一些具有难度但有研究前景的方向仍然需要关注，如下：

1) 通过深入的理论计算深入研究。通过上述研究收集的数据可以添加到批量结构数据库中，以反馈到机器学习辅助对理想微环境的预测中，这可以减少识别特定参数所需的单点理论计算数量。

2) 使用原位研究可以提供 CO_2RR 和 NRR 电催化的关键实验证据，包括① 鉴定催化活性位点；② 关键中间体的配置；以及③ 电催化剂在反应条件下的稳定性。

3) 通过多尺度策略的组合可以实现理想的微观环境，有必要通过上述策略在不同规模的协同作用来构建具有全面优化的三相接口。

总之，微环境值得更多注意探索其对活性的特定影响机制，因为它对于促进各种涉及气体的电化学能量转换技术和设备的应用至关重要。构建理想的微环境，并全面改善 CO_2RR 和 NRR 系统的性能和优势，对未来能源领域的发展具有重要的理论指导和启示。

基金项目

国家自然科学基金(U21A20332, 52103226, 52202275, 52203314, 12204253)，江苏省杰出青年基金(BK20220061)。

参考文献

[1] Chu, S. and Majumdar, A. (2012) Opportunities and Challenges for Asustainable Energy Future. *Nature*, **488**, 294-303. https://doi.org/10.1038/nature11475

[2] Armaroli, N. and Balzani, V. (2007) The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 52-66. https://doi.org/10.1002/anie.200602373

[3] Bushuyev, O.S., De Luna, P., Dinh, C.T., *et al*. (2018) What Should We Make with CO_2 and How Can We Make It? *Joule*, **2**, 825-832. https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.09.003

[4] Schmid, A., Dordick, J., Hauer, B., Kiener, A., Wubbolts, M. and Witholt, B. (2001) Industrial Biocatalysis Today and Tomorrow. *Nature*, **409**, 258-268. https://doi.org/10.1038/35051736

[5] Liang, J., Wu, Q. and Cao, R. (2021) Reticular Frameworks and Their Derived Materials for CO_2 Conversion by Thermos-Catalysis. *EnergyChem*, **3**, Article ID: 100064. https://doi.org/10.1016/j.enchem.2021.100064

[6] Kim, N., Nam, J.S., Jo, J., *et al*. (2021) Selective Photocatalytic Production of CH_4 Using Zn-Based Polyoxometalate as Anonconventional CO_2 Reduction Catalyst. *Nanoscale Horizons*, **6**, 379-385. https://doi.org/10.1039/D0NH00657B

[7] Ali, T., Muhammad, N., Qian, Y., *et al*. (2022) Recent Advances in Materialdesign and Reactor Engineering for Electrocatalytic Ambientnitrogen Fixation. *Materials Chemistry Frontiers*, **6**, 843-879. https://doi.org/10.1039/D1QM01620B

[8] Deng, B., Huang, M., Zhao, X., Mou, S. and Dong, F. (2021) Interfacial Electrolyte Effects on Electrocatalytic CO_2 Reduction. *ACS Catalysis*, **12**, 331-362. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03501

[9] Angamuthu, R., Byers, P., Lutz, M., Spek, A.L. and Bouwman, E. (2010) Electrocatalytic CO_2 Conversion to Oxalate by a Coppercomplex. *Science*, **327**, 313-315. https://doi.org/10.1126/science.1177981

[10] Cui, X., Tang, C. and Zhang, Q. (2018) A Review of Electrocatalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia under Am-

bient Conditions. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1800369. https://doi.org/10.1002/aenm.201800369

[11] Jin, S., Hao, Z., Zhang, K., Yan, Z. and Chen, J. (2021) Advances and Challenges for the Electrochemical Reduction of CO_2 to CO: From Fundamentals to Industrialization. *Angewandte Chemie International Edition*, **133**, 20795-20816. https://doi.org/10.1002/ange.202101818

[12] Jiang, H., Luo, R., Li, Y. and Chen, W. (2022) Recent Advances Insolid—Liquid—Gas Three-Phase Interfaces in Electrocatalysis for Energy Conversion and Storage. *EcoMat*, **4**, e12199. https://doi.org/10.1002/eom2.12199

[13] Li, J., Chen, G., Zhu, Y., *et al*. (2018) Efficient Electrocatalytic CO_2 Reduction on a Three-Phase Interface. *Nature Catalysis*, **1**, 592-600. https://doi.org/10.1038/s41929-018-0108-3

[14] Hahn, C. and Jaramillo, T.F. (2020) Using Microenvironments to Control Reactivity in CO_2 Electrocatalysis. *Joule*, **4**, 292-294. https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.017

[15] Lv, J.J., Yin, R., Zhou, L., *et al*. (2022) Microenvironment Engineering for the Electrocatalytic CO_2 Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **134**, e202207252. https://doi.org/10.1002/ange.202207252

[16] Calvinho, K.U.D., Laursen, A.B., Yap, K.M.K., *et al*. (2018) Selective CO_2 Reduction to C3 and C4 Oxyhydrocarbons on Nickel Phosphides at Overpotentials as Low as 10 mV. *Energy & Environmental Science*, **11**, 2550-2559. https://doi.org/10.1039/C8EE00936H

[17] Singh, M.R., Clark, E.L. and Bell, A.T. (2015) Effects of Electrolyte, Catalyst, and Membrane Composition and Operating Conditions on the Performance of Solar-Driven Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 18924-18936. https://doi.org/10.1039/C5CP03283K

[18] Birdja, Y.Y., Pérez-Gallent, E., Figueiredo, M.C., Göttle, A.J., Calle-Vallejo, F. and Koper, M. (2019) Advances and Challenges in Understanding the Electrocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels. *Nature Energy*, **4**, 732-745. https://doi.org/10.1038/s41560-019-0450-y

[19] Ross, M.B., De Luna, P., Li, Y., *et al*. (2019) Designing Materials for Electrochemical Carbon Dioxide Recycling. *Nature Catalysis*, **2**, 648-658. https://doi.org/10.1038/s41929-019-0306-7

[20] Zheng, Y., Vasileff, A., Zhou, X., Jiao, Y., Jaroniec, M. and Qiao, S.Z. (2019) Understanding the Roadmap for Electrochemical Reduction of CO_2 to Multi-Carbon Oxygenates and Hydrocarbons Oncopper-Based Catalysts. *Journal of American Chemistry Society*, **141**, 7646-659. https://doi.org/10.1021/jacs.9b02124

[21] Zhi, X., Vasileff, A., Zheng, Y., Jiao, Y. and Qiao, S.Z. (2021) Role of Oxygen-Bound Reaction Intermediates in Selective Electrochemical CO_2 Reduction. *Energy & Environmental Science*, **14**, 3912-3930. https://doi.org/10.1039/D1EE00740H

[22] Ma, T.Y. and Qiao, S.Z. (2014) Acid-Base Bifunctional Periodic Mesoporousmetal Phosphonates for Synergistically and Heterogeneously Catalyzing CO_2 Conversion. *ACS Catalysis*, **4**, 3847-3855. https://doi.org/10.1021/cs501124d

[23] Zheng, M., Wang, P., Zhi, X., Yang, K., *et al*. (2022) Electrocatalytic CO_2-to-C_{2+} with Ampere-Level Current on Heteroatom-Engineered Copper *via* Tuning *CO Intermediate Coverage. *Journal of American Chemistry Society*, **144**, 14936-14944. https://doi.org/10.1021/jacs.2c06820

[24] Van der Ham, C.J., Koper, M.T. and Hetterscheid, D.G. (2014) Challenges in Reduction of Dinitrogen by Proton and Electron Transfer. *Chemical Society Reviews*, **43**, 5183-5191. https://doi.org/10.1039/C4CS00085D

[25] Wan, Y., Xu, J. and Lv, R. (2019) Heterogeneous Electrocatalysts Design for Nitrogen Reduction Reaction under Ambient Conditions. *Materials Today*, **27**, 69-90. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.03.002

[26] Köleli, F. and Röpke, T. (2006) Electrochemical Hydrogenation of Dinitrogen to Ammonia on a Polyaniline Electrode. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **62**, 306-310. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.006

[27] Kugler, K., Luhn, M., Schramm, J.A., Rahimi, K. and Wessling, M. (2015) Galvanic Deposition of Rh and Ru on Randomly Structured Ti Felts for the Electrochemical NH_3 Synthesis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 3768-3782. https://doi.org/10.1039/C4CP05501B

[28] Kim, K., Lee, N., Yoo, C.Y., Kim, J.N., Yoon, H.C. and Han, J.I. (2016) Communication-Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia in 2-Propanol under Ambient Temperature and Pressure. *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, F610-F612. https://doi.org/10.1149/2.0231607jes

[29] Zhao, C. and Wang, J. (2016) Electrochemical Reduction of CO_2 to Formate in Aqueous Solution Using Electro-Deposited Sncatalysts. *Chemical Engineering Journal*, **293**, 161-170. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.084

[30] Chen, D., Wang, Y., Liu, D., *et al*. (2020) Surface Composition Dominates the Electrocatalytic Reduction of CO_2 on Ultrafine CuPd Nanoalloys. *Carbon Energy*, **2**, 443-451. https://doi.org/10.1002/cey2.38

[31] Bao, D., Zhang, Q., Meng, F.L., *et al*. (2017) Electrochemical Reductionof N_2 under Ambient Conditions for Artificial N_2 Fixation and Renewable Energy Storage Using N_2/NH_3 Cycle. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1604799. https://doi.org/10.1002/adma.201604799

[32] Lv, J., Kong, C., Hu, X., *et al*. (2017) Electrochemical Synthesis of NH_3 at Low Temperature and Atmospheric Pressure Using a γ-Fe_2O_3 Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 10986-10995. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02890

[33] Kim, S.W., Park, M., Kim, H., *et al*. (2017) *In-situ* Nano-Alloying Pd-Nifor Economical Control of Syngas Production from High-Temperature Thermo-Electrochemical Reduction of Steam/CO_2. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **200**, 265-273. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.008

[34] Wu, A., Li, C., Han, B., *et al*. (2023) Pulsed Electrolysis of Carbon Dioxideby Large-Scale Solid Oxide Electrolytic Cells for Intermittent Renewable Energy Storage. *Carbon Energy*, **5**, e262. https://doi.org/10.1002/cey2.262

[35] Salvatore, D.A., Weekes, D.M., He, J., *et al*. (2017) Electrolysis of Gaseous CO_2 to CO in a Flow Cell with a Bipolar Membrane. *ACS Energy Letters*, **3**, 149-154. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01017

[36] Rabiee, H., Ge, L., Zhang, X., Hu, S., Li, M. and Yuan, Z. (2021) Gas Diffusion Electrodes (GDEs) for Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, and Dinitrogen to Value-Added Products: A Review. *Energy & Environmental Science*, **14**, 1959-2008. https://doi.org/10.1039/D0EE03756G

[37] Narayanan, S., Haines, B., Soler, J. and Valdez, T. (2010) Electrochemical Conversion of Carbon Dioxide to Formate in Alkaline Polymer Electrolyte Membrane Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **158**, A167-A173. https://doi.org/10.1149/1.3526312

[38] Weekes, D.M., Salvatore, D.A., Reyes, A., Huang, A. and Berlinguette, C.P. (2018) Electrolytic CO_2 Reduction in a Flow Cell. *Accounts of Chemical Research*, **51**, 910-918. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00010

[39] Cui, X., Tang, C., Liu, X.M., Wang, C., Ma, W. and Zhang, Q. (2018) Highly Selective Electrochemical Reduction of Dinitrogen to Ammonia at Ambient Temperature and Pressure over Iron Oxide Catalysts. *Chemistry–A European Journal*, **24**, 18494-18501. https://doi.org/10.1002/chem.201800535

[40] Battino, R. and Clever, H.L. (1966) The Solubility of Gases in Liquids. *Chemical Reviews*, **66**, 395-463. https://doi.org/10.1021/cr60242a003

[41] Zeebe, R.E. and Wolf-Gladrow, D. (2001) CO_2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Gulf Professional Publishing, Houston.

[42] Li, J., Kuang, Y., Meng, Y., *et al*. (2020) Electroreduction of CO_2 to Formate on a Copper-Based Electrocatalyst at High Pressures with High Energy Conversion Efficiency. *Journal of American Chemistry Society*, **142**, 7276-7282. https://doi.org/10.1021/jacs.0c00122

[43] Köleli, F. and Kayan, D.B. (2010) Low over Potential Reduction of Dinitrogen to Ammonia in Aqueous Media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **638**, 119-122. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.10.010

[44] Cheng, H., Cui, P., Wang, F., Ding, L.X. and Wang, H. (2019) High Efficiency Electrochemical Nitrogen Fixation Achieved with a Lower Pressure Reaction System by Changing the Chemical Equilibrium. *Angewandte Chemie International Edition*, **131**, 15687-15693. https://doi.org/10.1002/ange.201910658

[45] Song, H., Song, J.T., Kim, B., Tan, Y.C. and Oh, J. (2020) Activation of C_2H_4 Reaction Pathways in Electrochemical CO_2 Reduction under Low CO_2 Partial Pressure. *Applied Catalysis B*: *Environmental*, **272**, Article ID: 119049. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119049

[46] Weng, L.C., Bell, A.T. and Weber, A.Z. (2019) Towards Membrane-Electrode Assembly Systems for CO_2 Reduction: A Modeling Study. *Energy & Environmental Science*, **12**, 1950-1968. https://doi.org/10.1039/C9EE00909D

[47] Lees, E.W., Mowbray, B.A.W., Salvatore, D.A., *et al*. (2020) Linking Gas Diffusion Electrode Composition to CO_2 Reduction in a Flow Cell. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 19493-19501. https://doi.org/10.1039/D0TA03570J

[48] Chen, R., Su, H.Y., Liu, D., *et al*. (2020) Highly Selective Production of Ethylene by the Electroreduction of Carbon Monoxide. *Angewandte Chemie International Edition*, **132**, 160-166. https://doi.org/10.1002/ange.201910662

[49] Kim, B., Hillman, F., Ariyoshi, M., Fujikawa, S. and Kenis, P.J. (2016) Effects of Composition of the Micro Porous Layer and the Substrate on Performance in the Electrochemical Reduction of CO_2 to CO. *Journal of Power Sources*, **312**, 192-198.

[50] De Mot, B., Hereijgers, J., Duarte, M. and Breugelmans, T. (2019) Influence of Flow and Pressure Distribution Inside a Gas Diffusion Electrode on the Performance of a Flow—By CO_2 Electrolyzer. *Chemical Engineering Journal*, **378**, Article ID: 122224. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122224

[51] Niu, Z.Z., Gao, F.Y., Zhang, X.L., *et al*. (2021) Hierarchical Copper within Herent Hydrophobicity Mitigates Electrode Flooding for High-Rate CO_2 Electroreduction to Multicarbon Products. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 8011-8021. https://doi.org/10.1021/jacs.1c01190

[52] Lazouski, N., Chung, M., Williams, K., Gala, M.L. and Manthiram, K. (2020) Non-Aqueous Gas Diffusion Electrodes for Rapid Ammonia Synthesis from Nitrogen and Water-Splitting-Derived Hydrogen. *Nature Catalysis*, **3**, 463-469. https://doi.org/10.1038/s41929-020-0455-8

[53] Lu, Q. and Jiao, F. (2016) Electrochemical CO_2 Reduction: Electrocatalyst, Reaction Mechanism, and Process Engineering. *Nano Energy*, **29**, 439-456. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.009

[54] Xu, H., Ithisuphalap, K., Li, Y., *et al*. (2020) Electrochemical Ammonia Synthesis through N_2 and H_2O under Ambient Conditions: Theory, Practices, and Challenges for Catalysts and Electrolytes. *Nano Energy*, **69**, Article ID: 104469. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104469

[55] König, M., Vaes, J., Klemm, E. and Pant, D. (2019) Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO_2. *iScience*, **19**, 135-160. https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.07.014

[56] Zhang, Q., Liu, B., Yu, L., Bei, Y. and Tang, B. (2020) Synergistic Promotion of the Electrochemical Reduction of Nitrogen to Ammonia by Phosphorus and Potassium. *ChemCatChem*, **12**, 334-341. https://doi.org/10.1002/cctc.201901519

[57] Tomita, Y., Teruya, S., Koga, O. and Hori, Y. (2000) Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide at a Platinum Electrode in Acetonitrile-Water Mixtures. *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 4164-4167. https://doi.org/10.1149/1.1394035

[58] Kaneco, S., Iiba, K., Hiei, N.H., Ohta, K., Mizuno, T. and Suzuki, T. (1999) Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene with High Faradaic Efficiency at a Cu Electrode in CsOH/Methanol. *Electrochimica Acta*, **44**, 4701-4706. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00262-5

[59] Rudnev, A.V., Fu, Y.C., Gjuroski, I., *et al*. (2017) Transport Matters: Boosting CO_2 Electroreduction in Mixtures of [BMIm][BF_4]/Water by Enhanced Diffusion. *ChemPhysChem*, **18**, 3153-3162. https://doi.org/10.1002/cphc.201700737

[60] Jhong, H.R.M., Brushett, F.R. and Kenis, P.J. (2013) The Effects of Catalyst Layer Deposition Methodology on Electrode Performance. *Advanced Energy Materials*, **3**, 589-599. https://doi.org/10.1002/aenm.201200759

[61] Yin, Z., Peng, H., Wei, X., *et al*. (2019) An Alkaline Polymer Electrolyte CO_2 Electrolyzer Operated with Pure Water. *Energy & Environmental Science*, **12**, 2455-2462. https://doi.org/10.1039/C9EE01204D

[62] Tong, W., Huang, B., Wang, P., Li, L., Shao, Q. and Huang, X. (2020) Crystal-Phase-Engineered PdCu Electrocatalyst for Enhanced Ammonia Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **132**, 2671-2675. https://doi.org/10.1002/ange.201913122

[63] Wang, M., Liu, S., Qian, T., *et al*. (2019) Over 56.55% Faradaic Efficiency of Ambient Ammonia Synthesis Enabled by Positively Shifting the Reaction Potential. *Nature Communications*, **10**, Article No. 341. https://doi.org/10.1038/s41467-018-08120-x

[64] Díaz-Duque, Á., Sandoval-Rojas, A.P., Molina-Osorio, A.F., Feliu, J.M. and Suárez-Herrera, M.F. (2015) Electrochemical Reduction of CO_2 in Water-Acetonitrile Mixtures on Nanostructured Cu Electrode. *Electrochemistry Communications*, **61**, 74-77. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.003

[65] Ren, Y., Yu, C., Han, X., *et al*. (2021) Methanol-Mediated Electrosynthesis of Ammonia. *ACS Energy Letters*, **6**, 3844-3850. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01893

[66] Dong, Q., Zhang, X., He, D., Lang, C. and Wang, D. (2019) Role of H_2O in CO_2 Electrochemical Reduction as Studied in a Water-in-Salt System. *ACS Central Science*, **5**, 1461-1467. https://doi.org/10.1021/acscentsci.9b00519

[67] Wang, M., Liu, S., Ji, H., Yang, T., Qian, T. and Yan, C. (2021) Salting-Out Effect Promoting Highly Efficient Ambient Ammonia Synthesis. *Nature Communications*, **12**, Article No. 3198. https://doi.org/10.1038/s41467-021-23360-0

[68] Banerjee, S., Zhang, Z.Q., Hall, A.S. and Thoi, V.S. (2020) Surfactant Perturbation of Cation Interactions at the Electrode-Electrolyte Interface in Carbon Dioxide Reduction. *ACS Catalysis*, **10**, 9907-9914. https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02387

[69] Verma, S., Lu, S. and Kenis, P.J. (2019) Co-Electrolysis of CO_2 and Glycerolas a Pathway to Carbon Chemicals with Improved Technoeconomics Due to Low Electricity Consumption. *Nature Energy*, **4**, 466-474. https://www.nature.com/articles/s41560-019-0374-6 https://doi.org/10.1038/s41560-019-0374-6

[70] Bai, J., Huang, H., Li, F.M., *et al*. (2019) Glycerol Oxidation Assisted Electrocatalytic Nitrogen Reduction: Ammonia and Glyceraldehyde Co-Production on Bimetallic RhCu Ultrathin Nanoflake Nanoaggregates. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 21149-21156. https://doi.org/10.1039/C9TA08806G

[71] Zhao, L., Kuang, X., Chen, C., Sun, X., Wang, Z. and Wei, Q. (2019) Boosting Electrocatalytic Nitrogen Fixation via Energy-Efficient anodic Oxidation of Sodium Gluconate. *Chemical Communications*, **55**, 10170-10173. https://doi.org/10.1039/C9CC04378K