中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 6 期: 1955 ~ 1963
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文 中国科学院化学研究所70周年所庆专刊

安培级电流密度下电催化CO_2还原及CO_2/5-羟甲基糠醛共转化

张仁杰[1,2], 张建玲[1,2*], 宋意[1,2], 卫振环[1,2]

1. 北京分子科学国家实验室, 中国科学院胶体界面与热力学重点实验室, 中国科学院分子科学卓越研究/教育中心, 碳中和化学研究中心, 中国科学院化学研究所, 北京 100190
2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049
*通讯作者, E-mail: zhangjl@iccas.ac.cn

收稿日期: 2026-02-02; 接受日期: 2026-04-08; 网络版发表日期: 2026-05-14
国家重点研发计划重点专项(2023YFA1507903)、国家自然科学基金(22121002, 22238011)和中国科学院化学研究所碳中和化学中心项目(CCNC-202404)资助

摘要 电化学二氧化碳(CO_2)还原反应通常伴随动力学缓慢的阳极析氧反应, 不仅导致阳极产物附加值低, 还大幅提升了整体反应的能耗与成本. 为提升CO_2还原反应的经济可行性, 实现两个电化学半反应的双端增值化学品联产成为关键方向. 然而, 要在阴阳两极半电池中同时实现高转化效率与高产物选择性, 仍是该领域的一大挑战. 本工作通过原位电化学法构筑了超薄氮掺杂铋纳米片(N-BiNS)催化剂(厚度2.41 nm), 能够实现安培级电流密度下CO_2高选择性电还原为甲酸; 进一步以氮掺杂铋纳米片为阴极、镍铁层状双氢氧化物修饰的自支撑泡沫镍为阳极, 构建了阴极CO_2还原反应与阳极5-羟甲基糠醛氧化反应耦合的电化学体系. 该体系在0.7 A cm^{-2}的工业级电流密度下, 可实现甲酸法拉第效率达98.1%、2,5-呋喃二甲酸法拉第效率达91.0%. 该电化学耦合体系展现出优异的反应活性与产物选择性, 为工业级电流密度下CO_2与生物质平台分子的高效协同转化提供了新体系与技术路径.

关键词 CO_2还原反应, 5-羟甲基糠醛氧化反应, 电化学耦合系统, 氮掺杂铋纳米片

1 引言

电催化二氧化碳还原反应(CO_2 reduction reaction, CO_2RR)可将CO_2转化为高附加值化学品, 是解决能源短缺与环境危机的一种极具吸引力的可持续策略[1~4]. 在商业规模化应用中实现可行的CO_2RR, 核心关键在于提升反应效率、降低电解池电压, 进而改善整个过程的经济性. 迄今为止, 科研工作者已从催化剂设计、电解液调控及电解装置工程化优化等多个维度开展深入研究, 致力于提升CO_2的转化效率与产物选择性[5~9]. 除催化剂与电解液的创新开发外, 提高CO_2RR电解装置的运行效率也是该领域的核心研究方向, 这一问题直接决定反应的原子经济性与实际工业化应用前景. 然而, 阳极反应目前已成为制约CO_2RR电解装置性能提升的关键瓶颈: 析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)动力学迟缓, 导致大部分输入电能在此过

引用格式: Zhang R, Zhang J, Song Y, Wei Z. Electrocatalytic CO_2 reduction and CO_2/5-hydroxymethylfurfural co-conversion under ampere-level current densities. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 1955–1963, doi: 10.1360/SSC-2026-0030

© 2026 《中国科学》杂志社

程中损耗, 且仅生成附加值极低的氧气(O_2), 使得整个电解体系的运行成本居高不下、经济性不佳. 因此, 降低能源消耗成本是推动CO_2RR实现工业化可行应用的必要前提[10]. 设计替代传统OER的阳极反应路径, 不仅可显著降低CO_2RR电解装置的槽电压、提升能源利用效率, 还能同步联产高附加值化学品, 为CO_2RR的规模化应用提供了全新突破口.

在开发高效CO_2RR电解装置的背景下, 探索可替代OER的阳极反应路径极具研究价值与应用潜力. 然而, 实现两个半电池的同步高效运行仍面临巨大挑战: 这要求阴阳两极需同时配备高效的催化剂与适配的电解质体系, 且两电极的工作电位需精准匹配并满足最优反应条件. 目前, 已有部分相关研究取得成功, 这类工作均采用了动力学优势显著的阳极反应物, 如甘油、葡萄糖、甲醇、尿素及氯等[11~17]. 当使用甘油作为阳极反应物时, 电池电压显著降低, 电能消耗可减少53%[16]; 而当阳极甲醇氧化与CO_2RR耦合时, 在10 mA cm^{-2}的电流密度下, 用于生产甲酸(HCOOH)的电池电压可低至0.93 V[17]. 因此, 同步优化阴极CO_2RR与阳极氧化反应, 对于提升CO_2RR过程的经济可行性至关重要. 尽管如此, 该策略的实际应用仍受到双重限制: 一是具有动力学优势的可用阳极反应物较为稀缺, 二是对阴阳两极两个半反应之间的复杂协同作用机制认识尚不充分.

5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种基础生物质衍生平台分子, 可从丰富的纤维素中获取[18]. HMF因其可转化为塑料、药物、精细化学品和液体燃料等许多基本构建单元而备受关注. 尤其是, 通过5-羟甲基糠醛氧化反应(5-HMF oxidation reaction, HMFOR)可选择性转化生成高附加值产物如2,5-二甲酰基呋喃(DFF)、2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、马来酸(MA)、富马酸(FA)等, 是极具应用潜力与研究价值的阳极替代反应策略[19~21]. 除传统高温、高压热催化外, 电催化也是实现HMF及其衍生物增值的有效途径之一[21]. 目前, 在众多的催化剂中, 镍基材料可在碱性体系中高效且高选择性地将HMF电催化转化为FDCA[22~26]. 例如, 较为常见镍铁基层状双氢氧化物(NiFe-LDH)催化剂, 在HMF氧化方面表现优异, FDCA的法拉第效率(FE_{FDCA})接近100%[23]. 基于Ni基催化剂优异的性能, 目前已有部分文献报道将HMFOR作为阳极OER的替代反应, 用于与CO_2RR共转换[27~29]. Lu团队[27]在CO_2RR-HMFOR耦合体系中实现FE_{FDCA}和HCOOH的FE (FE_{HCOOH})分别超过80%和85%, 但电流密度低于0.1 mA cm^{-2}. 如何在工业级电流密度下实现其高效、稳定转化, 是具有挑战性的研究课题.

本工作通过原位电化学法合成了超薄氮掺杂铋纳米片(N-BiNS)催化剂(厚度2.41 nm), 可在安培级电流密度下将CO_2高选择性电还原为甲酸. 采用N-BiNS和泡沫镍负载NiFe-LDH (NiFe-LDH/NF)分别作为阴极和阳极催化剂, 用于工业电流密度下CO_2RR及CO_2/5-HMF共转化的CO_2RR-HMFOR电化学耦合系统. 其中, 阴极N-BiNS催化剂在流动池中电流密度范围为0.3~0.9 A cm^{-2}时, FE_{HCOOH}保持在90%以上; 阳极NiFe-LDH/NF可将FE_{FDCA}维持在85%以上. 重要的是, 在0.7 A cm^{-2}的工业电流下, 成功实现阴极FE_{HCOOH}为98.1%, 阳极FEF_{DCA}高达91.0%. 该电化学耦合系统可在高电流密度下高选择性共生成HCOOH和FDCA, 具有潜在的工业应用前景.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

五水合硝酸铋($Bi(NO_3)_3·5H_2O$, 99%)、碳酸钠(Na_2CO_3, 99.8%)、氢氧化钠(NaOH, >96%)、氢氧化钾(KOH, 95%)、重水(D_2O, 99.9%)和二甲基亚砜(DMSO, 99%)由北京伊诺凯科技有限公司提供(产自中国). 浓硫酸(H_2SO_4, 95%~98%)、乙醇(C_2H_5OH)和丙酮由天津康德科技有限公司供应(中国). Nafion D-520分散液(在水和正丙醇中的质量分数为5 wt%, 交换容量≥0.92 g^{-1}, 产自美国); 聚四氟乙烯疏水化碳纤维纸(YSL-30T, 产自中国)、质子交换膜(Nafion N-117, 厚度0.180 mm, 交换容量≥0.90 g^{-1}, 产自美国)以及阴离子交换膜(Fumasep FAB-PK-130, 130 μm, 产自美国)均来自苏州信诺科技有限公司. 二氧化碳(CO_2, 99.999%)和氩气(Ar, 99.999%)由北京分析仪器有限公司提供(产自中国).

利用配备有能量色散X射线光谱仪(EDS)的透射电子显微镜(TEM, JEOL-F200, 日本)、扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-8020, 日本)获取了电极的微观结构和相组成. 在Rigaku D/max-2500射线衍射仪(荷兰)上对电极中的晶体结构进行X射线衍射(XRD)分析, 该仪器使用Cu-Kα辐射(波长为0.15406 nm), 扫描速度为

10° min^{-1}. 使用Thermo Scientific ESCALab 250Xi (美国)进行X射线光电子能谱(XPS)研究, 采用200 W Al-Kα辐射. 分析室的基压约为3×10^{-10} mbar, 所有样品直接切成0.2 cm × 0.2 cm的尺寸, 并固定在金属棒上进行XPS测量. 采用Micromeritics ASAP 2420 (美国)在298 K下进行CO_2吸附等温线测试.

2.2 N-BiNS的制备

首先合成了前驱体碱式硝酸铋$Bi_2O_2(OH)(NO_3)$ (BON). 将3 mmol $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$溶解在40 mL去离子水和10 mL乙醇中, 搅拌15 min以形成乳白色溶液. 然后使用100 mmol L^{-1} NaOH水溶液将pH值调整至4, 持续搅拌10 min. 将混合物转移到聚四氟乙烯衬里的不锈钢容器(100 mL)中, 180℃下在高压釜中加热12 h. 所得到的白色产物通过离心分离, 随后用水和乙醇洗涤6次, 然后在真空条件下60℃干燥12 h.

随后, 将10 mg BON粉末和40 μL Nafion分散到3 mL甲醇中, 形成均匀的催化剂墨水. 然后, 将300 μL的墨水均匀涂覆在气体扩散电极(GDE)上, 将其用作工作电极, 催化剂的负载量为1 mg cm^{-2}. 后将BON样品通过电化学方法处理以获得N-BiNS催化剂. 使用一种具有三电极系统的流动池, 其工作环境为饱和CO_2的1 mol L^{-1} KOH溶液, 包括工作电极(BON)、对电极(铂片, Pt)和参比电极(银/氯化银电极、Ag/AgCl). 为了制备工作电极, 在0.5 A cm^{-2}下进行电解10 min, 以获得N-BiNS催化剂.

2.3 铋纳米片(BiNS)的制备

为了对比, 采用如上相同的两步法合成了未掺杂氮原子的BiNS催化剂, 唯一的区别是将前驱体替换为$Bi_2O_2CO_3$[30]. 首先, 将600 mg碳酸钠和1 g $Bi(NO_3)_3\cdot5H_2O$溶解在40 mL去离子水中, 剧烈搅拌30 min. 随后, 将制备好的前驱体混合物倒入50 mL的聚四氟乙烯管式高压釜中, 在160℃下加热24 h, 然后自然冷却至室温. 通过离心获得$Bi_2O_2CO_3$催化剂, 随后用去离子水和乙醇多次清洗, 并在60℃的真空条件下干燥过夜. 采用如上相同的电化学还原过程制备出了BiNS催化剂.

2.4 NiFe-LDH/NF的制备

首先, 将NF用盐酸稀释以去除表面的氧化物, 然后通过超声处理依次用乙醇和去离子水进行清洗, 处理时间为15 min. 随后, 采用电沉积法在三电极电池中制备NiFe-LDH/NF电极. 将NF (1 cm × 2 cm)、Pt片和Ag/AgCl电极分别用作工作电极、对电极和参比电极. 电解液为含有3 mmol L^{-1} $Ni(NO_3)_2\cdot6H_2O$和3 mmol L^{-1} $Fe(NO_3)_3\cdot9H_2O$的40 mL水溶液. 完全浸入电解质中的NF在−1.0 V *vs*. Ag/AgCl的恒定电位下进行电沉积, 电沉积时间设定为800 s. 最后, 将NF从电解池中取出, 在60℃的烘箱中干燥5 h.

2.5 实验方法

所有的CO_2RR测量均在带有三电极系统的流动池中进行, 并通过CHI 660E电化学工作站进行测试. 该三电极系统包括一个对电极(Pt)、不同的工作电极(N-BiNS和BiNS)以及一个参比电极(Ag/AgCl电极). 在实验中, 采用阴离子交换膜(Fumasep FAB-PK-130)来分离阴极和阳极部分. 在25℃下, 1 mol L^{-1} KOH水溶液(30 mL)作为阴极和阳极电解液进行CO_2RR. 1 mol L^{-1} KOH水溶液通过蠕动泵在恒定流速(5 mL min^{-1})下循环通过电解质室. 通过质量流量控制器以恒定流速(40 sccm)向气体室供应CO_2或Ar. 在不同的恒电流下, 通过恒电流法进行测试, 持续1000 s, 不进行欧姆校正. 所有测量得到的电位均通过式(1)与可逆氢电极(RHE)进行了校准:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.197\ V + 0.059\ pH \quad (1)$$

在CO_2饱和的1 mol L^{-1} KOH中, 以50 mV s^{-1}的扫描速率, 在0~−1.8 V (*vs*. RHE)的电位范围内, 对线性扫描伏安曲线(LSV)进行了评估.

电催化CO_2和5-HMF共转化的测试在带有三电极系统的流动池中进行, 并通过CHI 660E电化学工作站进行测试. 该三电极系统包括一个对电极(NiFe-LDH/NF)、工作电极(N-BiNS)以及一个参比电极(Ag/AgCl电极). 在实验中, 采用阴离子交换膜来分离阴极和阳极部分. 在25℃下, 1 mol L^{-1} KOH水溶液(30 mL)和含100 mmol HMF的1 mol L^{-1} KOH水溶液(30 mL)分别作为阴极和阳极电解液进行CO_2RR. 电解液通过蠕动泵在恒定流速(5 mL min^{-1})下循环通过电解质室. 通过质量流量控制器以恒定流速(40 sccm)向气体室供应CO_2. 在不同的恒电流下, 通过恒电流法进行测试, 持续500 s, 不进行欧姆校正.

3 结果与讨论

3.1 N-BiNS催化剂的表征结果

扫描电子显微镜(SEM)图像显示, N-BiNS催化剂呈现由纳米片组成的纳米花结构(图1a). 透射电子显微镜(TEM)图像也表明N-BiNS催化剂呈现纳米片结构(图1b). 为了进一步确定纳米片的厚度, 采用原子力显微镜(AFM)对N-BiNS催化剂进行表征. 由图1c可以看出, 纳米片的厚度约为2.41 nm. 在高分辨率TEM (HRTEM)图像中可以观察到对应于Bi(012)晶面的间距为0.332 nm的晶格条纹(图1d, e). 值得注意的是, 相对于纯Bi(012)的晶格条纹(0.328 nm), N-BiNS催化剂发生略微的晶格扩张, 这可能是由于N掺杂引起. X射线能谱分析(EDS)图谱显示, Bi (红色)和N (绿色)元素在N-BiNS催化剂表面分布均匀(图1f). 进一步通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定了不同样品中N元素的含量. N-BiNS催化剂中N元素的含量为1.1 wt%. 这一结果表明, 在电化学重构过程中, 氮元素掺杂入BiNS催化剂中.

由N-BiNS催化剂的X射线衍射(XRD)图谱可以看出(图1g), 26.4°和54.5°处的两个强衍射峰对应于石墨的(002)和(004)晶面(JCPDS PDF 41-1487), 它们源自GDE基底. 除了GDE基底的衍射峰外, 其余衍射峰归属于菱形金属铋的(012)、(104)、(110)和(003)晶面(JCPDS PDF 44-1246), 这表明BON前驱体已通过原位电化学重构成功转化为金属铋[31]. 经过对比分析, 发现N-BiNS催化剂的衍射峰相较于纯金属铋向低角度略有偏移(约0.4°, 图S1, 网络版补充材料), 这可能是由于氮原子的掺入所致. 氮原子的半径(0.075 nm)小于菱方体铋的层间距(0.394 nm), 这使得在电化学重构过程中氮原子能够进入到金属铋的内部, 从而导致层间距略有增大, 最终形成N-BiNS催化剂. 这一结果与HRTEM观察到的结果一致(图1d, e).

为了进一步了解N-BiNS催化剂的表面成分和表面价态, 采用X射线光电子能谱(XPS)进行分析. 如图1h所示, 位于399.5 eV处的N峰可归因于N 1s, 这是N-BiNS催化剂中N的特征峰. 这一结果进一步证实了N-BiNS催化剂中存在少量N元素. 在高分辨率的Bi 4f光谱中(图1i), 位于158.5和163.8 eV处的Bi峰可归于Bi $4f_{5/2}$和Bi $4f_{7/2}$, 这与金属Bi的特征峰一致[32]. 此外, 由于引入了N元素, Bi 4f的峰相对于金属Bi向低结合能方向移动(0.26 eV). 结果表明N原子与Bi之间存在电子转移和相互作用.

对未掺杂氮原子的BiNS (对照样品)也进行了表征. TEM和XRD图谱结果表明, BiNS呈现纳米片结构(图S2).

3.2 电催化CO_2RR性能

CO_2RR在气体扩散电解流动池中进行(图S3). 首

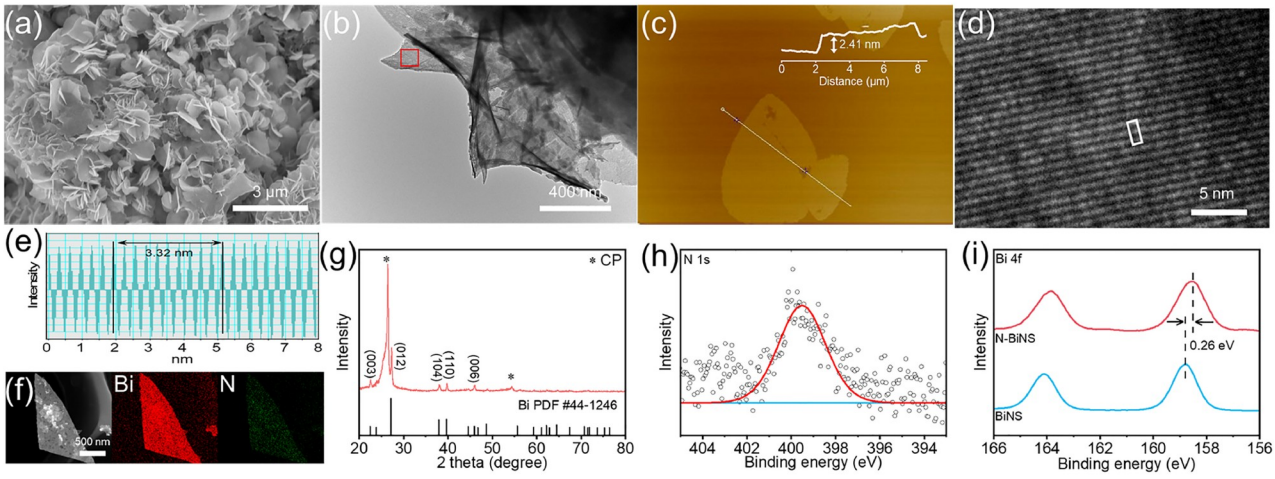


图 1 (网络版彩图) N-BiNS催化剂的表征. (a) SEM图像. (b) TEM图像. (c) AFM图像. (d) HRTEM图像. (e) 图(d)中白色框区对应的N-BiNS原子模型. (f) EDS图谱. (g) XRD图谱. (h, i) N-BiNS的N 1s和Bi 4f XPS光谱

Figure 1 (Color online) Characterizations of the N-BiNS catalyst. (a) SEM image. (b) TEM image. (c) AFM image. (d) HRTEM image. (e) Atomic model of N-BiNS corresponding to the white framed region in (d). (f) Elemental mapping images. (g) XRD pattern. (h, i) N 1s and Bi 4f XPS spectra of N-BiNS.

先, 在含有饱和CO_2或Ar的1 mol L^{-1} KOH溶液中, 对N-BiNS和BiNS催化剂的电催化性能进行了表征. 从LSV结果可以看出, N-BiNS和BiNS催化剂在饱和CO_2电解液中的电流密度高于在饱和Ar电解液中的电流密度, 这证实了两种催化剂都对CO_2RR具有活性(图2a). 并且, N-BiNS在饱和CO_2电解液中的起始电位更低(−0.37 V *vs*. RHE), 电流密度更高, 这表明N-BiNS更容易与CO_2结合.

为了研究电催化CO_2RR的性能, 在饱和CO_2电解液中, 对N-BiNS和BiNS催化剂在0.1~0.9 A cm^{-2}的电流范围内进行了恒电流电解实验. 反应结束后, 通过核磁共振氢谱(^{1}H NMR, 图S4)和气相色谱(GC, 图S5)对液相和气相产物进行了定量分析. 结果表明, 唯一的液态产物是HCOOH, 同时还有少量的CO和H_2.

图2b, c分别展示了N-BiNS和BiNS催化剂的电催化活性和产物选择性. FE_{HCOOH}随电流密度的变化呈现出火山曲线. 在0.7 A cm^{-2}时, N-BiNS催化剂的FE_{HCOOH}最高, 可达到98.7%. 此时CO的FE (FE_{CO})和H_2的FE (FE_{H_2})分别为1.5%和1.0%. 相比之下, 在0.7 A cm^{-2}时, 对照样品BiNS催化剂的FE_{HCOOH}仅为80.4%, 此时FE_{CO}为9.3%, 而FE_{H_2}则高达10.4%. 结果表明, N-BiNS催化剂能促进HCOOH产物的形成, 并抑制CO和H_2的生成. 在相同电流密度下, N-BiNS催化剂的HCOOH偏电流密度(j_{HCOOH})明显高于BiNS催化剂的值(图2d), 这表明其催化活性得到了显著提高. 例如, 在0.9 A cm^{-2}时, N-BiNS催化剂的j_{HCOOH}达到0.83 A cm^{-2}, 而BiNS在相同电位下的j_{HCOOH}仅为0.66 A cm^{-2}. 与文献报道的Bi基催化剂相比, 在相近条件下, 本工作制备的N-BiNS对CO_2RR制HCOOH反应具有优良的催化性能(图2e和表S1, 网络版补充材料).

长期稳定性是电催化剂的重要评估标准之一. 在0.7 A cm^{-2}的电流密度下, 对N-BiNS催化剂进行18 h的CO_2RR测试. 如图2f所示, FE_{HCOOH}随时间延长略有降低, 但始终保持在93%以上. 对反应后的催化剂进行了XRD和SEM表征(图S6, S7). 结果表明, N-BiNS催化剂具有良好的稳定性. FE_{HCOOH}的降低可能是由于碱性CO_2RR过程中的盐析所致.

3.3　CO_2RR机理研究

对N-BiNS高效催化CO_2转化为HCOOH的机制进

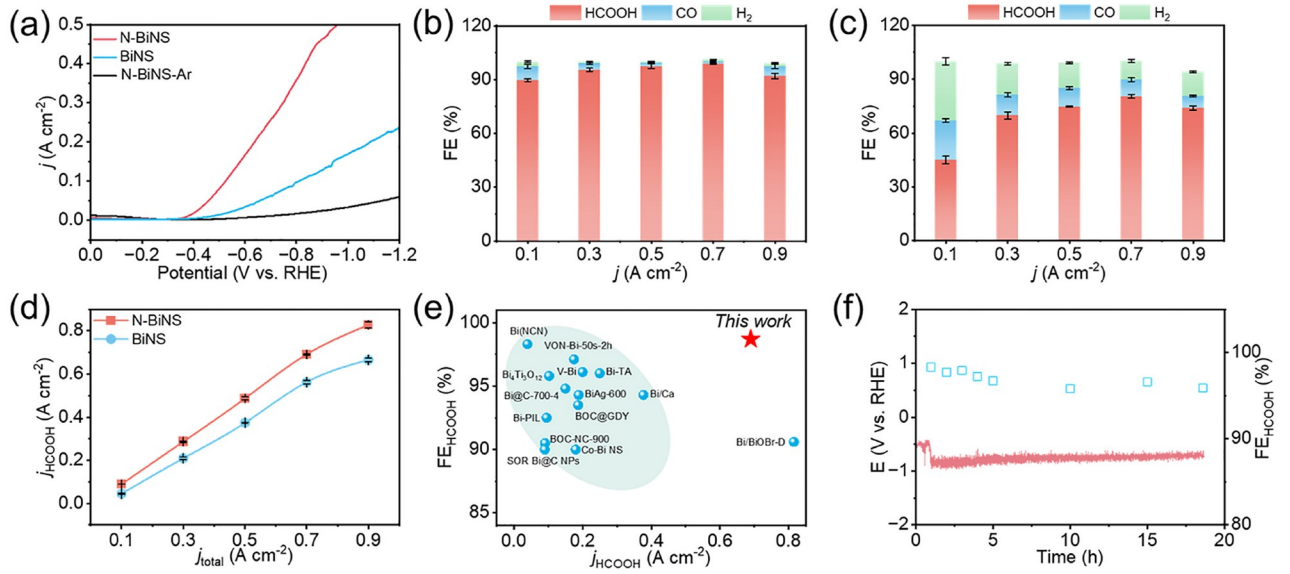


图 2　(网络版彩图) CO_2RR性能测试. (a) N-BiNS和BiNS催化剂在CO_2或Ar饱和电解质中的LSV曲线. (b) N-BiNS催化剂在不同电流密度下的产物分布. (c) BiNS的在不同电流密度下的产物分布. (d) N-BiNS和BiNS催化剂在不同电流密度下的HCOOH偏电流密度. (e) 流动池中Bi基催化剂电催化CO_2到HCOOH性能比较. (f) N-BiNS催化剂在0.7 A cm^{-2}下的稳定性试验. 误差条表示三个独立测量的标准偏差

Figure 2　(Color online) CO_2RR test. (a) LSV curves over N-BiNS and BiNS catalysts in CO_2- or Ar-saturated electrolytes. (b) Product distribution over N-BiNS catalyst at various current densities. (c) Product distribution over BiNS catalyst at various current densities. (d) HCOOH current densities over N-BiNS and BiNS catalysts at various current densities. (e) Comparison of the CO_2RR to HCOOH by Bi-based catalyst in flow cell. (f) Stability test of N-BiNS catalyst at 0.7 A cm^{-2}. The error bars suggest the standard deviation of three independent measurements.

行了研究. 首先通过双层电容(C_{dl})对催化剂的电化学活性表面积(ECSA)进行了测量(图3a和图S8). 与BiNS相比, N-BiNS催化剂的C_{dl}值更高(10.0 mF cm^{-2}, 表S2), 这表明N-BiNS催化剂具有更高的ECSA值. 这可能是由于在电化学重构过程中晶体结构的重新排列, N元素成功引入使N-BiNS催化剂表面有更多的活性位点, 有助于提高CO_2RR的活性. 为了探究电极与电解质界面的性质, 进行了电化学阻抗谱(EIS)研究. N-BiNS和BiNS催化剂的奈奎斯特谱如图S9所示, 模拟等效电路如图S10所示. EIS显示, 在CO_2RR过程中, N-BiNS催化剂的界面电荷转移电阻(R_{ct})为1.8 Ω cm^2, 比BiNS催化剂小(2.2 Ω cm^2, 表S2). 该结果表明N-BiNS催化剂在CO_2RR过程中具有更快的电荷转移过程, 可显著提高CO_2RR的活性. 此外, 测定了298 K下N-BiNS和BiNS催化剂的CO_2吸附等温线(图3b). 可以看出, N-BiNS催化剂的CO_2吸附能力远高于BiNS催化剂. 以上结果表明, 引入N元素使催化剂具有更高的还原速率、更低的过电位、更高的催化活性和更高的CO_2吸附能力, 这都有利于CO_2RR.

为了解CO_2RR生成HCOOH的可能机制, 在−0.1~−1.1 V (*vs*. RHE)下进行了原位衰减全反射表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS)研究(图S11). 如图3c所示, 在N-BiNS催化剂上, 随着电位负移, 1394 cm^{-1}处出现一个特征峰, 并逐渐增强, 该峰对应于*OCHO物种中O–C–O的不对称伸缩振动[33]. 这表明*OCHO是反应路径中的关键中间体, 并进一步转化为最终产物HCOOH. 值得注意的是, 在整个电位窗口内均未检测到吸附的*CO或溶解的CO的信号, 这与该催化剂上极低的FE_{CO} (<2.5%)一致, 证实了N-BiNS对CO生成路径的有效抑制(图2b). 在BiNS催化剂上, 1551 cm^{-1}处有明显的*COOH振动峰(图3d), 表明在一定程度上存在CO生成路径, 这与实验结果一致(图2c). 以上结果表明了两种催化剂在反应路径选择上的差异. 因此, CO_2RR生成HCOOH的反应路径为CO_2 → *CO_2^- → *OCHO → HCOOH.

3.4 电催化CO_2和5-HMF共转化

用HMFOR替代高能耗的OER是降低全电池能耗的有效途径, 因为HMFOR的能耗远低于OER. 基于以上研究, 构建了CO_2RR//HMFOR耦合电催化流动池系统, 如图4a所示. 该装置与前面流动池一致, 只是将阳极改成NiFe-LDH/NF电极, 同时使用了含100 mmol

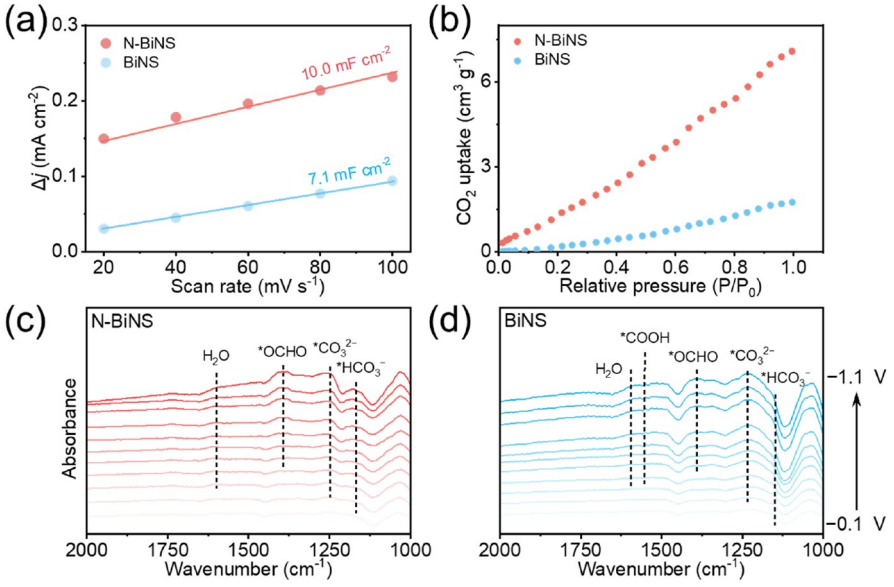


图 3 (网络版彩图)机理探究. (a) 在CO_2饱和的1 mmol L^{-1} KOH电解液中, 催化剂上充电电流密度与扫描速率的关系. (b) 催化剂的EIS图谱. (c) 在不同电位下的N-BiNS上的原位ATR-SEIRAS图谱. (d) 在不同电位下的BiNS上的原位ATR-SEIRAS图谱

Figure 3 (Color online) Mechanism exploration. (a) Charging current density against scan rates over different catalysts in CO_2-saturated 1 mmol L^{-1} KOH electrolyte. (b) EIS spectra of various catalysts. (c) *In-situ* ATR-SEIRAS on N-BiNS in the range of 1000–2000 cm^{-1} at different applied potentials. (d) *In-situ* ATR-SEIRAS on BiNS in the range of 1000–2000 cm^{-1} at different applied potentials.

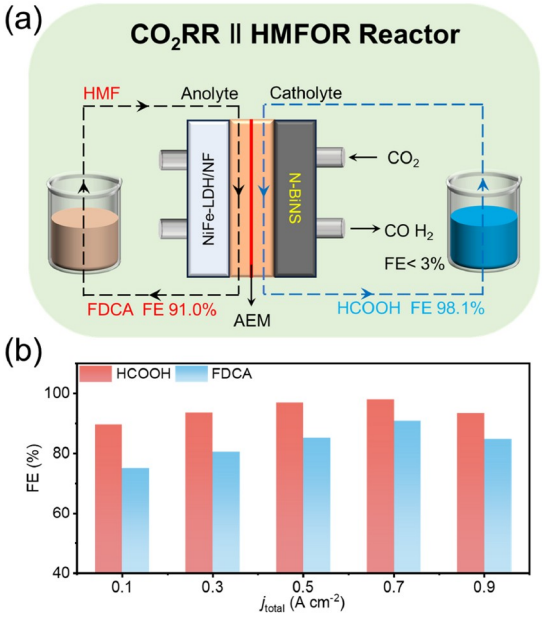


图 4　(网络版彩图) (a) CO_2RR//HMFOR电化学耦合系统的示意图. (b) 在不同的电流密度下, 电化学耦合系统FE_{HCOOH}和FE_{FDCA}

Figure 4　(Color online) (a) Schematic diagram of the CO_2RR//HMFOR electrochemical coupling system. (b) The yields of the electrochemical coupling systems FE_{HCOOH} and FE_{FDCA} at different current densities.

HMF的1 mol L^{-1} KOH水溶液作为电解液. 在不同的电流密度下, 对CO_2RR//HMFOR的电解性能进行了时长1 h的研究. 如图4b所示, CO_2RR//HMFOR耦合电催化系统在0.1~0.9 A cm^{-2}的宽电流密度范围内的FE_{HCOOH}和FE_{FDCA}均呈现火山型曲线. 其中在0.7 A cm^{-2}时FE_{HCOOH}最高为98.1%, 而FE_{FDCA}则达到91.0%. 在更高的电流密度下(0.9 A cm^{-2}), FE_{HCOOH}和FE_{FDCA}均能超过85%. 与现有CO_2RR//HMFOR耦合电催化体系相比, 本工作的耦合体系在高电流密度下具有更为优良的HCOOH和FDCA选择性(表S3). 在0.7 A cm^{-2}时, 全电池能源效率达到最高值30.6%.

4　结论

本工作采用原位电化学法合成了超薄N-BiNS催化剂, 用于CO_2RR制HCOOH. 研究表明, N元素的引入为Bi催化剂表面提供更多的活性位点和更快的电子转移速率, 这有利于提高HCOOH的性能. 在0.7 A cm^{-2}时, HCOOH的FE高达98.7%. 基于此, 构建了阴极CO_2RR与阳极HMFOR电化学耦合系统, 以N-BiNS和NiFe-LDH/NF分别作为阴极和阳极材料. 在0.7 A cm^{-2}时, FE_{HCOOH}和FE_{FDCA}分别达到98.1%和91.0%. 此外, 在更高的电流密度下(0.9 A cm^{-2}), FE_{HCOOH}和FE_{FDCA}均能超过85%. 这表明所构建的CO_2RR//HMFOR耦合电催化系统在HCOOH和FDCA生成方面表现出色, 本工作为工业级电流密度下CO_2和生物质共转化提供了新体系和新思路.

补充材料

本文的补充材料见chemcn.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.

参考文献

1　Ozden A, Li J, Kandambeth S, Li XY, Liu S, Shekhah O, Ou P, Zou Finfrock Y, Wang YK, Alkayyali T, Pelayo García de Arquer F, Kale VS, Bhatt PM, Ip AH, Eddaoudi M, Sargent EH, Sinton D. *Nat Energy*, 2023, 8: 179–190

2　Lees EW, Mowbray BAW, Parlane FGL, Berlinguette CP. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 55–64

3　Dinh CT, Burdyny T, Kibria MG, Seifitokaldani A, Gabardo CM, García de Arquer FP, Kiani A, Edwards JP, De Luna P, Bushuyev OS, Zou C, Quintero-Bermudez R, Pang Y, Sinton D, Sargent EH. *Science*, 2018, 360: 783–787

4　Moon HS, Jaffer SA, Miao RK, Sargent EH, Sinton D. *Nat Rev Mater*, 2026, 11: 244–254

5　Hao S, Elgazzar A, Ravi N, Wi TU, Zhu P, Feng Y, Xia Y, Chen FY, Shan X, Wang H. *Nat Energy*, 2025, 10: 266–277

6　Vafaie M, Dorakhan R, Morteza Najarian A, Teimouri Z, Pofelski A, Barati N, Chou CH, Chang YC, Hung SF, Sun Q, Azimi Dijvejin Z, Ngunjiri R, Li Y, Shayesteh Zeraati A, Salem KE, Miao RK, Hoogland S, Higgins D, Sargent EH, Sinton D. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 40454–40465

7　Zhang R, Zhang J, Song Y, Yang Y, Li M, Zhao Y, Teng Y, Han B, Chen Z. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202501554

8　Zhou M, Wang Y, Liu S, Yin Y, Peng Y, Jiao J, Yang J, Zhao W, Wang H, Duan R, Zhu Q, Sun X, Xu Y, Zhang J, Kang X, Han B. *Angew Chem*

Int Ed, 2026, 65: e20997
9 Wang Y, Wang Y, Zhao Y, Fu J, Liu Z. *Chem Rev*, 2025, 125: 6057–6129
10 Jones TE, Teschner D, Piccinin S. *Chem Rev*, 2024, 124: 9136–9223
11 Bin Yeo J, Ho Jang J, In Jo Y, Woo Koo J, Tae Nam K. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202316020
12 Kormányos A, Szirmai A, Endrődi B, Janáky C. *ACS Catal*, 2024, 14: 6503–6512
13 Wang Y, Chen D, Chen C, Wang S. *Acc Chem Res*, 2024, 57: 247–256
14 Liu H, Su Y, Kuang S, Hensen EJM, Zhang S, Ma X. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 7848–7856
15 Kormányos A, Szirmai A, Endrődi B, Janáky C. *Joule*, 2025, 9: 102096
16 Verma S, Lu S, Kenis PJA. *Nat Energy*, 2019, 4: 466–474
17 Wei X, Li Y, Chen L, Shi J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 3148–3155
18 Rosatella AA, Simeonov SP, Frade RFM, Afonso CAM. *Green Chem*, 2011, 13: 754–793
19 Gao Y, Fan S, Zhu B, El-Hout SI, Lyu J, Zhang J, Chen C. *Catal Today*, 2024, 440: 114847
20 Lan J, Lin J, Chen Z, Yin G. *ACS Catal*, 2015, 5: 2035–2041
21 Guo L, Zhang X, Gan L, Pan L, Shi C, Huang Z, Zhang X, Zou J. *Adv Sci*, 2023, 10: 2205540
22 Gao Y, Ge L, Xu H, Davey K, Zheng Y, Qiao SZ. *ACS Catal*, 2023, 13: 11204–11231
23 Tan M, Li Y, Sun Y, Liu X, Ding T, Cao L, Yao T. *Small*, 2025, 22: 2503670
24 Liu G, Nie T, Song Z, Sun X, Shen T, Bai S, Yu T, Zheng L, Song Y. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2411284
25 Zhang J, Shen Y, Wu Z, Zhang X, Kang J, Wu Y, Zhang S, Chen S, Wang G, Zhang H, Yin H, Zhao H. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202423109
26 Xiao D, Bao X, Dai D, Gao Y, Si S, Wang Z, Liu Y, Wang P, Zheng Z, Cheng H, Dai Y, Huang B. *Adv Mater*, 2023, 35: 2304133
27 Su F, Ye Z, Zhao Z, Jiao H, Wu K, Di J, Li Y, Lu T. *Eur J Inorg Chem*, 2025, 28: e202500133
28 Yan QL, Lin XB, Liu J, Ouyang T, Liu ZQ. *Chem Sci*, 2026, 17: 5430–5441
29 Liu X, Zhang Y, Li Y, Yan B, Zhao X. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2025, 368: 125146
30 Yang P, Xi W, Zhou H, Tian J, Huang H, Ratova M, Wu D. *J Environ Chem Eng*, 2025, 13: 116544
31 Zhen F, Wang C, Zhang M, Li H, Su M, Xu J, Gao F, Lu Q. *Small*, 2026, 22: e09024
32 He H, Yu X, Wang W, Deng L, Zeng H, Wang L, Zeng K, Huang J, Yang M, Liu YN. *Chem Eng J*, 2024, 493: 152855
33 Amaterz E, Rougeaux I, Faucheux V, Ghazzal MN. *ChemNanoMat*, 2025, 11: e202500423

Electrocatalytic CO_2 reduction and CO_2/5-hydroxymethylfurfural co-conversion under ampere-level current densities

Renjie Zhang[1,2], Jianling Zhang[1,2*], Yi Song[1,2], Zhenhuan Wei[1,2]

[1] *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Laboratory of Colloid and Interface and Thermodynamics, CAS Research/Education Center for Excellence in Molecular Sciences, Center for Carbon Neutral Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

[2] *School of Chemical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

**Corresponding author (email: zhangjl@iccas.ac.cn)*

Abstract: The electrochemical CO_2 reduction reaction (CO_2RR) usually accompanies a slow oxygen evolution reaction (OER) at the anode, which results in low value of the anode products and high reaction cost. To optimize the economic feasibility of CO_2RR, it is important for both electrochemical half-reactions to produce value-added chemicals. However, achieving high efficiency simultaneously in both half-batteries is extremely difficult. Here, we synthesized ultrathin nitrogen-doped bismuth nanosheets (N-BiNS) for CO_2RR, by which CO_2 can be converted into HCOOH with high selectivity under ampere current densities. Furthermore, an electrochemical coupling system combining cathodic CO_2RR with anodic 5-hydroxymethylfurfural oxidation reaction (HMFOR) was constructed, with N-BiNS as the cathode and the nickel electrode of nickel-iron layered double hydroxide on self-supported foam (NiFe-LDH/NF) as the anode. At 0.7 A cm^{-2}, the Faradaic efficiency (FE) values of HCOOH and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) reach 98.1% and 91.0%, respectively. This electrochemical coupling system performs exceptionally well in terms of product activity and selectivity, providing a new system and route for the efficient conversion of CO_2 and biomass simultaneously at industrial current densities.

Keywords: CO_2RR, HMFOR, electrochemical coupling system, nitrogen-doped bismuth nanosheets

doi: 10.1360/SSC-2026-0030