

钴基催化剂电催化还原 CO₂ 研究进展

董仲珍¹,冯强²,郑鑫³

- (1. 日照市生态环境保护服务中心, 山东日照 276826;
2. 日照市生态环境监测中心, 山东日照 276826;
3. 五莲县环境监测站, 山东日照 262300)

摘要: 将 CO₂ 在可再生电力驱动下电催化还原成燃料, 用于替代化石燃料和应对 CO₂ 排放增加导致的气候变化问题是一种潜在的清洁战略。主要综述了各种钴基催化剂在电催化 CO₂ 还原方面的应用。金属钴催化性能较差, 法拉第效率低于 85%。然而, 钴氧化物、钴酞菁、钴卟啉、钴基金属有机框架和共价有机框架通过金属参杂、碳基材料固定等手段能显著提高稳定性和催化性能。目前, CO₂ 的还原主要产生 C1 和 C2 产物, 而较难生产 C3 和 C4 产物。此外, 竞争性析氢反应抑制了 CO₂ 还原。未来, 高效性和专一性催化剂的研发是 CO₂ 资源化回收的关键。

关键词: 二氧化碳; 电催化还原; 钴; 气候变化; 催化剂

DOI: 10.13358/j.issn.2096-9309.2022.0331.02

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 2096-9309(2022)04-0026-07

引用格式: 董仲珍, 冯强, 郑鑫. 钴基催化剂电催化还原 CO₂ 研究进展[J]. 河北环境工程学院学报, 2022, 32(4): 26-31+37.

工业化革命以来, 人类生产生活对化石燃料的需求与日俱增, 不可避免地导致大气中 CO₂ 浓度的上升, 以及可利用化石燃料储量的下降。全球二氧化碳排放量已增长到每年约 350~400 亿 t, 随着发展中国家进一步工业化, 未来几年可能会继续增加^[1]。CO₂ 被认为是造成温室效应和气候变化的主要气体之一。根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)的预测, 到 2050 年, 全球二氧化碳排放量需要减少 50%~85% (与 2000 年的水平相比), 才能将长期全球平均气温上升限制在 2.0~2.4 °C^[2]。大气 CO₂ 浓度升高问题可以通过捕获、封存等技术在一定程度上得到缓解^[3]。然而, CO₂ 的转换、利用或回收方案可能更理想, 因为在解决环境问题的同时也满足了对能源的需求。

以 CO₂ 为原料的转化过程可以产生多种能源物质如一氧化碳、甲烷、甲醇、乙醇、甲酸和合成气等。CO₂ 可以通过多种途径进行转化, 包括化

学、光化学^[4]、电化学^[5-6]、生物转化^[7]。与其他转化过程相比, 电化学还原具有许多优势。例如, 电化学转换可以通过调节施加的电极电位直接控制, 反应可以由可再生的风能、太阳能和碳氢燃料生产的电力驱动; 此外, 电化学系统的占地面积相对较小, 在室温运行, 化学物质投入量少, 并且很容易扩大规模以适应应用^[8-9]。许多具有高催化性能、高选择性、高稳定性和低过电位的贵金属, 如 Au、Ag、Pt、Pd、Rh 作为催化剂已被用于电催化 CO₂ 还原反应(CO₂RR)^[10]。然而, 贵金属高昂的成本阻碍了它们在 CO₂RR 中的规模化应用。钴属于第 VIII-B 族元素, 作为一种地球丰度较高的过渡金属, 其具有高导电性、高催化性能、热稳定性、独特的电子特性和化学稳定性, 这使得钴催化剂成为替代贵金属用于 CO₂RR 的前景材料^[11]。近年来, 钴催化剂及其衍生品, 包括金属钴、原子钴、钴氧化物、钴酞菁、钴卟啉、钴金属有机配合物等

收稿日期: 2022-03-31

作者简介: 董仲珍(1985-), 女, 山东泰安人, 毕业于华东交通大学环境工程专业, 硕士, 中级工程师, 主要从事大气污染物监测技术的研究。

被广泛用于 CO₂RR。因此,本研究综述了这些催化剂应用于 CO₂RR 的研究进展,以期为优良催化剂的制备及碳排放治理提供参考。

1 电催化还原 CO₂

CO₂ 作为有机物燃烧后的主要产物之一,其电化学还原存在以下几个难点:首先,CO₂ 化学惰性高,分子中的碳原子采用 sp 杂化的形式与两个氧原子键合,C=O 双键键长 116 pm,碳原子与氧原子形成大 π 键。这一稳定结构赋予 CO₂ 分子很高的化学惰性,其在催化位点上的吸附及后续的碳氧键断裂等过程都较为困难。其次,CO₂ 在水中的溶解度低,在室温、标准大气压条件下,CO₂ 分子在水中的溶解度约为 0.034 mol/L,且与碳酸、碳酸氢根、碳酸根等水解产物存在动态平衡,这些产物均难以直接在电催化条件下被还原^[12]。再者,CO₂ 单电子还原为 CO₂^{·-} 的电势较高,在中性水介质中与标准氢电极(SHE)相比达到 -1.90 V^[13]。最后,CO₂ 还原涉及多重且复杂的电子转移/质子化耦合过程,因而有许多可能的反应途径,可产生从 C1(CO、甲酸盐、甲醇、甲醛和 CH₄)、C2(乙烯、乙醇、醋酸盐、草酸或草酸盐)到 C3(丙醇)的多种化合物,严重限制了反应的选择性^[14-15]。

用于 CO₂ 电催化还原的设备通常有四个组成部分(图 1),包括具有高电导率并允许反应底物和产物快速传质的电解质、减少液体产物氧化的质子膜、涂有高活性和耐用的催化剂的阴极和阳极^[16]。当向电极施加外部电压时,CO₂ 的电催化还原反应发生在阴极的催化剂-电解质界面。

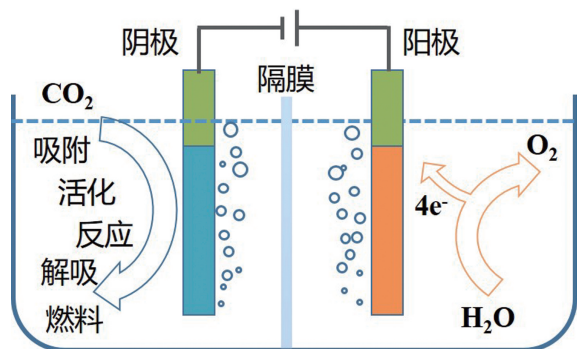


图 1 典型的电催化 CO₂ 还原反应池^[16]

通常,催化还原过程包括四个主要步骤:首先,CO₂ 在催化剂表面的化学吸附;其次,CO₂ 化学活化为 CO₂^{·-};再者,多个电子/质子转移过程导致 CO₂ 还原;最后,各种产物从催化剂表面脱附^[17]。

2 钴基催化剂电催化还原 CO₂

2.1 金属钴

金属钴自身具备一定催化性能,当形成纳米

颗粒、氮-碳掺杂或与其他金属制备合金后,其催化性能将得到提升。Huang 等^[18]合成了分散在单层氮掺杂石墨烯上的钴纳米粒子,在 0.1 mol/L NaHCO₃ 电解质中将 CO₂ 选择性电催化还原为甲醇,电位为 -0.90 V vs. SCE(饱和甘汞电极)时,甲醇的最大法拉第效率(FE)达到 71.4%。Liu^[19]合成了 Co@N-C 材料用于 CO₂RR,暴露在材料表面的 Co 主要促进析氢反应(HER)过程产生 H₂,而由碳-氮骨架包裹的 Co 颗粒提供电子并通过 Co-NC 骨架将电子传递给 CO₂ 分子,促进 CO₂ 还原。酸处理的 Co@N-C 在 -0.57 V vs. RHE(可逆氢电极)的电位下电催化 CO₂ 还原为 CO 的 FE 仅为 60%。Zhang 等^[20]首次通过冷氢气等离子活化法在室温下原位制备了 AgCo 合金电催化剂。电化学测试表明 AgCo 对 CO₂ 还原产乙醇表现出高催化活性,在电流密度为 7.4 mA·cm⁻² 时乙醇的 FE 达到 72.3%。Grote 等^[21]发现 Cu-Co 薄膜材料在电催化还原 CO₂ 方面具有巨大潜力,在催化剂中 Co 含量为 5%~15%时,CO₂ 倾向于还原形成 C2 物质。张文彪^[22]构建了 Co_xNi_{1-x} 合金/碳纳米纤维用于电催化 CO₂ 还原。电流密度达到 13.4 mA·cm⁻² 时,在 0.5 mol/L NaHCO₃ 电解质中电催化 CO₂ 还原为 CO 的 FE 达到 85%。

2.2 单原子钴

单原子催化剂在 CO₂RR 中具有巨大潜力。Yang^[23]通过构建独立的、交联的和高产的碳膜(表示为 CoSA/HCNFs)来最大限度地利用单原子钴位点,电流密度为 67 mA·cm⁻² 时 CO₂ 还原 CO 的 FE 可以达到 91%。He^[24]使用第一性原理方法和计算氢电极模型研究了负载在缺陷石墨烯上的单个金属原子电催化 CO₂ 还原的性能。五种过渡金属 Ag、Cu、Pd、Pt 和 Co 催化剂能普遍提升 C1 产物的生成速率。Su^[25]尝试使用配位数作为控制参数来提高金属的电催化性能。开发了用配位不饱和 3d 金属原子(Co、Ni 或 Cu)修饰的共价三嗪骨架(CTF)材料。Co-CTF 和 Ni-CTF 材料有效地将电催化 CO₂ 还原为 CO 的电位降低到 -0.5 V,CO 的 FE 达到 90%。

Ren^[26]设计了一系列具有明确活性位点电子结构的单 Co 原子电催化剂。实验和密度泛函理论计算结果表明,引入硝基配体具有吸电子能力的单 Co 原子催化中心有利于催化 CO₂ 还原。Liu 等^[27]研究了过渡金属-四氰基醌二甲烷单分子层作为单原子催化剂电催化 CO₂ 还原的性能。结

果表明,所研究的十种过渡金属原子对析氢反应具有良好的抑制作用。Hou^[28]通过热解钴金属三联吡啶(Tpy)有机金属配合物合成具有明确位点的单原子Co催化剂Co-Tpy-C。Co-Tpy-C电催化CO₂还原为CO的FE在电位为-1.0V vs. RHE时超过95%。Gao等^[29]制造了由纯钴金属以及钴金属和氧化钴的共存形式组成的四原子层催化剂。电化学测试表明,CO₂电还原过程中主要产生甲酸盐(HCOO⁻)。原子层的部分氧化进一步增加了它们的内在活性,能够在40h测试周期内实现约10 mA·cm⁻²的稳定电流密度,在仅0.24V的过电位下具有约90%的甲酸盐选择性。

2.3 钴氧化物

氧化物Co₃O₄似乎是电催化CO₂还原最具竞争力的候选材料之一。Co₃O₄具有环境友好、成本低、储量丰富等特点;此外,其结构为非正态尖晶石结构,四面体间隙中含有CO²⁺离子,而八面体间隙中包含Co³⁺离子,其独特的晶体结构使其具有较高的环境稳定性^[30]。

Yadav等^[5]探讨了Co₃O₄作为阳极电催化CO₂还原的性能。在0.5 mol/L KHCO₃溶液中,1.5~3.5V电压下进行电催化测试时,CO₂主要还原为乙醇,在2V电压下反应5min,乙醇的最大FE为96.15%。此外,在石墨板上沉积合成的Zn和Co₃O₄电极,分别用作阴极和阳极用于电催化CO₂还原。液相色谱检测表明HCOOH是在该条件下形成的唯一还原产物。在电压为1.5V时的KHCO₃电解质溶液中反应10min后,HCOOH的最大FE为78.54%^[31]。Aljabour^[32]进行了半导体Co₃O₄纳米纤维电催化CO₂还原的探索,CO₂转化为CO的FE为65%。Zhang等^[33]通过在Co₃O₄-CeO₂/低石墨碳(Co₃O₄-CeO₂/LGC)上制造氧空位来降低电催化CO₂还原生成甲酸盐的过电位。实验结果表明,在Co₃O₄-CeO₂/LGC电极上CO₂转化为甲酸盐的过电位仅为0.31V vs. RHE,在电位为0.75V vs. RHE时,甲酸盐的FE为76.4%,并能稳定运行45h。Gao等^[34]探究了氧空位在钴单晶胞层电催化CO₂还原中的作用。在40h测试周期内,富含空位的氧化钴单晶胞层具有2.7 mA·cm⁻²的电流密度,甲酸盐的FE为85%。

2.4 钴酞菁

钴酞菁(CoPc)是钴的大环配合物,其分子由一个酞菁(Pc)环和中心的Co金属离子组成^[35]。早在1974年,Meshitsuka等^[36]就探究了吸附在石

墨上的CoPc电催化CO₂还原的性能。为了实现CoPc的高稳定性与催化选择性,一系列措施被用来提升其催化性能,包括固定在碳基材料如活性炭、碳纳米管、石墨、石墨烯;基团取代,碳-氮参杂,聚合钴酞菁等。Zhang等^[37]制备的钴酞菁/碳纳米管(CoPc/CNT)复合催化剂,在电流密度为15.0 mA·cm⁻²,电位为0.52V时,电催化CO₂还原为CO的FE效率为98%,转换效率(TOF)为4.1 s⁻¹。Chen等^[38]将聚合CoPc催化剂负载在CNT上作为工作电极,CoPPc-CNT的起始电位为-0.35V vs. RHE时,CO的FE达到96%。马静静^[39]制备了碳-氮参杂钴酞菁(CoPc/N-C)用于电催化CO₂还原,在0.1 mol/L KHCO₃电解液中进行电化学测试,电位为-1V vs. RHE时,CO的FE>85%,其优异的电催化性能归因于复合材料中CoPc与N-C载体之间的协同作用。

Gu等^[40]使用石墨二炔/石墨烯(GDY/G)异质结构作为二维导电支架来锚定CoPc。在H电池中进行电化学测试,在电位为-1.0V vs. RHE,电流密度为12 mA·cm⁻²时,CO的FE为96%,TOF达到37 s⁻¹。类似地,石墨烯中引入丰富的本征缺陷可以促进石墨烯基底和CoPc之间的 π 电子转移,产生更多的电催化活性Co位点并导致CO²⁺/Co⁺还原电位正移,从而增强了CO₂化学吸附^[41]。于学政^[42]将单层分散的CoPc耦合在缺陷石墨烯上制得CoPc/DG复合材料,CO的FE在电位为-1.08V vs. RHE时达到94%,而H₂的FE仅为5%。经过11000s的连续催化反应,CO的FE仍保持在93%。

2.5 钴卟啉

钴卟啉作为另一种较为高效的CO₂RR催化剂,通过外围功能化或异质化同样可提高其催化性能。Pander^[43]使用简便的电聚合工艺制备了用钴卟啉薄膜修饰的电极。该电极在水溶液中可将CO₂电催化还原为CO,在过电位为450mV时,FE达到(84±2)%。四苯基钴卟啉(CoTPP)可被用作均相和非均相条件下的催化剂。将CoTPP直接固定在碳纳米管上后电催化能力显著增强,在水介质中,电催化CO₂还原为CO的FE大于90%^[44]。Zhang等^[45]将两种带相反电荷的钴卟啉固定在碳上并在350℃下的温和热解,使钴卟啉失去一些外围基团并紧密吸附在碳上。在430mV的低过电位下将CO₂电催化还原为CO,FE和电流密度分别为88%和8 mA·cm⁻²。Zhu

等^[46]在石墨烯载体上引入氮原子后,钴卟啉/石墨烯复合材料的催化活性提高了两倍。在低容量三电极电池中测试了电催化 CO₂ 还原的电化学性能,在电位为-0.4 V vs. RHE 时,CO 的 FE 达到 80%。

Dou 等^[47]通过在钴卟啉配体上添加更多的芳族取代基来扩大 π 共轭,改变的 π 电子体系赋予了所制备的钴卟啉更强的催化性能。在电位为-0.6 V vs. RHE 时,CO 的 FE 高达 95%,TOF 为 2.1 s⁻¹。此外,TiO₂ 也被用作固定四苯基钴卟啉(CoTPP)的载体,电化学测试结果发现 TiO₂ 的晶相明显影响 CO₂ 的电催化还原。锐钛矿相比金红石相表现出更高的活性和选择性,因为增强的电导率反过来使载体和 CoTPP 之间的电子转移更快^[48]。

2.6 钴基金属有机框架/共价有机框架

金属有机框架(MOF)和共价有机框架(COF)的网状化学可调控二氧化碳转化为增值产品^[49]。然而,这种可调特性被较差的导电性所阻碍。通过在无机组分中适当使用钴、铜等金属取代可克服上述问题。Meng^[50]通过铜和金属酞菁配位制备的导电二维 MOF 具有高电导率,合成的 CoPc-Cu-NH 和 CoPc-Cu-O 电催化 CO₂ 还原为 CO 的 TOF 分别为 1.15 s⁻¹ 和 0.63 s⁻¹。Lin^[51]以钴卟啉作为结构单元,通过亚胺键键合形成 COF 用于电催化 CO₂ 还原为 CO。随着链长度的增加,CO 的 TOF 高达 2.6 s⁻¹,比正常钴络合物高约 26 倍。Han 等^[52]制备了二维聚酰亚胺连接的酞菁 COF(表示为 CoPc-PI-COF-1 和 CoPc-PI-COF-2)。在 0.5 mol/L 的 KHCO₃ 电解质中,在-0.80 V vs. RHE 的电位下,CoPc-PI-COF-1 和 CoPc-PI-COF-2 电催化 CO₂ 还原为 CO 的 FE 分别为 97% 和 96%。然而,在电位为-0.90 V 时,CoPc-PI-COF-1 表现出更大的电流密度(-21.2 mA·cm⁻²),和 TOF(2.2 s⁻¹)。

Zhang 等^[53]将钴卟啉精确锚定在二维 MOF 纳米片(Zr-BTB)上获得超薄二维 MOF 纳米片(TCPP(Co)/Zr-BTB)用于电催化 CO₂ 还原。与分子钴卟啉相比,合成的催化剂由于活性位点利用率高,在电位为-0.92 V vs. RHE 时电催化 CO₂ 还原为 CO 的 TOF 高达 1.32 s⁻¹。通过对氨基甲基苯甲酸(PABA)、对磺基苯甲酸钾(PSBA)和对氨基苯甲酸(PSABA)改性后的二维 MOF 纳米片 TCPP(Co)/Zr-BTB-PABA、TCPP(Co)/Zr-BTB-PSBA、TCPP(Co)/Zr-BTB-PSABA 中 TCPP(Co)/Zr-BTB-PSABA 表现出最佳电催化性能,在电位

为-0.769 V vs. RHE 时,电催化 CO₂ 还原为 CO 的 FE 和 TOF 分别为 85.1% 和 1.48 s⁻¹。Matheu 等^[54]制备了一种含有钴酞菁的 MOF 用于电催化 CO₂ 还原,在电位为-0.52 V vs. RHE 时,电催化 CO₂ 还原为 CO 的 FE,电流密度和 TOF 分别为 80%,-16.5 mA·cm⁻²,和 0.20 s⁻¹。Zhang 等^[55]合成了一种新型混合金属 MOF(Ag₄CO₂(PYZ)PDC₄)用于电催化 CO₂ 还原,催化剂在 0.1 mol/L KHCO₃ 电解质中电催化 CO₂ 还原为 CO 的 FE 为 55.6%。

3 结论与展望

钴形成的一系列催化剂降低了 CO₂ 电催化还原过程的反应能垒,从而实现 CO₂ 向 C1、C2、C3、C4 产物转化。固定、包埋、基团取代等手段可以提高钴氧化物、钴卟啉、钴酞菁、钴基金属有机框架/共价有机框架的电催化性能和稳定性。目前,钴基催化剂已实现了电催化 CO₂ 转化成 CO 或甲酸等 C1 产物,但较难实现 CO₂ 直接向 C2、C3 产物转化。尽管目前的研究取得了较大进展,但仍然存在以下挑战:

(1) 电化学 CO₂ 还原涉及多个电子/质子耦合过程,并且在固定的过电位上可能存在不同的反应途径。提高催化剂的选择性仍然是一个挑战。

(2) 电化学 CO₂ 还原产物包括气态和液态,产物的快速解吸会破坏微观结构并阻碍电解液扩散。此外,催化剂的活性位点也可能被电解液中的反应中间体、副产物和杂质堵塞。迄今为止报道的催化剂的稳定性尚未达到 1 000 h。

(3) 电催化 CO₂ 还原过程常伴随析氢反应发生,如何抑制副产物的生成和目标产物的纯化是难点。

(4) 目前的研究都是基于实验室控制手段,自然大气条件组分复杂,从大气中如何分离 CO₂ 并高效吸附于催化剂用于还原实验的数据缺乏。

(5) 近年来,共价有机框架(COF)和共价有机框架(MOF)的合成方法和应用取得了快速发展。然而,高度稳定的功能性 COF 的合成仍然是一个巨大的挑战

未来,需要进一步探索的方向有:

(1) 加强催化剂与 CO₂ 分子的结合是非常必要的。没有 CO₂ 分子的结合位点,CO₂ 不能集中在催化剂周围,催化中心难以接触、活化和转化 CO₂ 分子。因此,非常需要在催化剂中引入 CO₂ 亲和性官能团。特别是,如果空间位阻可以忽略不计,则预计此类官能团将位于金属中心附近。据报道,具有-OH 和-NH₂ 基团的配体有利于 CO₂ 捕获。其次,金属中心周围配体上的配位原

子的路易斯碱度也会影响催化剂的催化性能。原则上,配位原子的弱路易斯碱度容易导致金属中心被还原,这将降低电催化 CO₂ 还原的过电位。

(2)金属配合物为开发 CO₂ 还原催化剂提供了完善的研究平台。但仍然需要使用有机金属配合物来增加材料的共轭性,以克服高于八电子体系催化剂的电导率问题。

(3)通过实际应用了解催化剂的活性位点、还原途径和中间体类型至关重要。空气中的 CO₂ 与其他气体混合存在,必须测试存在其他气体组分时催化剂电催化 CO₂ 还原的性能以揭示催化剂实际应用的活性和稳定性。

(4)钴基催化剂使用带有饱和 CO₂ 的液体电解质进行还原反应,这会导致电催化 CO₂ 还原过程中电流密度过低,可以通过引入气体扩散电极来克服液体电解质的溶解度问题并实现高电流密度(>100 mA·cm⁻²)。

参考文献

- [1] BAUER N, MOURATIADOU I, LUDERER G, et al. Global fossil energy markets and climate Change mitigation—an analysis with REMIND[J]. *Climatic Change*, 2016, 136(1): 69–82.
- [2] MCGLADE C, EKINS P. The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 C[J]. *Nature*, 2015, 517(7533): 187–190.
- [3] MANBECK G F, FUJITA E. A review of iron and cobalt porphyrins, phthalocyanines and related complexes for electrochemical and photochemical reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 2015, 19(1/3): 45–64.
- [4] BAI S, JIANG J, ZHANG Q, et al. Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(10): 2893–2939.
- [5] YADAV V S K, PURKAIT M K. Electrochemical studies for CO₂ reduction using synthesized Co₃O₄ (anode) and Cu₂O (cathode) as electrocatalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(10): 6670–6677.
- [6] YOON SUK LEE L, WONG K-Y. Electrocatalytic reduction of carbon dioxide[J]. *Chem*, 2017, 3(5): 717–718.
- [7] BAJRACHARYA S, SRIKANTH S, MOHANAKRISHNA G, et al. Biotransformation of carbon dioxide in bioelectrochemical systems: State of the art and future prospects[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 256–273.
- [8] KUMAR B, BRIAN J P, ATLA V, et al. New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Catalysis Today*, 2016, 270: 19–30.
- [9] GENG Z, KONG X, LI Q, et al. Engineering electronic structures of nanomaterials toward carbon dioxide electroreduction[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2019, 17: 7–15.
- [10] YASEEN M, HUMAYUN M, KHAN A, et al. Preparation, functionalization, modification, and applications of nanostruc-
- [11] USMAN M, HUMAYUN M, GARBA M D, et al. Electrochemical reduction of CO₂: A review of cobalt based catalysts for carbon dioxide conversion to fuels[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(8): 2029.
- [12] 张超, 鲁统部. 电催化二氧化碳还原合成二碳产物[J]. *科学通报*, 2020, 65(31): 3401–3417.
- [13] CHEN Z, CONCEPCION J J, BRENNAMAN M K, et al. Splitting CO₂ into CO and O₂ by a single catalyst[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(39): 15606–15611.
- [14] 李忠义, 马静静, 郑岳青. 酞菁钴(CoPc)基电极材料在电催化 CO₂ 还原反应中应用的研究进展[J]. *化学试剂*, 2021, 43(8): 1048–1060.
- [15] BIRDJA Y Y, SHEN J, KOPER M T M. Influence of the metal center of metalloprotoporphyrins on the electrocatalytic CO₂ reduction to formic acid[J]. *Catalysis Today*, 2017, 288: 37–47.
- [16] HAO J, SHI W. Transition metal (Mo, Fe, Co, and Ni)-based catalysts for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(7): 1157–1166.
- [17] ABDINEJAD M, HOSSAIN M N, KRAATZ H-B. Homogeneous and heterogeneous molecular catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(62): 38013–38023.
- [18] HUANG J, GUO X, YUE G, et al. Boosting CH₃OH production in electrocatalytic CO₂ reduction over partially oxidized 5 nm cobalt nanoparticles dispersed on single-layer nitrogen-doped graphene[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(51): 44403–44414.
- [19] LIU W, MIAO Z, LI Z, et al. Electroreduction of CO₂ catalyzed by Co@N-C materials[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 32: 241–250.
- [20] ZHANG Q, TAO S, DU J, et al. A cold plasma-activated in situ AgCo surface alloy for enhancing the electroreduction of CO₂ to ethanol[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(17): 8410–8420.
- [21] GROTE J-P, ZERADJANIN A R, CHEREVKO S, et al. Screening of material libraries for electrochemical CO₂ reduction catalysts—Improving selectivity of Cu by mixing with Co[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 248–256.
- [22] 张文彪. 钴基电催化剂的结构设计和性能优化[D]. 广州:暨南大学, 2019.
- [23] YANG H, LIN Q, WU Y, et al. Highly efficient utilization of single atoms via constructing 3D and free-standing electrodes for CO₂ reduction with ultrahigh current density[J]. *Nano Energy*, 2020, 70: 104454.
- [24] HE H, JAGVARAL Y. Electrochemical reduction of CO₂ on graphene supported transition metals—towards single atom catalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(18): 11436–11446.
- [25] SU P, IWASE K, HARADA T, et al. Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO₂ electrochemical reduction[J]. *Chemical Science*, 2018, 9(16): 3941–3947.

- [26] REN X, LIU S, LI H, et al. Electron-withdrawing functional ligand promotes CO₂ reduction catalysis in single atom catalyst [J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63(12): 1727-1733.
- [27] LIU J-H, YANG L-M, GANZ E. Electrochemical reduction of CO₂ by single atom catalyst TM-TCNQ monolayers[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(8): 3805-3814.
- [28] HOU P, SONG W, WANG X, et al. Well-defined single-atom cobalt catalyst for electrocatalytic flue gas CO₂ reduction [J]. *Small*, 2020, 16(24): 2001896.
- [29] GAO S, LIN Y, JIAO X, et al. Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel[J]. *Nature*, 2016, 529(7584): 68-71.
- [30] SUN Y, GAO S, LEI F, et al. Atomically-thin non-layered cobalt oxide porous sheets for highly efficient oxygen-evolving electrocatalysts[J]. *Chemical Science*, 2014, 5(10): 3976-3982.
- [31] YADAV V S K, PURKAIT M K. Electrochemical reduction of CO₂ to HCOOH using zinc and cobalt oxide as electrocatalysts [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(9): 7348-7354.
- [32] ALJABOUR A, COSKUN H, APAYDIN D H, et al. Nanofibrous cobalt oxide for electrocatalysis of CO₂ reduction to carbon monoxide and formate in an acetonitrile-water electrolyte solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 229: 163-170.
- [33] ZHANG Q, DU J, HE A, et al. Low overpotential electrochemical CO₂ reduction to formate on Co₃O₄-CeO₂/low graphitic carbon catalyst with oxygen vacancies [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 279: 120946.
- [34] GAO S, SUN Z, LIU W, et al. Atomic layer confined vacancies for atomic-level insights into carbon dioxide electroreduction[J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1-9.
- [35] WU X, SUN J W, LIU P F, et al. Molecularly dispersed cobalt phthalocyanine mediates selective and durable CO₂ reduction in a membrane flow cell [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(11): 2107301.
- [36] MESHITSUKA S, ICHIKAWA M, TAMARU K. Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1974(5): 158-159.
- [37] ZHANG X, WU Z, ZHANG X, et al. Highly selective and active CO₂ reduction electrocatalysts based on cobalt phthalocyanine/carbon nanotube hybrid structures[J]. *Nature communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [38] CHEN J, LI J, LIU W, et al. Facile synthesis of polymerized cobalt phthalocyanines for highly efficient CO₂ reduction [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(22): 6056-6061.
- [39] 马静静, 朱红林. CoPc/N-C 催化剂的制备及 CO₂ 电催化还原[J]. *化学试剂*, 2021, 43(3): 267-273.
- [40] GU H, ZHONG L, SHI G, et al. Graphdiyne/graphene heterostructure: A universal 2D scaffold anchoring monodispersed transition-metal phthalocyanines for selective and durable CO₂ electroreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(23): 8679-8688.
- [41] LIANG F, ZHANG J, HU Z, et al. Intrinsic defect-rich graphene coupled cobalt phthalocyanine for robust electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(21): 25523-25532.
- [42] 于学政. 酞菁铁(钴)/缺陷石墨烯复合材料的电催化性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2021.
- [43] PANDER J E, FOGG A, BOCARSLY A B. Utilization of electropolymerized films of cobalt porphyrin for the reduction of carbon dioxide in aqueous media [J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(22): 3536-3545.
- [44] HU X M, RONNE M H, PEDERSEN S U, et al. Enhanced catalytic activity of cobalt porphyrin in CO₂ electroreduction upon immobilization on carbon materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(23): 6468-6472.
- [45] ZHANG X, LIU H, QIN J, et al. Mild pyrolysis of ionic self-assembled cobalt porphyrins on carbon toward efficient electrochemical conversion of CO₂ to CO [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(39): 5659-5662.
- [46] ZHU M, CAO C, CHEN J, et al. Electronic tuning of cobalt porphyrins immobilized on nitrogen-doped graphene for CO₂ reduction [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(4): 2435-2440.
- [47] DOU S, SUN L, XI S, et al. Enlarging the π -conjugation of cobalt porphyrin for highly active and selective CO₂ electroreduction [J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(9): 2126-2132.
- [48] GU S, MARIANOV A N, XU H, et al. Effect of TiO₂ support on immobilization of cobalt porphyrin for electrochemical CO₂ reduction [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 80: 20-27.
- [49] KHAN N A, HUMAYUN M, USMAN M, et al. Structural characteristics and environmental applications of covalent organic frameworks [J]. *Energies*, 2021, 14(8): 2267.
- [50] MENG Z, LUO J, LI W, et al. Hierarchical tuning of the performance of electrochemical carbon dioxide reduction using conductive two-dimensional metallophthalocyanine based metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(52): 21656-21669.
- [51] LIN S, DIERCKX C S, ZHANG Y B, et al. Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water [J]. *Science*, 2015, 349(6253): 1208-1213.
- [52] HAN B, DING X, YU B, et al. Two-dimensional covalent organic frameworks with cobalt(ii)-phthalocyanine sites for efficient electrocatalytic carbon dioxide reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(18): 7104-7113.
- [53] ZHANG X D, HOU S Z, WU J X, et al. Two-dimensional metal-organic framework nanosheets with cobalt-porphyrins for high-performance CO₂ electroreduction [J]. *Chemistry*, 2020, 26(7): 1604-1611.
- [54] MATHEU R, GUTIERREZ-PUEBLA E, MONGE M A, et al. Three-dimensional phthalocyanine metal-catecholates for high electrochemical carbon dioxide reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(43): 17081-17085.
- [55] ZHANG S-Y, YANG Y-Y, ZHENG Y-Q, et al. Ag-doped Co₃O₄ catalyst derived from heterometallic MOF for syngas production by electrocatalytic reduction of CO₂ in water [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, 263: 44-51.

- [7] 祁潇哲,贺晓云,黄昆仑.转基因生物食用安全评价技术体系及其发展趋势[J].中国农业大学学报,2019,24(7):71-78.
- [8] 韦敏.转基因作物知识产权法哲学及全球知识监管[J].自然

- 辩证法研究,2019,35(6):50-55.
- [9] 解志勇.卫生法基本原则论要[J].比较法研究,2019(3):1-20.

The Paths of International Environmental Law Regulation of GM Risks

Zhang Youjia, Zheng Feifan

(School of Humanity and Law, Northeastern University, Shenyang Liaoning 110819, China)

Abstract: Transgenic technology has brought great value to mankind, but also poses great risks to the ecological environment. The inherent classlessness and global nature of GM technology, unlike ordinary science and technology, has posed new requirements and challenges for the development of international environmental law. The current general principles of international environmental law are unable to cover the potential risks posed by GM technology, so it is necessary to interpret and combine them in a new era, to examine the whole process of GM technology development from an ephemeral perspective, to incorporate each stage into the scope of legal regulation, to promote further convergence between international environmental law and the technology of the times, and to promote the legal regulation of GM technology through the effective regulation of international law and the transformation of national laws. The legal regulation of GM technology should be promoted through the effective regulation of international law and the translation of domestic law.

Key words: transgenic technologies, risks, international environmental law, regulatory pathways

(编辑:刘艳霞)

(上接第31页)

Advances of Cobalt-based Catalysts in Electrocatalytic Reduction of CO₂

Dong Zhongzhen¹, Feng Qiang², Zheng Xin³

- (1. Rizhao Eco-environmental Protection Service Center, Rizhao Shandong 276826, China;
2. Rizhao Eco-environment Monitoring Center, Rizhao Shandong 276826, China;
3. Wulian County Environmental Monitoring Station, Rizhao Shandong 262300, China)

Abstract: Electrocatalytic CO₂ reduction to fuel powered by renewable electricity is a potential clean strategy to replace fossil fuels and address climate change problems caused by increased CO₂ emissions. In this study, the application of various cobalt-based catalysts for electrocatalytic CO₂ reduction were reviewed. The catalytic performance of metallic cobalt was poor, and the Faradaic efficiency was less than 85%. However, the stability and catalytic ability of cobalt oxide, cobalt phthalocyanine, cobalt porphyrin, cobalt-based metal organic framework and covalent organic framework could be significantly improved by means of metal doping and carbon-based material fixation. Currently, the reduction of CO₂ mainly produces C1 and C2 substances, and it is more difficult to produce C3 and C4 products. In addition, the competitive hydrogen evolution reaction inhibits CO₂ reduction. In the future, the development of efficient and specific catalysts will be the key to CO₂ resource recovery.

Key words: carbon dioxide, electrocatalytic reduction, cobalt, Climate change, catalyst

(编辑:程俊)