

酸性CO₂电还原配对硫酸盐氧化同步生成甲酸与过硫酸盐

吴姗姗^{1,2}, 颜秋宇², 张代钧^{1,2*}

1. 重庆大学, 煤矿灾害动力学与控制全国重点实验室, 重庆 400044

2. 重庆大学环境与生态学院, 重庆 400044

* 联系人, E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

2025-08-04 收稿, 2025-09-18 修回, 2025-11-13 接受, 2025-11-18 网络版发表

国家自然科学基金(51974039)资助

摘要 电化学CO₂还原反应(electrochemical CO₂ reduction reaction, ECO₂RR)可实现CO₂向高附加值产品转化, 是缓解温室效应并推动碳中和战略的有效路径之一. 但是, 在酸性条件下ECO₂RR产物选择性低、传统阳极产氧的经济价值低, 从而影响CO₂电解系统整体的增值性能. 在这里, 我们采用Bi基复合催化剂为阴极、商业硼掺杂金刚石为阳极, 构建了一种新型ECO₂RR与硫酸盐氧化反应(sulfate oxidation reaction, SOR)协同的电催化配对体系(ECO₂RR/SOR), 在硫酸钾电解环境中实现了甲酸(HCOOH)和过硫酸盐(PDS)的同步合成. HCOOH的法拉第效率(FE)与PDS的电流效率(CE)分别可达89.5%和91.4%, 稳定运行超过24 h, 展现出良好的工业应用前景. 优化运行参数优化后, 在K⁺浓度1 mol L⁻¹、电流密度165 mA cm⁻²、pH 3条件下, ECO₂RR/SOR体系实现HCOOH与PDS的产物浓度分别达17.8与22.2 mmol L⁻¹, 最高能量转化效率可达33.5%, 电合成双产物的性能受电流密度影响最大. 多重表征结果揭示, 阴极催化剂在电解过程中碳酸氧铋(Bi₂O₂CO₃)部分还原为金属铋(Bi⁰), 维持Bi⁰与氧化态铋(Bi^{δ+})之间的催化界面(Bi⁰-Bi^{δ+}), 提升CO₂还原路径选择性; 同时, 阳极主要发生硫酸根间接氧化生成PDS路径. 该策略为CO₂电还原与高附加值阳极产物的同步实现提供了新思路, 对于发展CO₂可持续资源化新技术具有重要参考.

关键词 CO₂电还原, 酸性介质, 甲酸, 硫酸盐氧化, 过硫酸盐

全球高速发展需要消耗了大量能源, 化石能源的大规模燃烧导致二氧化碳(CO₂)在大气中持续积累, 引发日益严峻的能源枯竭与气候变化问题^[1]. 为应对能源枯竭和气候变化的双重挑战, 与CO₂捕集、封存与资源化利用相关的研究近年来受到广泛关注^[2,3]. 其中, 电化学CO₂还原反应(electrochemical CO₂ reduction reaction, ECO₂RR)以可再生电力驱动, 可实现CO₂向高附加值化学品的高效转化, 是目前CO₂资源化利用的关键技术之一^[4,5]. 其中, ECO₂RR选择性转化为甲酸(HCOOH)的路径在技术与经济上更具可行性^[6]. HCOOH作为ECO₂RR的典型产物之一, 不仅是工业应用的重要化学

品原料, 而且还是开发清洁能源的储氢载体, 具有良好的应用前景^[7]. 为了提升ECO₂RR性能, CO₂电还原过程反应介质已由传统中/碱性体系转向酸性环境^[8], 以规避CO₂分子与OH⁻结合形成碳酸盐破坏体系稳定性并降低碳转化效率^[9,10]. 但是, 在酸性电解体系中存在更严重的竞争性析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER), 影响CO₂电还原产甲酸的选择性^[11]. 通过额外添加金属阳离子和电极界面改性等策略, 调节阴极表面局部微环境的质子浓度, 抑制酸性体系中CO₂电还原过程的竞争性HER, 优化了CO₂资源化路径^[12,13].

传统上, CO₂电还原过程对应的阳极反应通常为析

引用格式: 吴姗姗, 颜秋宇, 张代钧. 酸性CO₂电还原配对硫酸盐氧化同步生成甲酸与过硫酸盐. 科学通报, 2026, 71: 5852–5862

Wu S, Yan Q, Zhang D. Electrochemical CO₂ reduction coupled with sulfate oxidation for synchronous generation of HCOOH and peroxydisulfate under acidic conditions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 5852–5862, doi: 10.1360/CSB-2025-5324

氧反应(oxygen evolution reaction, OER), 其产物附加值低、反应过电位高, 限制了整体能效^[14]. 因此, 开发阳极增值反应替代OER, 是CO₂资源化过程实现高值转化的关键. 近年来, 醇类、醛类、小分子胺等有机物的选择性氧化, 均可在降低阳极过电位的同时得到高附加值产物^[15,16]. 但是, 大多数替代反应采用特定电解质或有机溶剂, 增加了环境负担和生产难度, 体系稳定性较差. 实际上, 硫酸根(SO₄²⁻)可在阳极发生氧化反应(Sulfate oxidation reaction, SOR), 生成过硫酸盐(peroxydisulfate, PDS, S₂O₈²⁻), 反应路径成熟且产物应用价值高^[17]. 通常而言, 该过程首先发生SO₄²⁻质子化, 生成硫酸氢根离子(HSO₄⁻), 随后HSO₄⁻在阳极表面失去两个电子得到S₂O₈²⁻^[18]. 所得产物S₂O₈²⁻具有强氧化性, 可广泛应用于污水净化、有机合成与污染物降解^[19]. 由于SOR合成S₂O₈²⁻的电位远高于析氧电位, 该过程通常加入铵离子(NH₄⁺)等析氧抑制剂以增加S₂O₈²⁻的产量, 提高电流效率^[20]. 但是, 目前尚无阴极CO₂电还原配对阳极SO₄²⁻氧化的研究报道. 另外, 酸性环境中用于提升ECO₂RR选择性的金属阳离子体系, 对阳极产S₂O₈²⁻性能的影响尚不清楚.

在这里, 我们提出一种新型的CO₂电还原配对SO₄²⁻氧化(ECO₂RR/SOR)的电解体系, 在酸性条件下实现HCOOH与PDS双产物的同步生成. 在流动池中, 采用Bi基复合材料为阴极和商业硼掺杂金刚石为阳极, 通过调控酸性电解环境中钾离子(K⁺)、钠离子(Na⁺)、NH₄⁺等阳离子组成, 结合产物分析, 考察阳离子种类对配对体系产物选择性的影响. 同时, 系统评估了钾离子浓度、电解质pH以及电流密度等工艺参数对双产物协同生成性能的影响, 优化配对电解体系的能效与产物转化效率. 通过多重表征与电化学测试, 揭示新型配对体系在酸性条件下同步开展ECO₂RR产HCOOH与SOR产PDS的协同机制.

1 实验

1.1 电极材料制备

阴极铋-碳酸氧铋负载碳纳米管(Bi-Bi₂O₂CO₃@CNTs)复合催化剂参考课题组前期报道的方法制备^[21]. 首先, 通过一锅法合成硫化铋复合碳纳米管(Bi₂S₃/CNTs)前驱体. 随后, 将前驱体负载在碳纸基底(1.5 cm×1.5 cm), 于1 mol L⁻¹氢氧化钾溶液、CO₂饱和氛围下, 施加恒定电流密度300 mA cm⁻², 预电解

10 min进行电化学重构, 结束后取出用去离子水清洗3次, 在60℃下干燥6 h, 得到负载目标催化剂Bi-Bi₂O₂CO₃@CNTs(Bi-BOC@CNTs)的气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE), 该催化剂由铋(Bi)纳米颗粒和碳酸氧铋(Bi₂O₂CO₃)纳米片与碳载体复合形成. 阳极采用商业硼掺杂金刚石(BDD)电极(1.5 cm×1.5 cm), 表面用稀硫酸与去离子水清洗去除污染物, 自然晾干后使用.

1.2 电解实验设计

阴极ECO₂RR产甲酸配对阳极SOR产过硫酸盐的性能实验在流动池中进行, 电解池结构如图1所示. 流动池单侧腔室的有效体积2 cm³(1 cm×1 cm×2 cm); 阴极为负载Bi-Bi₂O₂CO₃@CNTs的GDE, 参比电极为汞/硫酸亚汞(Hg/Hg₂SO₄)电极, 阳极采用商业BDD电极, 利用质子交换膜(Nafion117, 183 μm)分隔阳极室与阴极室. 反应过程中外接直流电源供电; 通过蠕动泵将储液瓶中电解液泵入反应器中, 流速为0.1 L h⁻¹, 更新电解质的同时提供足够反应物停留时间^[22]. CO₂以20 mL min⁻¹流速通入气体腔室, 以维持电极表面稳定的CO₂浓度^[23,24]. 流动池和电解液储液瓶置于15℃恒温箱中以控制反应温度. 为避免实验期间pH波动对反应的影响, 采用电解液单向流动方式, 反应后分别流入外接集液瓶中.

考察电解质中阳离子类型对新型配对体系性能的影响, 采用含K⁺、Na⁺、NH₄⁺浓度为1.0 mol L⁻¹的硫酸

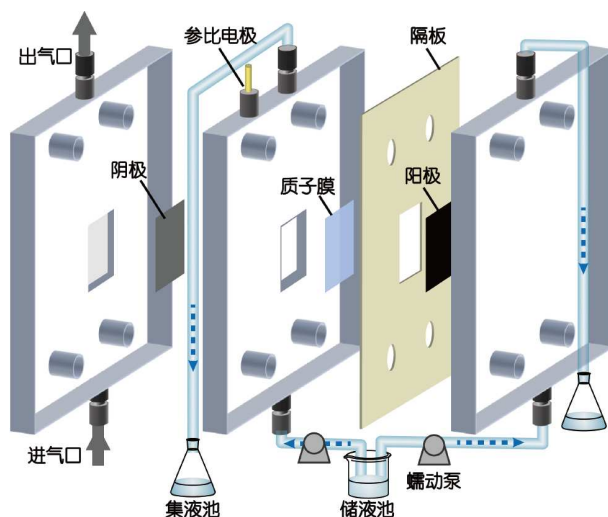


图1 (网络版彩色)三电极流动池中ECO₂RR/SOR配对体系的示意图
Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the ECO₂RR/SOR coupling process in the three-electrode flow cell

盐溶液作为电解液, 调节溶液pH至3.0. 考察不同工艺参数时, 以K₂SO₄体系为基础, K⁺浓度分别为0.2、0.5、1.0、1.5 mol L⁻¹; 电解液pH范围为2~5; 电流密度则是100、165、200、300 mA cm⁻². 另外, 在电解质浓度为0.5 mol L⁻¹ K₂SO₄(pH 3.0), 165 mA cm⁻²电流密度下开展24 h的稳定性测试.

1.3 电化学测试

采用辰华CHI660e电化学工作站开展电化学表征测试, 所涉及的电化学测试均在H池中进行. 在Bi基催化剂LSV测试与EIS测试中, 阳极分别采用Pt电极与BDD电极, 以质子膜分隔阴阳极室, 在CO₂饱和的0.5 mol L⁻¹ K₂SO₄(pH 3)溶液中进行, LSV测试窗口为0 V至-3 V(vs. Hg/Hg₂SO₄), 扫速为5 mV s⁻¹, 并通过 $E(\text{RHE}) = E(\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4) + 0.616 + 0.0591 \times \text{pH}$ 转化为可逆氢电极电位; EIS测试频率范围为100000~0.1 Hz, 振幅为10 mV. 在CO₂饱和的0.5 mol L⁻¹ K₂SO₄(pH 3)溶液中, 以Bi基GDE作阴极进行BDD阳极的CV测试, 电位窗口设置为-2.5~3 V(vs. Hg/Hg₂SO₄), 扫速100 mV s⁻¹.

1.4 物理表征与性能评估方法

通过超高分辨扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)了解材料表面与内部微观结构和粒径分布; 通过X射线衍射仪(XRD)对样品晶相进行分析; 通过X射线光电子能谱(XPS)分析材料表面元素组成及化学态; 通过拉曼光谱测试检测晶体对称性、缺陷和晶格畸变; 通过原位红外监测反应过程官能团变化. 采用便携式pH计(FiveGo)监测电解液pH变化, 采用InLab OptiOx测定阳极液溶解氧. 甲酸采用离子色谱法进行定量分析, 配备AS18检测柱, 运行过程淋洗液配比为85% H₂O和15% NaOH, 流速1 mL min⁻¹, 抑制器电流为34 mA, 进样量20 μL. 过硫酸(盐)通过差减法测定^[25], 用总氧化测定浓度减去H₂O₂浓度^[26]. 其中, 碘量法可进行总氧化剂量的测定, H₂O₂浓度则采用Ti(IV)测定.

甲酸法拉第效率(Faradaic efficiency, FE)根据以下公式计算:

$$\text{FE}_{\text{HCOOH}} = 100\% \times n \times z \times \frac{F}{Q}, \quad (1)$$

其中, n 为生成甲酸的物质的量(mol), z 为电子转移数(2), F 为法拉第常数(96485 C mol⁻¹), Q 为总电荷量(C).

过硫酸(盐)电流效率(current efficiency, CE)如下:

$$\text{CE} = 100\% \times \frac{zCFV}{It}, \quad (2)$$

其中, C 为过硫酸盐浓度(mol L⁻¹), V 为电解液体积(L), I 为施加电流(A), t 为电解时间(s), z 为电子转移数.

体系单位质量过硫酸(盐)的能耗(energy consumption, E)以千瓦时每千克表示, 计算公式如下:

$$E = \frac{VI(CE) \times 10^{-3}}{CV_{\text{体积}} M_{\text{过硫酸盐}} \times 10^{-3}}, \quad (3)$$

其中, V 为电解电压(V), M 为过硫酸(盐)摩尔质量(mol L⁻¹).

新型配对体系的总能量转化效率(η)以甲酸和过硫酸产物为基础:

$$\eta = \frac{E^0 \times \text{FE}_{\text{HCOOH}}}{E} + \frac{E^0 \times \text{CE}_{\text{过硫酸盐}}}{E}, \quad (4)$$

其中, E^0 为理论电解电压, E 为实际电解槽工作电压.

2 结果与讨论

2.1 ECO₂RR/SOR体系同步产甲酸与过硫酸

为验证酸性条件下ECO₂RR与阳极SOR配对体系(ECO₂RR/SOR)的可行性, 在K⁺、Na⁺、NH₄⁺三种典型阳离子电解液中考察了ECO₂RR/SOR的双产物生成特性. 图2(a)显示, 在不同阳离子体系中发生电解时, ECO₂RR/SOR配对过程的阴阳极电解液pH均发生变化. 其中, 由于CO₂电还原过程质子的消耗与HCOOH的产生, 阴极侧在所有体系均呈现pH略微上升. 阳极侧pH整体下降, 由于NH₄⁺存在溶解平衡^[27], NH₄⁺体系中pH变化幅度最小. 为进一步分析新体系的双产物生成能力, 图2(b)展示了不同阳离子条件下甲酸(HCOOH)与过硫酸盐(PDS)的产物浓度变化. 结果表明, 在三种典型阳离子种类的电解液中, ECO₂RR/SOR体系均可实现HCOOH与PDS的稳定生成, ECO₂RR与SOR反应具备在电催化过程中同步运行的可行性. 其中, K⁺体系产HCOOH浓度最高, 达10.3 mmol L⁻¹, 对应的阳极PDS浓度则稳定在12.5 mmol L⁻¹附近, 表明K⁺在调控阴极局部反应环境时, 不会抑制SOR产PDS过程. 此外, 三种阳离子体系下, PDS的浓度差异较小, 表明配对电催化过程的SOR反应可在常见CO₂电还原介质中(K⁺、Na⁺)发生, 且与传统NH₄⁺电解液环境下硫酸氧化性能接近. 图2(c)展示了对应的产物效率, K⁺体系中HCOOH的FE最高, 约为75.5%, NH₄⁺和Na⁺体系次之, 进一步表明K⁺可提升ECO₂RR/SOR配对过程的阴极产

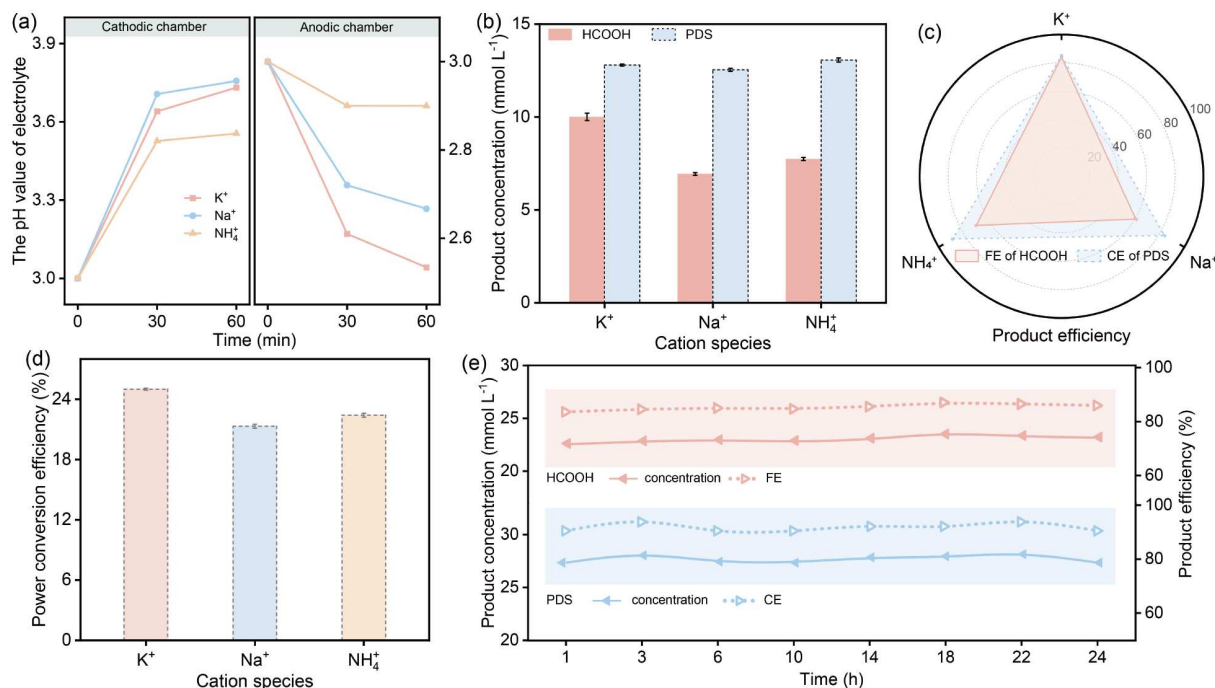


图 2 (网络版彩色)阳离子类型对ECO₂RR/SOR配对体系产物特性的影响及ECO₂RR/SOR体系的稳定性. (a) 阴极与阳极电解液pH变化; (b) HCOOH及PDS产物浓度差异; (c) 产物生成效率对比; (d) 不同阳离子下能量转换效率; (e) 配对体系的长时间稳定性

Figure 2 (Color online) Effect of cation species on product generation of ECO₂RR/SOR coupling process and the system stability. (a) pH changes of cathodic and anodic electrolytes; (b) differences in HCOOH and PDS product concentrations; (c) comparison of product generation efficiency. (d) energy conversion efficiency; (e) long-term stability of the coupling process

物选择性. 图2(d)揭示了耦合体系在不同阳离子条件下的能量转化效率(energy conversion efficiency, ECE), K⁺体系可达25.0%, 与产物生成效率变化一致, 说明整体能效主要与阴极CO₂电还原产物选择性有关. 另外, 在K⁺条件下实施工业电流密度(165 mA cm⁻²)开展了稳定性测试(图2(e)). 结果显示, 在24 h连续电解中, 阴极HCOOH与阳极PDS的产物浓度及转化效率保持稳定, 未发生明显下降, 体系整体运行稳定, 揭示了ECO₂RR/SOR体系在酸性条件下协同运行的可行性. ECO₂RR配对甘油氧化体系中, 阳极产物的效率通常为30%~80%^[28], 但催化剂表面易发生中间体或产物吸附, 引起性能衰减, 难以维持长期稳定运行^[29]. 因此, ECO₂RR/SOR新体系在三种典型阳离子体系中均可实现双产物的同步生成, 并在较长时间运行中维持优异的产物转化性能, 具备良好的体系稳定性与工业化应用前景.

2.2 运行参数对ECO₂RR/SOR体系的影响

为优化ECO₂RR/SOR配对反应体系的产物生成性能, 系统评估了电解液中K⁺浓度、施加电流密度及初

始pH等关键运行参数的影响. 图3(a)与(b)分别展示了不同条件下ECO₂RR/SOR体系的双产物浓度变化及转化效率, 结果表明, 该配对反应体系在多参数条件下均可实现阴极HCOOH与阳极PDS的同步生成, 且运行参数可显著调控产物性能. 其中, 随着K⁺浓度从0.2 mol L⁻¹提升至1.0 mol L⁻¹, HCOOH产物浓度逐步增长, 当体系K⁺浓度为1.0 mol L⁻¹时, 达到HCOOH峰值浓度, 为10.3 mmol L⁻¹, 随后增加阳离子浓度到1.5 mol L⁻¹时产物浓度下降. 适量的K⁺浓度可调节电场以形成局部反应碱环境, 有利于CO₂分子吸附与活化^[30], 但过量K⁺引起气体扩散(GDE)电极微孔阻塞, 进而降低气体传质效率, 不利于CO₂电还原产甲酸性能^[31]. 同时, ECO₂RR/SOR体系中阳极PDS产物浓度随着K⁺含量的增加持续上升, 当K⁺浓度为1.5 mol L⁻¹时可达13.1 mmol L⁻¹. 高浓度K⁺体系中含高浓度的SO₄²⁻, 配对电化学过程中充足反应物与阳极活性点位相接触, 从而极大促进了PDS的生成与积累. 电流密度可调控电子通量影响电催化性能, 因此进一步探讨了不同电流密度下ECO₂RR/SOR体系的产物浓度及转化效率. 从图3(a)中可见, 随着电流密度由100至300 mA cm⁻², 配

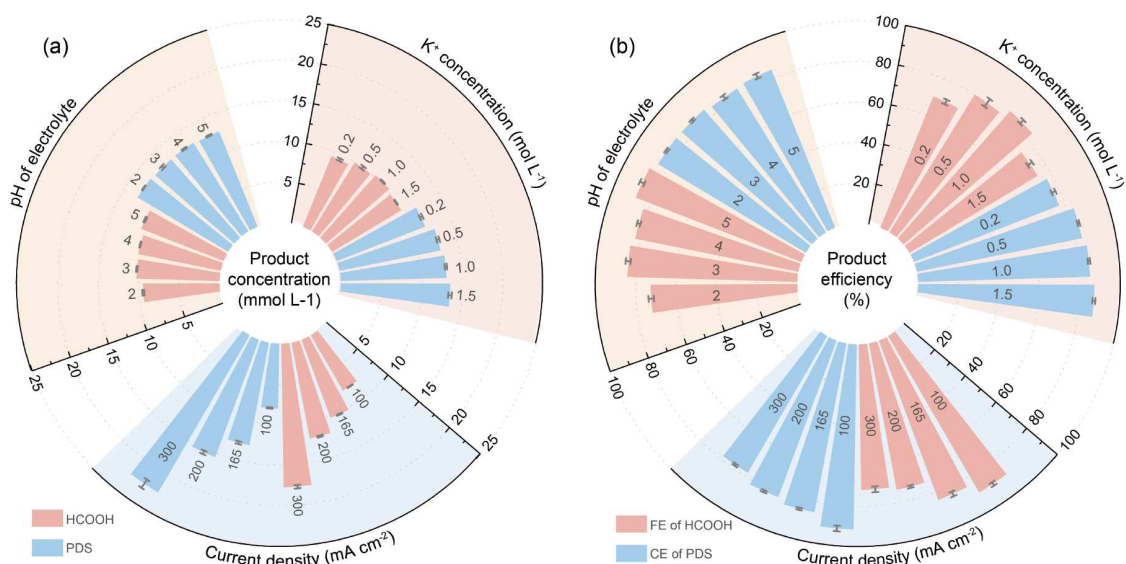


图3 (网络版彩色)不同运行参数对ECO₂RR/SOR体系的双产物生成性能的影响. (a) 产物浓度; (b) 产物转化效率

Figure 3 (Color online) Effects of operating parameters on the dual-product performance of the ECO₂RR/SOR process. (a) Product concentrations; (b) product efficiencies

对体系中双产物浓度显著提高, 阴极HCOOH浓度和阳极PDS浓度分别升至17.7与22.2 mmol L⁻¹. 随着电流密度增大, 单位时间内通过电极的电子数增多, 为两极反应提供了更多能量, 促进了ECO₂RR与SOR的转化过程. 但是, 对应的双产物转化效率(图3(b))呈现出随电流密度增加而下降的趋势, 当电流密度100 mA cm⁻², FE_{HCOOH}与阳极PDS的电流效率(current efficiency, CE)均为最高, 分别达89.5%和91.4%; 而在最大电流密度300 mA cm⁻²时最低, 仅为72.1%和78.2%. 高电流密度下, 阴极产氢FE可达20.6%, 阳极侧溶解氧浓度增加至16.5 mg L⁻¹(图S1), 表明ECO₂RR/SOR体系中存在的竞争性析氢反应(HER)与析氧反应(OER)剧烈发生. 副产物O₂与H₂附着在电极表面, 减少反应活性面积并影响传质效率, 因而降低了HCOOH和PDS双产物的选择性, 不利于目标产物的生成^[32,33]. 另外, 进一步评估了ECO₂RR/SOR体系在典型的酸性pH范围内的产物生成特性. 随着初始pH升高, 体系中CO₂RR产生更高的甲酸积累. 强酸性环境中, H⁺浓度高, 加剧HER副反应的发生, 从而降低了ECO₂RR/SOR体系HCOOH选择性. 配对电催化过程阳极产PDS的浓度与CE在pH 2.0~5.0范围内基本稳定, 初始pH对PDS的生成影响较小, 表明ECO₂RR/SOR体系中阳极SOR产物性能在宽pH范围内具有稳定性. 因此, 运行参数可调控ECO₂RR/SOR体系的双产物浓度和转化效率, 可实现高性能同步生成

HCOOH与PDS.

在明确运行参数对ECO₂RR/SOR体系产物性能的影响后, 基于双产物的浓度变化和转化效率结果, 进一步构建了敏感性评价指标以识别关键因素, 并结合能量转化效率评估运行参数对能耗的影响. 图4(a)结果显示, 在三种运行参数中, 电流密度引起HCOOH与PDS浓度变化范围分别可达10.7和14.2 mmol L⁻¹, 明显高于K⁺浓度与pH变化下的产物波动区间, 表明单位时间的电子数对ECO₂RR/SOR体系整体转化性能具有主要调节作用. 产物转化效率响应结果(图4(b))与浓度响应一致, FE_{HCOOH}和CE_{PDS}受电流密度引起显著波动. 相比之下, K⁺浓度与pH变化主要影响ECO₂RR/SOR体系中阴极产物选择性, 其中pH对阳极SOR产PDS浓度与CE波动范围较小, 因此, ECO₂RR/SOR体系的性能调控可主要优化CO₂转化过程. 图4(c)进一步展示了不同运行参数下体系能量转化效率的变化. 随着K⁺浓度由0.2 mol L⁻¹提升至1.5 mol L⁻¹, ECO₂RR/SOR体系的ECE增加了19.7%. 当K⁺浓度提高, 配对电解过程得到的双产物浓度积累更多, 大量电能用于转化为化学能储存, 从而增强了ECE. 相比之下, 电流密度对能效影响更为显著, 在100 mA cm⁻²时, ECO₂RR/SOR体系的ECE最高达33.5%, 随着电流密度的增加, ECE反而降低至21%. 在高电流密度下, 阳极与阴极副反应加剧, 导致输入电能向目标产物HCOOH与PDS转化的效率

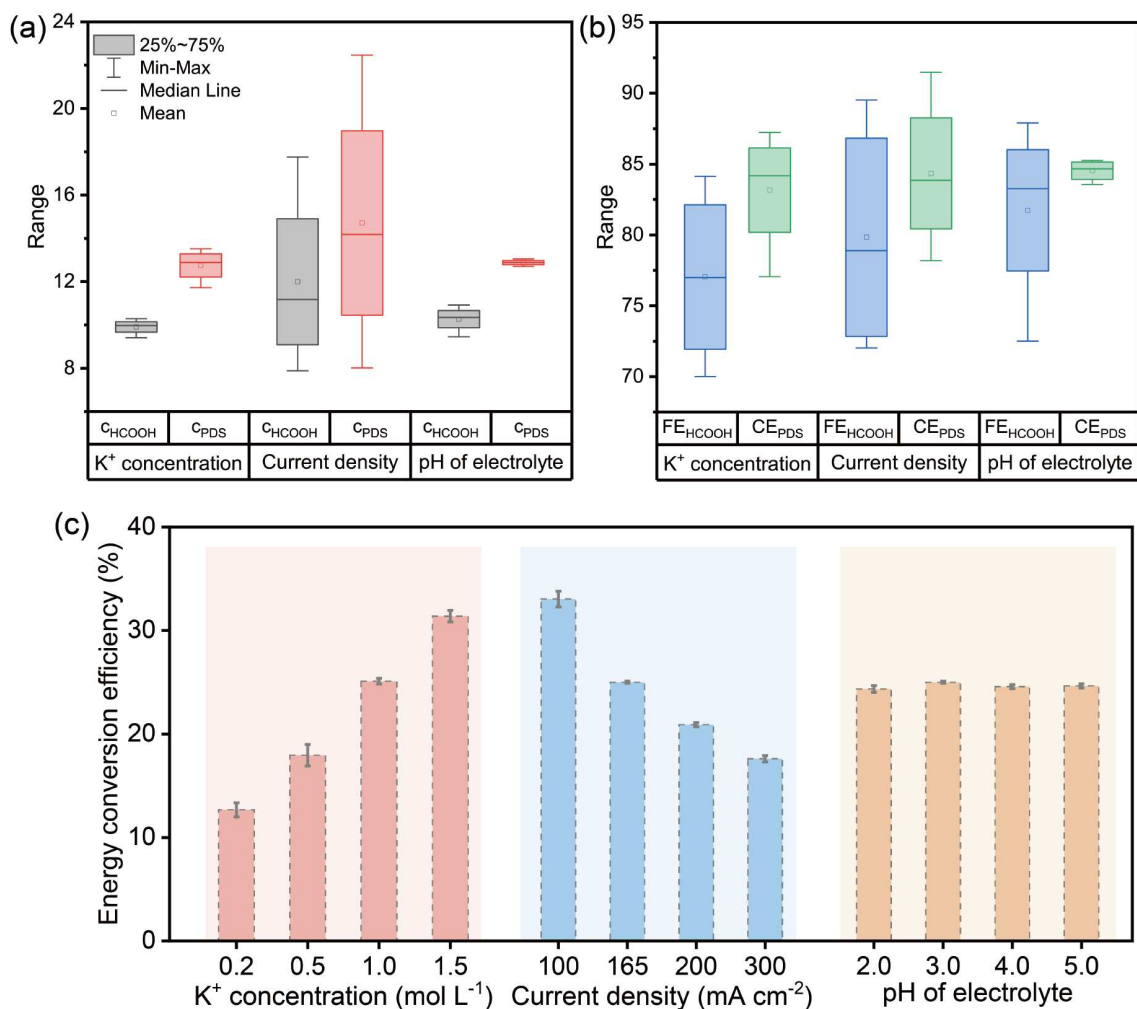


图4 (网络版彩色)不同运行参数下ECO₂RR/SOR体系的产物敏感性与系统能效分析。(a) 产物浓度响应;(b) 产物转化效率响应;(c) 能量转化效率

Figure 4 (Color online) Product sensitivity analysis and system efficiency of ECO₂RR/SOR with different operating parameters. (a) Response of product concentrations; (b) response of conversion efficiencies; (c) energy conversion efficiency

降低。不同初始pH条件下,体系ECE基本保持不变,酸性范围内输入能耗与产物生成之间形成动态平衡,体系整体能效稳定。综合分析表明,电流密度对ECO₂RR/SOR体系产物性能与能量转化效率影响最为显著,是该体系产物调控和能效优化的关键参数。

2.3 ECO₂RR/SOR体系同步产甲酸与过硫酸机理

为揭示ECO₂RR/SOR体系中阴极催化剂的结构演变及其对CO₂还原路径活性位点的影响,系统分析了Bi-Bi₂O₂CO₃@CNTs(Bi-BOC@CNTs)参与反应前后的结构特征,如图5所示。图5(a), (b)分别为反应后催化材料的SEM和TEM图像,对比反应前的结构(图S2)可以

发现,催化剂仍然呈现出典型的纳米片状形貌结构,具有较高的形貌稳定。同时,在其表面观测到明显且完整的晶格条纹(图5(c)),其间距为0.18和0.13 nm,分别对应于Bi₂O₂CO₃晶体的(024)晶面和金属Bi的(107)晶面^[21]。HAADF图像(图5(d))对应的EDS结果(图5(e)~(g))显示Bi、C、O元素均匀分布,表明Bi及Bi₂O₂CO₃稳定复合于CNTs基体。图5(h)展示了阴极催化剂在ECO₂RR/SOR体系反应前后的XRD衍射谱图,可以发现反应后催化剂的特征衍射峰归属于Bi₂O₂CO₃(PDF #41-1488)及Bi(PDF #44-1246),同时在26°、44°和50°处存在碳载体的典型衍射信号,均表明反应后催化剂的组成与起始一致。值得注意的是,Bi-BOC@CNTs在参与反应

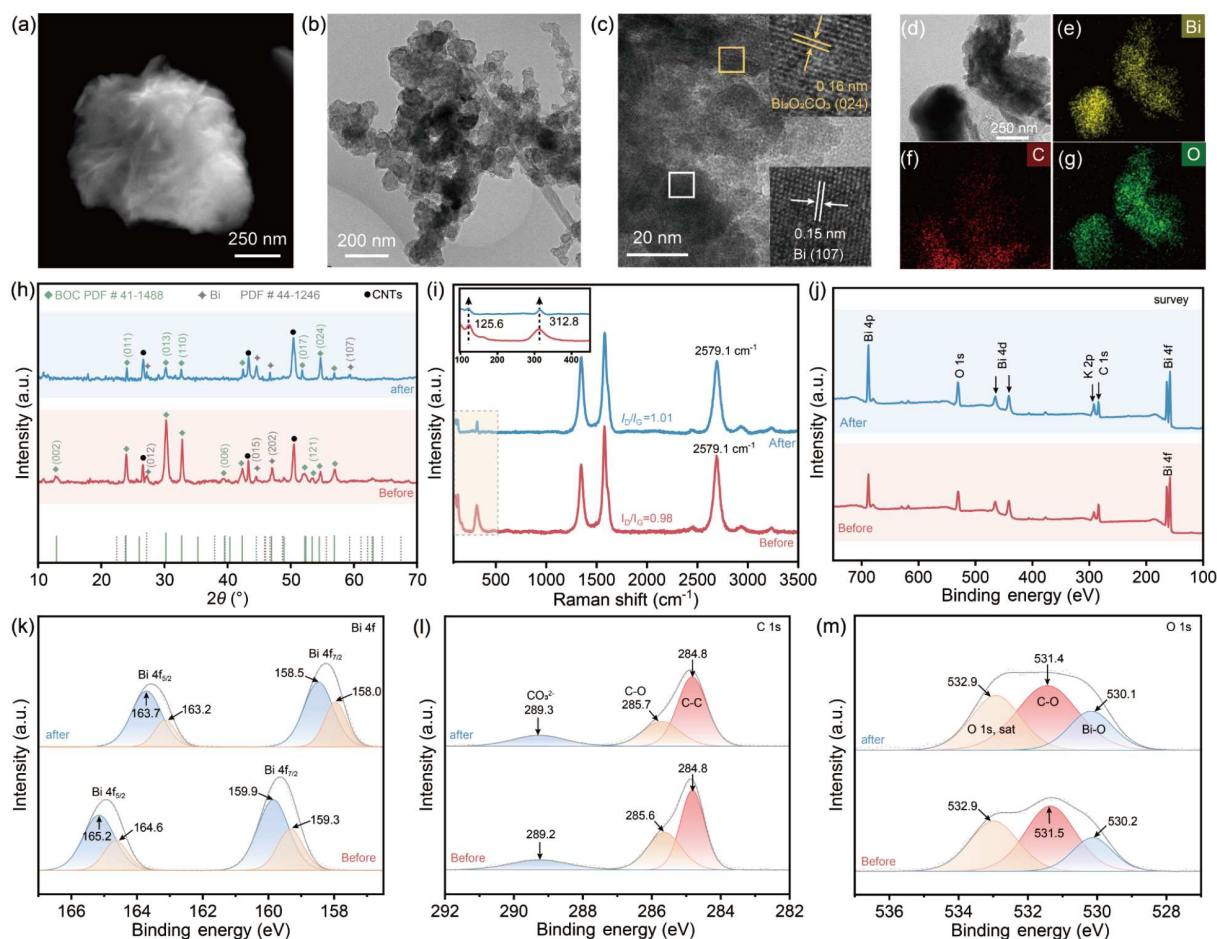


图 5 (网络版彩色) $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系中阴极 Bi 基催化剂的结构表征及反应前后变化。 (a) SEM 图; (b) TEM 图; (c) 高角环形暗场及晶格条纹图; 反应后样品形貌 (d) 及对应的 Bi (e)、C (f)、O (g) 元素分布图; (h) XRD 图谱; (i) 拉曼图谱; (j) XPS 全谱图; (k~m) Bi 4f (k)、C 1s (l) 及 O 1s (m) 精细谱

后, 其表面暴露了 Bi(107) 晶面, 推测在电还原过程中, 部分 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 转化为金属 Bi⁰ [34]。进一步的拉曼分析如图 5(i) 所示, 反应前后阴极催化剂的 I_D/I_G 由 0.98 增至 1.01, 表明反应后 CNTs 表面缺陷增加 [35], 与 XRD 中晶面暴露结果一致。此外, 位于 125.6 和 312.8 cm^{-1} 的特征峰归属于 Bi—O 和 Bi—O—C 键 [36], Bi-BOC@CNTs 在参与电化学过程后, 其表面特征峰强度略微下降但仍清晰可见, 表明 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 虽然发生部分转化, 但是阴极催化剂中存在 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 活性组分。图 5(j)~(m) 进一步展示了催化剂反应前后的 XPS 全谱与精细谱, 反应前后元素构成保持稳定。反应后 Bi 4f 精细谱 (图 5(k)) 在 158.5 和 163.7 eV 的特征峰对应 Bi^{3+} 的 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2}, 在 158.0 和 163.2 eV 的拟合峰对应于 Bi^0 的 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} [37], 反

应后结合能相较起始状态发生偏移, 同时 $\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$ 由 0.37 增加至 0.44, 与 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 中部分 Bi^{3+} 转化为 Bi^0 有关。C 1s 谱图 (图 5(l)) 中, 位于 284.8 eV 的峰归属于 C—C, 285 eV 附近的峰为 C—O, 而 289 eV 附近的峰则归属于 CO_3^{2-} 基团 [38], 在反应后依旧存在。图 5(m) 所示 O 1s 结果, 位于 530.1 及 531.2 eV 的特征峰对应 Bi—O 和 C—O [39], 反应前后峰位变化不大, 进一步说明复合材料的氧配位环境较为稳定。发生电化学过程时, 复合 Bi 基催化剂中部分 Bi^{3+} 转化为金属 Bi^0 , 同时 Bi-BOC@CNTs 可维持 Bi^0 与氧化态铋 ($\text{Bi}^{\delta+}$) 的催化界面 ($\text{Bi}^0\text{--Bi}^{\delta+}$), 为反应中间体提供稳定吸附位点 [40], 有利于 CO_2 还原产 HCOOH 路径, 可实现 $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系优异的产物性能。

为进一步阐明 $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系的协同反应机制, 深入分析了该过程的电化学特性. 图6(a)考察了在氮气和 CO_2 氛围下, ECO_2RR 分别配对阳极SOR与OER的电流响应. $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系中阴极催化剂上发生 CO_2 还原反应电流高于 N_2 条件下发生的HER电流, 说明 CO_2 还原路径具有高选择性. 此外, 不同阳极反应下, Bi基催化剂在相同电位下的电流密度相近, 表明阳极发生SOR的同时阴极可以实现高性能 CO_2RR . 进一步分析通电化学阻抗谱(图6(b))结果可知, CO_2 电还原的电荷转移电阻值不同阳极反应时表现相近, 表明配对阳极SOR体系能够有效维持阴极 CO_2RR 的电子传输效率. 为深入探究 $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系中 SO_4^{2-} 转化为PDS的氧化路径, 考察了不同阳极电压范围内的循环伏安(CV)曲线. 位于2.0 V附近的氧化峰对应于 SO_4^{2-} 的直接转化路径, SO_4^{2-} 在电极表面失去两个电子, 直接氧化生成PDS; 2.4 V左右的氧化峰则代表间接转化路径, 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)间接诱导 SO_4^{2-} 氧化为硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 进一步发生氧化反应得到PDS^[41]. 从图6(c)可得, 在低电压区间(0.15~2.15 V)时可得到一个氧化峰, 随着电压区间增加, 同时出现两个氧化峰. 且在宽电压区间内, 2.4 V附近的峰均具有更高的峰值电流, 表明新体系中

阳极 SO_4^{2-} 主要通过间接电子转移生成PDS. 利用原位红外进一步分析了配对体系电解时的反应中间体. 图6(d)中, 位于 1110 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 $\cdot\text{OCHO}$ 中O—C—O基团的振动^[42], 为 ECO_2RR 产 HCOOH 路径的关键中间体; 1591 cm^{-1} 的峰归属于CO产物中间体 $\cdot\text{COOH}$ ^[43], 其峰强度远低于关键中间体 $\cdot\text{OCHO}$, 表明配对体系产甲酸选择性高. 阳极发生SOR时, 1082 和 1143 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于产物中S—O与S=O键的伸缩振动^[44](图6(f)), 特征峰值随反应进行逐渐增强, 说明PDS在电解过程持续积累. 另外, 1595 cm^{-1} 附近的H—O—H弯曲和 3272 cm^{-1} 处显著OH伸缩峰, 表明反应过程中存在 $\text{H}_2\text{O}^{\cdot+}$ ^[45], 进一步阐明 SO_4^{2-} 发生了间接氧化路径得到PDS产物. 因此, $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系生成双产物的机理如图6(f)所示, 电解过程中, CO_2 在Bi-BOC@CNTs阴极的 $\text{Bi}^0\text{-Bi}^{\delta+}$ 催化界面活化生成 HCOOH , 电解质中的 SO_4^{2-} 则在BDD阳极上发生间接氧化生成PDS, 两侧反应协同进行, 实现了碳资源化和能源高效利用.

3 结论

本研究构建了Bi基催化剂驱动的 CO_2 电还原与

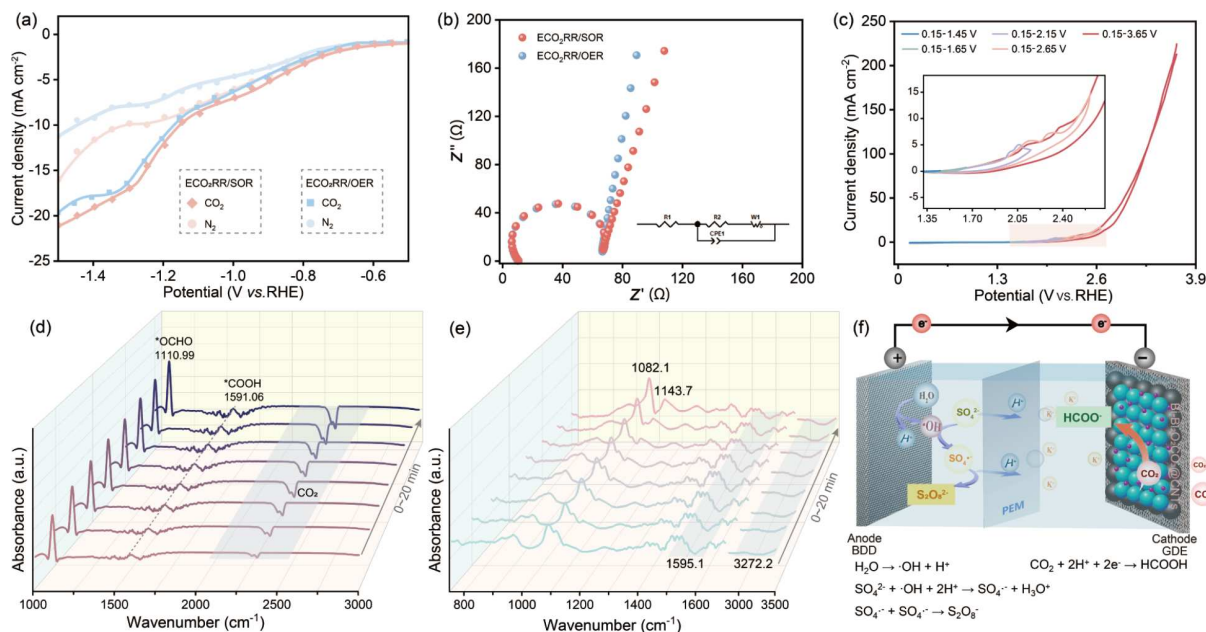


图 6 (网络版彩色) $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系的电化学行为及反应机理. (a) N_2/CO_2 氛围下 $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系与传统体系的阴极线性扫描曲线; (b) 两种体系的电化学阻抗; (c) $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ 体系在不同阳极电压范围下的循环伏安曲线; ECO_2RR (d)和SOR(e)的原位红外谱图; (f) 机理示意图

Figure 6 (Color online) Electrochemical behavior of the $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ process. (a) Cathodic linear scan curves (LSV) of the $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ conventional process under N_2/CO_2 atmosphere. (b) Electrochemical impedance spectra (EIS) of the two processes. (c) Cyclic voltammetry (CV) curves of $\text{ECO}_2\text{RR/SOR}$ system at different anodic voltage ranges. In situ FTIR spectra of ECO_2RR (d) and SOR (e). (f) Schematic diagram of the mechanism

SO₄²⁻氧化(ECO₂RR/SOR)配对电解体系. 结果表明, 该体系在常见含钾离子的酸性电解质中可稳定运行24 h, 实现双产物HCOOH和PDS的同步生成, 其法拉第效率和电流效率分别可达76.2%和83.5%. 通过调控钾离子浓度、电流密度与电解液pH, 可提升HCOOH与PDS浓度至17.8与22.2 mmol L⁻¹, 能量效率最高可达33.5%, 其中

电流密度是影响ECO₂RR/SOR体系产物性能与能效的关键因素. 多重结构表征与电化学分析表明, 阴极催化剂Bi-BOC@CNTs可稳定维持Bi⁰-Bi^{δ+}界面, 强化CO₂电还原产甲酸路径; 阳极则主要通过SO₄²⁻的间接电子转移路径生成PDS. 该配对体系实现了CO₂资源化同步高附加值产品高效合成, 展现出良好的工业应用前景.

参考文献

- Fang W, Wang M, Chen J, et al. Research progress on electrocatalytic carbon dioxide reduction to formic acid (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, doi: 10.1360/CSB-2025-0334 [房文生, 王铭智, 陈纪文, 等. 基于电催化二氧化碳还原到甲酸的研究进展. 科学通报, 2025, doi: 10.1360/CSB-2025-0334]
- Langie K M G, Tak K, Kim C, et al. Toward economical application of carbon capture and utilization technology with near-zero carbon emission. *Nat Commun*, 2022, 13: 7482
- Yang P, Peng S, Wang J, et al. Carbon capture, utilization and storage (CCUS) technology development status and application prospects (in Chinese). *China Environ Sci*, 2024, 44: 404–416 [阳平坚, 彭栓, 王静, 等. 碳捕集、利用和封存(CCUS)技术发展现状及应用展望. 中国环境科学, 2024, 44: 404–416]
- Hanif A, Pirzada B M, Farooq R, et al. Review—CO₂ attenuation: electrochemical methods and perspectives. *J Electrochem Soc*, 2021, 168: 056515
- Zeng Y C, Law Z X, Tsai D H. Combined methane cracking for H₂ production with CO₂ utilization for catalyst regeneration using dual functional nanostructured particles. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 12200–12215
- Chatterjee S, Dutta I, Lum Y, et al. Enabling storage and utilization of low-carbon electricity: power to formic acid. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 1194–1246
- Li M, Wang S, Dong M, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to formic acid (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, 70: 17–26 [李梦威, 王森, 董梅, 等. 二氧化碳加氢制甲酸的研究进展. 科学通报, 2025, 70: 17–26]
- Li L, Liu Z, Yu X, et al. Achieving high single-Pass carbon conversion efficiencies in durable CO₂ electroreduction in strong acids via electrode structure engineering. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202300226
- Ozden A, García de Arquer F P, Huang J E, et al. Carbon-efficient carbon dioxide electrolyzers. *Nat Sustain*, 2022, 5: 563–573
- Chen C, Li Y, Yang P. Address the “alkalinity problem” in CO₂ electrolysis with catalyst design and translation. *Joule*, 2021, 5: 737–742
- Deng Y, Zhao J, Wang S, et al. *Operando* spectroscopic analysis of axial oxygen-coordinated single-sn-atom sites for electrochemical CO₂ reduction. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 7242–7251
- Liu X, Wang Y, Dai Z, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide to produce formic acid coupled with oxidative conversion of biomass. *J Energy Chem*, 2024, 92: 705–729
- Zeng M, Fang W, Cen Y, et al. Reaction environment regulation for electrocatalytic CO₂ reduction in acids. *Angew Chem Int Edit*, 2024, 63: e202404574
- Li Y, Lu T B. Coupling electrochemical CO₂ reduction with value-added anodic oxidation reactions: progress and challenges. *Mater Chem Front*, 2024, 8: 341–353
- Li J, Kang Y, Ding S, et al. Progress in the electrocatalytic oxidation of methane to methanol (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2025, doi: 10.1360/TB-2025-0018 [李佳倪, 亢宇, 丁晟哲, 等. 电催化甲烷氧化制甲醇的研究进展. 科学通报, 2025, doi: 10.1360/TB-2025-0018]
- Chen L, Shi J. Co-electrolysis toward value-added chemicals. *Sci China Mater*, 2022, 65: 1–9
- Zhang F, Sun Z, Cui J. Research on the mechanism and reaction conditions of electrochemical preparation of persulfate in a split-cell reactor using BDD anode. *RSC Adv*, 2020, 10: 33928–33936
- Kim J, Lee C, Yoon J. Electrochemical peroxodisulfate (PDS) generation on a self-doped TiO₂ nanotube array electrode. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 11465–11471
- Liu Y, Xu Q, Song Z, et al. Degradation emerging contaminants and mitigation membrane fouling by electrochemical activation of persulfate (in Chinese). *China Environ Sci*, 2023, 43: 5757–5764 [刘寅, 许岐斌, 宋子恒, 等. CP/PVDF膜电活化PS降解新污染物及缓解膜污染. 中国环境科学, 2023, 43: 5757–5764]
- Wang X, Xi S, Huang P, et al. Pivotal role of reversible NiO₆ geometric conversion in oxygen evolution. *Nature*, 2022, 611: 702–708
- Wu S, Yin X, Liu Z, et al. Electrolyte flow-driven coupling of oxygen evolution reaction and CO₂ electroreduction for promoting selective HCOOH production under acidic conditions. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 7062–7073
- Moreno D. Theoretical performance optimization of enzymatic electrochemical CO₂ reduction to formate: voltage, concentration, temperature, pressure, and flow rate. *J CO₂ Utilization*, 2024, 83: 102805

- 23 Li J, Chen G, Zhu Y, et al. Efficient electrocatalytic CO₂ reduction on a three-phase interface. *Nat Catal*, 2018, 1: 592–600
- 24 Kas R, Hummadi K K, Kortlever R, et al. Three-dimensional porous hollow fibre copper electrodes for efficient and high-rate electrochemical carbon dioxide reduction. *Nat Commun*, 2016, 7: 10748
- 25 Deadman B J, Hellgardt K, (Mimi) Hii K K. A colorimetric method for rapid and selective quantification of peroxodisulfate, peroxomonosulfate and hydrogen peroxide. *React Chem Eng*, 2017, 2: 462–466
- 26 Chen Z, Pignatello J J. Analytical methods for selectively determining hydrogen peroxide, peroxymonosulfate and peroxydisulfate in their binary mixtures. *Water Res*, 2024, 253: 121256
- 27 Ma X, Wang Q, Zhang X, et al. Highly reversible zinc anode enabled by a trace-amount additive with pH buffering capability. *Energy Environ Sci*, 2025, 18: 982–990
- 28 Ye H, Favero S, Tyrrell H, et al. Progress and challenges in electrochemical glycerol oxidation: the importance of benchmark methods and protocols. *ChemCatChem*, 2025, 17: e00152
- 29 Li T, Harrington D A. An overview of glycerol electrooxidation mechanisms on Pt, Pd and Au. *ChemSusChem*, 2021, 14: 1472–1495
- 30 Gu J, Liu S, Ni W, et al. Modulating electric field distribution by alkali cations for CO₂ electroreduction in strongly acidic medium. *Nat Catal*, 2022, 5: 268–276
- 31 Hao S, Elgazzar A, Ravi N, et al. Improving the operational stability of electrochemical CO₂ reduction reaction via salt precipitation understanding and management. *Nat Energy*, 2025, 10: 266–277
- 32 Purnami P, Willy Satrio N, Sofi'i Y K, et al. The impact of mechanical vibration at cathode on hydrogen yields in water electrolysis. *J Power Sources*, 2024, 615: 235075
- 33 Yao R, Sun K, Zhang K, et al. Stable hydrogen evolution reaction at high current densities via designing the Ni single atoms and Ru nanoparticles linked by carbon bridges. *Nat Commun*, 2024, 15: 2218
- 34 Liang X D, Zheng Q Z, Wei N, et al. *In-situ* constructing Bi@Bi₂O₂CO₃ nanosheet catalyst for ampere-level CO₂ electroreduction to formate. *Nano Energy*, 2023, 114: 108638
- 35 Li J, Chen K, Lin L, et al. Product selection toward high-value hydrogen and bamboo-shaped carbon nanotubes from plastic waste by catalytic microwave processing. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 14675–14686
- 36 Liu K, Lin P, Li J, et al. Synergistic acceleration of CO₂ electroreduction kinetics by oxygen vacancy and heterogeneous interface for efficient HCOOH production. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2424357
- 37 Yang B, Lv K, Li Q, et al. Photosensitization of Bi₂O₂CO₃ nanoplates with amorphous Bi₂S₃ to improve the visible photoreactivity towards NO oxidation. *Appl Surf Sci*, 2019, 495: 143561
- 38 Wang H, Zhu J, Ren X, et al. Heterogeneous cobalt phthalocyanine/sulfur-modified hollow carbon sphere for boosting CO₂ electroreduction and Zn–CO₂ batteries. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2312552
- 39 Lim T, Seo J. Face-dependent reconstruction of Bi-oxyiodides toward selective growth of (BiO)₂CO₃ edge side to maximize CO₂ conversion efficiency. *ChemSuschem*, 2023, 16: e202300869
- 40 Li Z, Yang Y, Ding H, et al. *In situ* investigations on Bi-based electrocatalyst construction and reaction dynamic monitoring toward efficient CO₂ reduction. *Chem Catal*, 2023, 3: 100767
- 41 Irkham, Watanabe T, Fiorani A, et al. Co-reactant-on-demand ECL: electrogenerated chemiluminescence by the *in situ* production of S₂O₈²⁻ at boron-doped diamond electrodes. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 15636–15641
- 42 Wu W, Tong Y, Ye Y, et al. *In-situ* electrochemical transformation of F-modified metallic bismuth for highly-efficient CO₂ electroreduction and Zn–CO₂ battery. *Chem Eng J*, 2024, 494: 153105
- 43 Zou Y, Huang Y, Si D, et al. Porous metal–organic framework liquids for enhanced CO₂ adsorption and catalytic conversion. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 20915–20920
- 44 Mo F, Song C, Zhou Q, et al. The optimized Fenton-like activity of Fe single-atom sites by Fe atomic clusters–mediated electronic configuration modulation. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2300281120
- 45 Brünig F N, Rammler M, Adams E M, et al. Spectral signatures of excess-proton waiting and transfer-path dynamics in aqueous hydrochloric acid solutions. *Nat Commun*, 2022, 13: 4210

补充材料

图S1 不同电流密度下阴极产氢法拉第效率和阳极溶解氧浓度变化

图S2 催化剂反应前形貌结构

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “酸性CO₂电还原配对硫酸盐氧化同步生成甲酸与过硫酸盐”

Electrochemical CO₂ reduction coupled with sulfate oxidation for synchronous generation of HCOOH and peroxydisulfate under acidic conditions

Shanshan Wu^{1,2}, Qiuyu Yan² & Daijun Zhang^{1,2*}¹ State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, Chongqing University, Chongqing 400044, China² College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China

* Corresponding author, E-mail: dzhang@cqu.edu.cn

Overconsumption of fossil fuels and their associated CO₂ emissions have raised concerns about global energy crises and climate change. The electrochemical CO₂ reduction reaction (ECO₂RR), powered by renewable electricity, offers a promising approach to achieve carbon neutrality by converting CO₂ into chemicals and fuels. Among the possible products, formic acid (HCOOH) is valued as an important chemical intermediate and a safe hydrogen carrier for energy storage. However, conventional ECO₂RR systems are typically paired with the oxygen evolution reaction (OER) at the anode, which exhibits slow kinetics and generates low-value-added products. These limitations reduce the energy efficiency of carbon resource utilization. To enhance ECO₂RR performance, researchers have explored value-added anodic processes, such as the sulfate oxidation reaction (SOR), which selectively oxidizes sulfate ions (SO₄²⁻) to peroxydisulfate (PDS). PDS is a strong oxidant widely employed in water treatment, organic synthesis, and pollutant degradation, making the SOR a promising alternative to the traditional OER. Nevertheless, a paired system combining sulfate oxidation and CO₂ electroreduction has not been reported.

In this study, we propose an electrolysis process that couples cathodic ECO₂RR with anodic SOR (ECO₂RR/SOR), enabling the simultaneous production of HCOOH and PDS under acidic conditions. This dual-product strategy improves the efficiency of resource conversion and energy utilization. In the ECO₂RR/SOR process, CO₂ is reduced at the cathode using a composite catalyst composed of bismuth (Bi), Bi₂O₂CO₃, and carbon nanotubes (Bi-Bi₂O₂CO₃@CNTs; hereafter referred to as Bi-BOC@CNTs), while SO₄²⁻ oxidation to PDS is activated at the anode using a boron-doped diamond (BDD). The ECO₂RR/SOR system exhibited excellent performance under acidic conditions, achieving high stability and product conversion efficiency. After 24 h of operation, the Faradaic efficiency (FE) exceeded 76% for HCOOH, and the current efficiency (CE) for PDS formation at the anode reached 83%. Under optimized conditions (potassium ion concentration = 1.0 mol L⁻¹, pH 3, and current density = 165 mA cm⁻²), the product concentrations reached 17.8 and 22.2 mmol L⁻¹ for HCOOH and PDS, respectively, with a corresponding FE for HCOOH of 89.5% and CE for PDS of 91.4%. The overall energy conversion efficiency was 33.5%. PDS concentration and CE at the anode remained stable within a pH range of 2.0–5.0, indicating minimal influence of the initial pH on PDS generation. Sensitivity analysis revealed that current density has the most notable influence on product yields and energy efficiency compared with pH and potassium ion concentration. Characterization of the Bi-BOC@CNTs catalyst revealed partial reduction of Bi³⁺ to Bi⁰, maintaining the interface between metallic bismuth (Bi⁰) and partially oxidized bismuth species (Bi^{δ+}, hereafter referred to as the Bi⁰-Bi^{δ+} interface) during ECO₂RR/SOR electrolysis. This interface promoted formation of the *OCHO intermediate, facilitating selective HCOOH production. *In situ* Fourier transform infrared spectroscopy of the anode indicated that SO₄²⁻ is mainly converted to PDS via an indirect pathway mediated by hydroxyl radicals. Therefore, CO₂ is activated at the Bi⁰-Bi^{δ+} interface of the cathode to generate HCOOH, while SO₄²⁻ is indirectly oxidized at the BDD anode to produce PDS.

In summary, this study demonstrates a novel carbon utilization strategy by coupling CO₂ electroreduction with a value-added anodic reaction. The integrated ECO₂RR/SOR process enables the simultaneous production of HCOOH and PDS under acidic conditions, further improving energy efficiency. Moreover, it offers a viable framework for high-performance carbon conversion systems with strong potential for sustainable electrochemical technologies.

CO₂ electroreduction, acidic electrolyte, formic acid, sulfate oxidation, peroxydisulfatedoi: [10.1360/CSB-2025-5324](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5324)