



设计双功能电催化剂以提高电化学二氧化碳还原反应的电解池能量效率

黄嘉润^{1†}, 张梦迪^{1†}, 廖培钦^{1*}, 陈小明^{1,2*}

1. 中山大学生物无机与合成化学教育部重点实验室, 中山大学化学学院, 广州 510275

2. 化学与精细化工广东省实验室, 汕头 515021

†同等贡献

*通讯作者, E-mail: liaopq3@mail.sysu.edu.cn; cxm@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2024-07-04; 接受日期: 2024-08-19; 网络版发表日期: 2024-08-28

国家自然科学基金资助项目(编号: 21821003, 22371304, 223B2123), 广东省科技创新战略专项资金项目(编号: STKJ2023078), 广州市科技计划(编号: SL2023A04J01767), 中山大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(编号: 24lgzy006)

摘要 电化学二氧化碳还原反应(eCO₂RR)因其在实现碳中和方面的巨大潜力而受到广泛关注, 目前科研人员也致力于开发高效的eCO₂RR催化剂。然而, 作为电解池关键组成部分的阳极反应却常常被忽视。电解池的能量效率和催化产物的价值在很大程度上取决于阴极和阳极的总槽电压。遗憾的是, 大多数关于eCO₂RR和阳极反应双功能催化剂的研究报告显示, 其电流密度普遍较低, 远未达到商业应用的要求。近年来, 在催化剂中整合氧化和还原位点的策略被证明是提高eCO₂RR电解池的总能量效率的可行方法。本文基于这种策略的部分代表性研究进行了阐述, 并探讨了未来研究的潜在机遇。

关键词 电催化二氧化碳还原, 电催化剂, 碳中和, 双功能电催化剂, 能量效率

1 引言

电化学还原二氧化碳(CO₂)为燃料和化学原料是实现碳中和能源解决方案的一种有前途的方法^[1,2]。该过程高度依赖于电化学生成CO₂还原反应(eCO₂RR)催化剂的有效性。催化剂性能通常通过三电极体系评估, 且研究者主要关注发生eCO₂RR的阴极^[3~7]。然而这种方法往往忽略了阳极反应的作用。实际上, 电解池的能量效率和催化产物的价值在很大程度上取决于阴极和阳极的综合过电位^[8]。阳极通常发生氧气析出反应

(OER), 其缓慢的动力学会导致显著的能量消耗, 限制了阴极eCO₂RR的效率和产物的产量^[9]。因此, 有必要在普适系统中开发专门用于阴极和阳极的催化剂。常见的阳极OER催化剂包括碳棒、铂(Pt)和氧化铱(IrO₂)^[10]。尽管碳棒和Pt被广泛使用, 但由于其OER性能不佳, 导致电解槽电压较高。另一方面, IrO₂具有优越的效能, 但其高昂的成本在大规模应用中面临挑战。值得注意的是, 从工业应用的角度来看, 在混合电催化系统中使用单一催化剂同时进行阳极和阴极反应可以简化电极催化剂的设计, 降低制造和维护成本, 因而更具优

引用格式: Huang JR, Zhang MD, Liao PQ, Chen XM. Designing bifunctional electrocatalysts for improving cell energy efficiency of electrochemical CO₂ reduction reaction. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 1516–1521, doi: 10.1360/SSC-2024-0159

势. 然而, 单一催化位点在针对不同的反应时存在活性差异, 有可能导致整体电解池效率低下. 一种合理的优化方法是尝试将两个不同的活性位点整合到同一催化剂上, 使得阳极和阴极的反应同时高效运行, 从而进一步提高电解池的能量利用效率. 这种设计策略不仅可以提高电催化剂的整体性能, 还为可行和高效的工业应用提供了新的策略. 这一需求促使研究者们对开发非贵金属基的 $\text{eCO}_2\text{RR/OER}$ 双功能电催化剂产生了浓厚的兴趣.

目前, 开发对阳极反应和 eCO_2RR 均具高效能的催化剂仍然是一个亟待解决的挑战. 现有研究主要集中于水的整体分解^[10-13]或OER和氧还原反应(ORR)^[14], 而对 eCO_2RR 整体反应的关注相对较少. 而现有的用于 eCO_2RR 的双功能催化剂展示出较差的电流密度^[15-19], 未能达到商用可行性的标准^[20,21]. 想要提升这一性能, 除了减少OER的过电位这一常见方法, 另一个有前途的策略是寻找一个热力学上更有利的阳极氧化反应来替代OER^[22-24]. 这些方法旨在以较低的电解池电压实现工业级别的电流密度, 这也是 eCO_2RR 实际应用的关键步骤. 本文将根据催化位点对双功能催化剂进行分类, 特别关注单位点和双位点催化剂. 我们旨在阐明专门针对 eCO_2RR 的双功能催化剂的最新进展, 深入探讨这一特定领域中的障碍和重要发展.

2 单位点双功能催化剂

大多数用于 CO_2 整体分解的双功能催化剂是具有复杂界面特性的材料^[16,25,26]. 这种复杂性通常阻碍了研究者们对结构和性能之间关系的清晰理解. 为应对这一挑战, 设计和构建具有明确结构的双功能催化剂是很有必要的. 这些催化剂应能同时作为阳极和阴极有效工作. 为了实现这一目标, 一个实用的方法是开发能够同时促进氧化和还原反应的活性位点. 这一策略可以更直接地提供这些催化剂的构效关系的观察角度.

2012年, Meyer等人^[18]开发了一种金属配合物 $[(\text{tpy})(\text{Mebim-py})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S})]^{2+}$ ($\text{tpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine}$; $\text{Mebim-py} = 3\text{-methyl-1-pyridylbenzimidazol-2-ylidene}$; $\text{S} = \text{solvent}$). 该催化剂首次同时实现了阳极上的OER和阴极上的 eCO_2RR 转化为 CO . Ru 金属中心在两种反应中作为活性位点. 在OER机制中(图1a), 通过一系列

质子耦合电子转移(PCET)步骤和 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2^{2+}$ 的质子丢失, 形成高氧化态 $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}^{3+}$ 中间体. 随后该中间体与水分子中的氧原子发生反应, 生成 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OOH}^{2+}$. 之后过氧化物中间体进一步氧化, 生成 O_2 , 并重新进入催化循环成为 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OH}^{2+}$. 在 eCO_2RR 中(图1b), 整个过程从基于配体的还原开始, 随后是 CO_2 配位的限速步骤. 金属羧酸酯中间体的形成是关键步骤, 在其进一步在配体处被还原后, 最终生成了 CO 和 CO_3^{2-} 作为最终产物. 这一研究代表了一种自然光合作用的创新替代方案. 然而, 其阴极部分电流密度有限, 低于 1 mA cm^{-2} , 这表明需要大幅度改进.

另一类配位化合物——金属酞菁, 由于其易于获得和低成本的特点, 在分子电催化领域引起了极大关注. 同时, 其出色的化学稳定性进一步增强了其在各种电催化应用中的适用性. Rodionov及其合作者^[19]利用全氟化酞菁钴(CoFPc)配合物作为单位点催化剂, 其中 Co 金属中心在两种反应中作为活性位点, 实现OER和 eCO_2RR 双反应(图1c). 该催化剂在 -0.8 V vs. RHE 时表现出高达93%的 CO 法拉第效率(FE). 这种高效归因于氟取代基的影响, 它降低了金属位点对 CO 的亲合力, 使 CO 的解吸附过程易于发生. 这些结果显示了基于 CoFPc 电催化剂的双极电解系统在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 电解中的潜力. 尽管这一方法显著提高了 eCO_2RR 的部分电流密度(约 5 mA cm^{-2}), 但与工业需求相比仍有很大差距. 因此, 开发更先进的双功能催化剂对于实现性能的大幅提升至关重要.

3 双位点双功能催化剂

如前所述, 研究者在单位点双功能催化剂上取得了一些重要的进展, 但其效能尚未达到预期, 其中最主要的原因是在同一催化位点上进行 eCO_2RR 和OER的活性存在差异. 面对这一问题, 一种合理的优化方法是尝试整合两个不同的活性位点到同一催化剂上, 使得阳极和阴极的反应同时高效运行. 考虑到这种需求, 由金属离子/簇和有机配体组成的金属-有机框架(MOF)具备结构化构造的可能, 因而在双功能催化方面被认为具有显著潜力^[27-29]. 这些晶态框架材料可以根据催化应用的需求进行特定的定制或设计^[30,31]. 然而, 在电催化环境中对结构稳定性的严苛要求限制了MOF的适用性, 目前仅有少数几种MOF被应用, 开

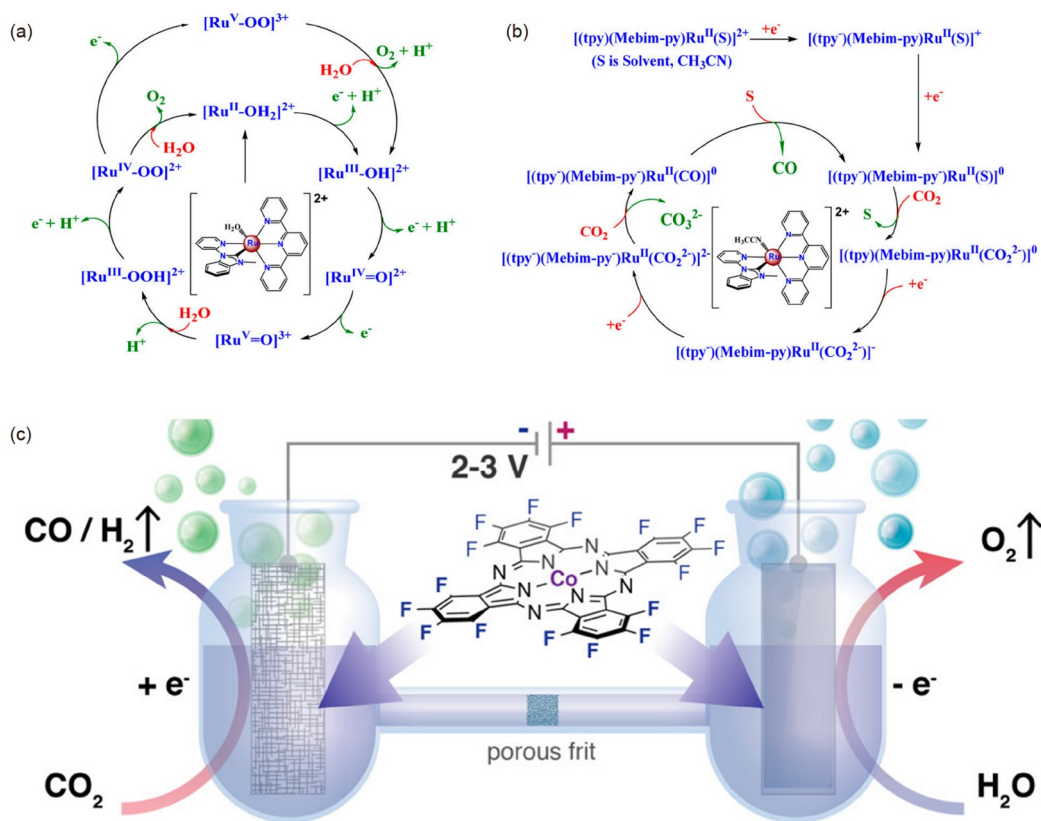


图 1 (a) 水中单位点电催化OER的机制. (b) 在 CH_3CN 中电催化还原 CO_2 生成 CO 的机制^[18]. (c) CoFpC电催化剂同时还原 CO_2 和分解 H_2O 的机制^[19] (网络版彩图).

Figure 1 (a) Mechanism for electrocatalytic single-site water oxidation in water. (b) Mechanism for electrocatalytic reduction of CO₂ to CO in CH₃CN^[18]. Copyright 2012, PNAS. (c) Simultaneous reduction of CO₂ and splitting of H₂O by a single immobilized cobalt phthalocyanine electrocatalyst^[19]. Copyright 2016, American Chemical Society (color online).

发能够同时在阳极和阴极有效支持反应的双功能MOF仍然是一项艰巨的挑战.

在实现使用MOF进行双功能催化的过程中, 选择合适的氧化和还原位点是基础. 在此基础上, 更有效的方法是在不同电场作用下都能保持电子从氧化位点向还原位点的传输趋势. 这种趋势可以确保在氧化反应期间氧化位点处于较高的氧化态, 而还原位点处于较低的氧化态. 这将导致更活跃的反应, 从而提高电催化系统的电解池能量效率. 基于这一概念, 兰亚乾课题组^[8]设计了三种晶态配合物(**Ni-TPP**, **Ni₈-TET**和**PCN-601**)进行对比. 他们还巧妙选择用甲醇氧化反应(MOR)替代传统的OER, 因为MOR的标准电极电势更低, 有利于提升整体反应的能量效率. 这一替代代表了增强系统电解池能量效率的重大转变. 当**Ni-TPP**作为eCO₂RR的电催化剂时, 卟啉框架内的镍中心作为还原

的活性位点, 能够有效地将 CO_2 还原为 CO , 实现25.6%的法拉第效率(FE). 与此同时, 作为MOR电催化剂的 $\text{Ni}_8\text{-TET}$ 可以利用其 Ni_8 簇作为氧化位点, 促进甲醇氧化生成甲酸, 达到86.3%的FE. 有趣的是, 他们将 Ni_8 簇和卟啉镍组装在一起形成 PCN-601 , 并作为阳极和阴极催化剂时, HCOOH 和 CO 的FE分别可以达到89%和96%, 且 eCO_2RR 的部分电流密度达到 20 mA cm^{-2} . 理论计算表明, 在催化过程中, 电子从 Ni_8 簇转移到卟啉镍, 这有助于增强 Ni_8 簇的氧化活性和镍离子的还原活性, 最终提高了FE和整体电解池能量效率.

考虑到电解池整体性能的需求,除了eCO₂RR或OER的单独活性外,另一个关键因素是阴极和阳极催化剂之间的能级匹配。通常,在这些催化剂中,电子在电场作用下可从一个能级转移到另一个能级。因此,能级不匹配会阻碍电子的转移,导致高电解池电压,增加

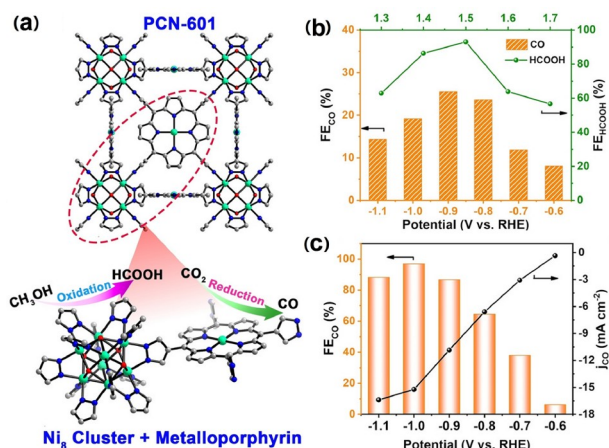


图 2 (a) PCN-601 的结构及其潜在的催化活性位点。模型颜色: 镍: 绿色; 氧: 红色; 碳: 灰色; 氮: 蓝色。 (b) Ni₈-TET 在 MOR 测试中的 FE_{HCOOH} 和 Ni-TTP 在 eCO₂RR 测试中的 FE_{CO}。 (c) PCN-601 在 eCO₂RR 测试中的 FE_{CO} 和 j_{CO} [8] (网络版彩图)。

Figure 2 (a) Structure representation and potential catalytically active sites of PCN-601. Color: Ni, green; O, red; C, gray; N, Blue. (b) FE_{HCOOH} of Ni₈-TET for MOR test and FE_{CO} of Ni-TTP for eCO₂RR test. (c) FE_{CO} and j_{CO} of PCN-601 for eCO₂RR [8]. Copyright 2022, John Wiley & Sons, Ltd (color online).

能量消耗。为探索和验证这一假设, 本课题组开发了一种新型二维 MOF, 命名为 **PcNi-Co-O**, 其中使用酞菁镍 (NiPc) 作为配体, 钴离子作为节点 (图 3a) [15]。值得注意的是, NiPc 因其在 eCO₂RR 催化过程中的高效而闻名, 我们之前的研究表明, CoO₄ 节点在 OER 过程中表现出显著效果。这些催化位点的协同作用有望实现双功能和高效的 CO₂ 整体分解。我们的实验结果显示, **PcNi-Co-O** 在 eCO₂RR 测试中表现出优异的催化活性和接近 100% 的 FE_{CO}。在 OER 中, 电流密度为 10 mA cm⁻² 时对应的过电位排序如下: IrO₂ < **PcNi-Co-O** < Co-HHTP < **PcNi-Ni-O** < **PcNi-COF** < Pt (图 3b)。这表明 IrO₂ 在 OER 中表现最佳, 而 **PcNi-Co-O** 在测试的晶态配合物中表现出最强的活性。通过密度泛函理论 (DFT) 计算 (图 3c,d), 我们有了更进一步的理解, 这些计算揭示了类似于兰亚乾课题组提出的假设: 催化剂中的电子一致地从氧化活性位点 (CoO₄) 转移到还原活性位点 (NiPc)。这种行为导致了 **PcNi-Co-O** 的高催化活性。

随后, 我们又做了一系列额外测试来研究能级匹配对整个电解池电压和能量效率的影响。结果表明, 使用 **PcNi-Co-O** || **PcNi-Co-O** 的体系显示出最显著的效率。该体系下仅需 4.4 V 的低电解池电压即可实现 123 mA cm⁻² 的商业规模电流密度 (图 4a), 这比已报道

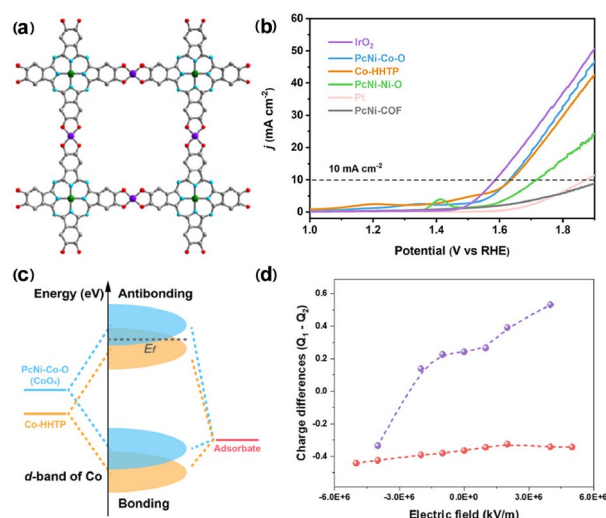


图 3 (a) PcNi-Co-O 的结构。模型颜色: 镍: 绿色; 钴: 紫色; 氧: 红色; 碳: 灰色; 氮: 蓝色。 (b) PcNi-Co-O、PcNi-Ni-O、PcNi-COF、Co-HHTP、Pt 和 IrO₂ 在 OER 中的 LSV 曲线对比。 (c) 吸附物与 Co 中心轨道相互作用的示意图。 (d) PcNi 和 CoO₄ 中 Ni(II) 和 Co(II) 离子 (红色) 与 PcNi 和 IrO₂ 中 Ni(II) 和 Ir(IV) 离子 (紫色) 之间的电荷差异 [15] (网络版彩图)。

Figure 3 (a) Structure of PcNi-Co-O. Color: Ni, green; Co, purple; O, red; C, gray; N, Blue. (b) Comparison of the LSV curves of PcNi-Co-O, PcNi-Ni-O, PcNi-COF, Co-HHTP, Pt, and IrO₂ for OER. (c) Schematic diagram of the orbital interactions between adsorbate and Co center. (d) Charge differences between Ni(II) and Co(II) ions from PcNi and CoO₄ (red) and Ni(II) and Ir(IV) ions from PcNi and IrO₂ (purple), respectively [15]. Copyright 2023, American Chemical Society (color online).

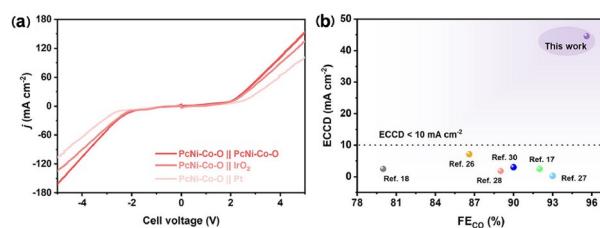


图 4 (a) 使用不同体系 PcNi-Co-O || PcNi-Co-O、PcNi-Co-O || IrO₂ 和 PcNi-Co-O || Pt 分别进行 CO₂ 整体分解的阳极和阴极扫描。 (b) PcNi-Co-O 与已报道的 CO₂ 整体分解电催化剂的性能对比 [15] (网络版彩图)。

Figure 4 (a) Anodic and cathodic scans for CO₂ overall splitting using the catalyst systems PcNi-Co-O || PcNi-Co-O, PcNi-Co-O || IrO₂, and PcNi-Co-O || Pt, respectively. (b) Comparison of catalytic performance for PcNi-Co-O and reported CO₂ overall splitting electrocatalysts [15]. Copyright 2023, American Chemical Society (color online).

的全电解池系统高出 10 倍 (图 4b)。有趣的是, 尽管 IrO₂ 的 OER 活性更优越, 但 PcNi-Co-O || IrO₂ 组合的性能显著低于 PcNi-Co-O || PcNi-Co-O。通过比较 PcNi-Co-O 和 IrO₂ 的静电势和功函数, 我们观察到 IrO₂ 具有相对较

大的功函数. 这意味着电子需要更高的能量才能从 IrO_2 表面逸出, 这种能级不匹配显著阻碍了与 $\text{PcNi-Co-O}||\text{PcNi-Co-O}$ 相比的整体分解反应. 我们的结果说明, 在单一催化剂中整合还原和氧化活性位点所带来的协同效应, 可形容为 $1 + 1 > 2$, 提供了更高的效率和电流密度, 适用于全电解池电化学反应. 这一些结果说明, 新型双功能电催化剂再实现能量转化方面具有重要潜力.

4 总结与展望

因具有巨大的潜力, 新兴的 eCO_2RR 作为解决气候挑战的重要方案正引起了广泛研究兴趣. 尽管面临很多障碍, 但过去十年中, 研究者们已经取得了显著进展和性能提升, 特别是在开发具有双活性位点的双功能催化剂方面. 基于近期的突破性研究, 我们提出了以下三方面双功能催化剂的设计原则:

(1) 整合氧化和还原位点于同一结构内. 目前已经有许多研究报道了对不同半反应有效的经典催化位

点, 这些发现经过严格的实验验证和理论计算, 应该在设计过程中予以参考. 通过构建异质结构或晶态配合物, 可以将这些催化位点结合起来, 从而实现高效的双功能催化活性.

(2) 保持内部电荷的流动方向. 这种特性类似于异质结构中的内建电场, 相关的设计已经在各种催化反应的理论研究中广泛应用. 我们认为, 在晶态配合物中, 特定的氧化和还原位点组合也可能表现出类似特性. 确保电子从氧化位点流向还原位点, 可以有效促进整体反应. 然而, 关于电子流动的精确机制和控制的理论还相当匮乏, 仍需要进一步研究.

(3) 考虑能带结构的影响. 这一新视角着眼于由阴极和阳极组成的综合反应器, 旨在提高整个电解池的能量效率. 具体而言, 能级匹配不良可能会阻碍电子转移, 导致高电解池电压和增加的能量消耗. 我们的研究结果比较明确说明催化剂兼容性在优化电解池效率中的重要性. 其中很重要的一点是, 在 $\text{PcNi-Co-O}||\text{PcNi-Co-O}$ 体系中, 单一催化剂产生的协同作用会超过在阴阳极分别引入不同高活性催化剂的效果.

参考文献

- Nielsen DU, Hu XM, Daasbjerg K, Skrydstrup T. *Nat Catal*, 2018, 1: 244–254
- Zhang W, Hu Y, Ma L, Zhu G, Wang Y, Xue X, Chen R, Yang S, Jin Z. *Adv Sci*, 2018, 5: 1700275
- Zhu HL, Chen HY, Han YX, Zhao ZH, Liao PQ, Chen XM. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 13319–13326
- Huang J-, Qiu X-, Zhao Z-, Zhu H-, Liu Y-, Shi W, Liao P-, Chen X-. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210985
- Zhang YC, Zhang XL, Wu ZZ, Niu ZZ, Chi LP, Gao FY, Yang PP, Wang YH, Yu PC, Duanmu JW, Sun SP, Gao MR. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121: e2400546121
- Jiao J, Kang X, Yang J, Jia S, Peng Y, Liu S, Chen C, Xing X, He M, Wu H, Han B. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 15917–15925
- Qin Y, Zhao W, Xia C, Yu L-, Song F, Zhang J, Wu T, Cao R, Ding S, Xia BY, Su Y. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202404763
- Sun S-, Dong L-, Li J-, Shi J-, Liu J, Wang Y-, Huang Q, Lan Y-. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202207282
- Xu Y, Zhang B. *ChemElectroChem*, 2019, 6: 3214–3226
- Xu H, Shang H, Wang C, Du Y. *Coord Chem Rev*, 2020, 418: 213374
- Wang HF, Chen L, Pang H, Kaskel S, Xu Q. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 1414–1448
- Zhao D, Zhuang Z, Cao X, Zhang C, Peng Q, Chen C, Li Y. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2215–2264
- Liu Y-, Huang J-, Zhao Z-, Liao P-, Chen X-. *Chem An Asian J*, 2023, 18: e202300281
- Shao M, Chang Q, Dodelet JP, Chenitz R. *Chem Rev*, 2016, 116: 3594–3657
- Zhang MD, Huang JR, Shi W, Liao PQ, Chen XM. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 2439–2447
- Han Z, Hu Q, Cheng Z, Li G, Huang X, Wang Z, Yang H, Ren X, Zhang Q, Liu J, He C. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 2000154
- Schreier M, Héroguel F, Steier L, Ahmad S, Luterbacher JS, Mayer MT, Luo J, Grätzel M. *Nat Energy*, 2017, 2: 17087
- Chen Z, Concepcion JJ, Brennaman MK, Kang P, Norris MR, Hoertz PG, Meyer TJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 15606–15611
- Morlanés N, Takanabe K, Rodionov V. *ACS Catal*, 2016, 6: 3092–3095
- Jouny M, Luc W, Jiao F. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 2165–2177

- 21 Bushuyev OS, De Luna P, Dinh CT, Tao L, Saur G, van de Lagemaat J, Kelley SO, Sargent EH. *Joule*, 2018, 2: 825–832
- 22 Wang T, Tao L, Zhu X, Chen C, Chen W, Du S, Zhou Y, Zhou B, Wang D, Xie C, Long P, Li W, Wang Y, Chen R, Zou Y, Fu XZ, Li Y, Duan X, Wang S. *Nat Catal*, 2022, 5: 66–73
- 23 Wang L, Zhu Y, Wen Y, Li S, Cui C, Ni F, Liu Y, Lin H, Li Y, Peng H, Zhang B. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 10577–10582
- 24 Cao C, Ma D-, Jia J, Xu Q, Wu X-, Zhu Q-. *Adv Mater*, 2021, 33: 2008631
- 25 Tang Z, Wang Y, Qian W, Piao Z, Wang H, Zhang Y. *J Colloid Interface Sci*, 2023, 652: 1653–1664
- 26 Ye F, Zhang S, Cheng Q, Long Y, Liu D, Paul R, Fang Y, Su Y, Qu L, Dai L, Hu C. *Nat Commun*, 2023, 14: 2040
- 27 Zhao Z-, Huang J-, Liao P-, Chen X-. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301767
- 28 Liu Y-, Huang J-, Zhu H-, Liao P-, Chen X-. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202311265
- 29 Zhu HL, Huang JR, Liao PQ, Chen XM. *ACS Cent Sci*, 2022, 8: 1506–1517
- 30 Xue H, Huang JR, Wang ZS, Zhao ZH, Shi W, Liao PQ, Chen XM. *Chin J Catal*, 2023, 53: 102–108
- 31 Xue H, Zhao ZH, Liao PQ, Chen XM. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 16978–16982

Designing bifunctional electrocatalysts for improving cell energy efficiency of electrochemical CO₂ reduction reaction

Jia-Run Huang^{1†}, Meng-Di Zhang^{1†}, Pei-Qin Liao^{1*}, Xiao-Ming Chen^{1,2*}

¹MOE Key Laboratory of Bioinorganic and Synthetic Chemistry, School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China

²Chemistry and Chemical Engineering Guangdong Laboratory, Shantou 515021, China

†These authors contributed equally

*Corresponding authors (email: liaoq3@mail.sysu.edu.cn; cxm@mail.sysu.edu.cn)

Abstract: Electrochemical CO₂ reduction reaction (eCO₂RR) is increasingly recognized as one of the most attractive strategies for achieving carbon neutrality. Consequently, a plethora of research has been devoted to developing efficient catalysts for eCO₂RR. However, the anodic reaction, a crucial component of the electrolytic cell, is often overlooked. The cell energy efficiency and the value of the catalytic products depend fundamentally on the combined overpotentials of both the cathode and anode. Unfortunately, most reports on bifunctional catalysts for the eCO₂RR and anodic reaction show very low current densities, far from what is required for commercial applications. Recently, integrating oxidation and reduction sites into a catalyst has been proven to be a feasible strategy for improving cell energy efficiency of electrochemical CO₂ reduction reaction. This article reviews some representative recent reports relevant to the above strategy and discusses potential opportunities for future research.

Keywords: eCO₂RR, electrocatalyst, carbon neutrality, dual functional electrocatalyst, energy efficiency

doi: [10.1360/SSC-2024-0159](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0159)