

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170616

碳毡负载 Sn 气体扩散电极 CO₂ 电化学还原性能

陈国钱, 叶丁丁, 李俊, 付乾, 张亮, 朱恂, 杨扬

(重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 工程热物理研究所, 重庆 400030)

摘要: 针对 CO₂ 电化学还原中气体扩散电极可强化 CO₂ 的传质, 基于碳毡制备了负载锡-石墨烯催化层的新型气体扩散电极, 研究了 CO₂ 反应条件、电极厚度、催化剂载量及反应电位对 CO₂ 电化学还原性能的影响。实验结果表明: 与溶解态 CO₂ 反应条件相比, 采用气相 CO₂ 反应条件电化学还原性能更好; 一定范围内增加电极厚度和催化剂载量可以增加气-液-固三相反应界面, 提升 CO₂ 电化学还原性能; 随着电解电位负移, 甲酸产量增加, 电流效率先增大后减小; 实验中使用厚度为 5 mm、载量为 5 mg·cm⁻² 的电极, 在 -1.8 V (*vs* Ag/AgCl) 条件下进行电化学还原时, 平均电流密度为 (12.79 ± 1.27) mA·cm⁻², 甲酸电流效率达到最佳为 41.55% ± 2.50%。

关键词: 二氧化碳; 还原; 多孔介质; 碳毡电极; 催化剂载量; 电解电位

中图分类号: TQ 021.4

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) S1—0225—07

Performance of carbon dioxide electrochemical reduction with carbon felt loaded Sn gas diffusion electrode

CHEN Guoqian, YE Dingding, LI Jun, FU Qian, ZHANG Liang, ZHU Xun, YANG Yang

(Key Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Institute of Engineering Thermophysics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Gas diffusion electrode can enhance mass transfer of CO₂ for CO₂ electrochemical reduction. A carbon felt loaded Sn-graphene gas diffusion electrode for electrochemical reduction of CO₂ to formic acid. Effects of CO₂ reaction condition, electrode thickness, Sn loading and electrolytic potential were studied. The results showed that the performance of CO₂ electrochemical reduction was better under the gas phase CO₂ reaction condition than that under dissolved CO₂ condition. Increasing the electrode thickness or Sn loading within an appropriate range led to an improvement in electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid due to the increase in the gas-liquid-solid three-phase interface. The production of formic acid was raised with the negative shift of the electrolytic potential, while the Faraday efficiency increased at first and then decreased. The average current density of (12.79 ± 1.27) mA·cm⁻² and highest Faraday efficiency of 41.55% ± 2.50% for electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid were obtained

2017-05-15 收到初稿, 2017-05-22 收到修改稿。

联系人: 叶丁丁。第一作者: 陈国钱 (1992—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目 (51325602); 国家自然科学基金项目 (51376203); 国家自然科学基金重点国际 (地区) 合作研究项目 (51620105011)。

Received date: 2017-05-15.

Corresponding author: Prof. YE Dingding, dingdingye@cqu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Science Funds for Distinguished Young Scholars of China (51325602), the National Natural Science Foundation of China (51376203) and the International Cooperation and Exchange of the National Natural Science Foundation of China (51620105011).

at -1.8 V (vs Ag/AgCl) using the carbon felt electrode with the electrode thickness of 5 mm and Sn loading of $5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Key words: carbon dioxide; reduction; porous media; carbon felt electrode; catalyst loading; electrolytic potential

引 言

CO₂ 减排是能源科学领域的研究热点之一^[1]。电化学还原 CO₂ 是通过电化学原理将 CO₂ 气体转化为有机燃料的一种方法,该方法不仅具有反应速率快、可常温常压下进行等优势^[2-3],而且可以将可再生能源(风能、太阳能、地热)等间歇式、不稳定的能源转化为液体有机燃料储存,因此是一种非常有前景的储能和 CO₂ 减排方式^[4]。

国内外学者对 CO₂ 还原电极材料进行了大量的实验研究^[5]。CO₂ 电还原中常伴随析氢反应,其竞争作用对 CO₂ 还原产物有较大的影响,从而根据析氢电位不同,可将传统金属电极材料大致分成以下 4 类:第 1 类,较高析氢过电位材料, Pb、Hg、In、Sn、Cd、Tl、Bi 等,主要产物是 HCOOH;第 2 类,中等析氢过电位材料, Au、Ag、Zn 等,主要产物是 CO;第 3 类,较低析氢过电位材料, Ni、Fe、Pt、Ti 等,主要产物是 H₂;第 4 类, Cu, Cu 具有独特的电催化性质^[6],可生成多种燃料产物^[7]。

CO₂ 电化学还原的产物种类繁多,其中甲酸是一种用途广泛的有机化工原料。研究发现锡催化剂可以有效地催化 CO₂ 还原为甲酸^[8],但其电流效率与电极形态及结构等有很大的关系。Machunda 等^[9]通过电化学还原方法将锡颗粒沉积在碳纸表面,电流效率只有 18%;Wu 等^[10]研究了 Sn 催化剂反应过程中工作参数对性能的影响;Chen 等^[11]制作了 Sn/SnO₂ 电极用于 CO₂ 还原,电流效率达到了 58%;Zhang 等^[12]合成锡纳米颗粒用作催化剂,电流效率达到了 93%;Lee 等^[13]研究了 Sn 催化剂的失活机理。此外,为了提高 CO₂ 电化学还原的电流效率,研究学者提出采用气体扩散电极(gas diffusion electrode, GDE),GDE 具有较大的孔隙率,可以在内部形成较多的气-液-固三相反应界面,促进 CO₂ 气体的传输,大大提高了 CO₂ 转化效率。Prakash 等^[14]通过喷涂法将 Sn 颗粒喷涂于石墨盘和气体扩散电极上用于

CO₂ 还原,结果表明具有扩散层的 Sn 电极可强化 CO₂ 的传输,提高催化性能;Wang 等^[15]利用炭黑和 PTFE 混合在高温高压条件下制作气体扩散层,以 Sn 纳米颗粒为催化剂,电流效率达到了 67.2%~73.6%;Castillo 等^[16]和 Wu 等^[17]也用碳纸制作气体扩散层,喷涂锡颗粒作为扩散电极。虽然采用气体扩散电极提高了 CO₂ 的电化学性能,但大多采用碳纸作为扩散层,而碳纸较脆,不利于 CO₂ 电化学还原反应器的放大应用。价格低廉、比表面积更大的碳毡也是一种常用的电极材料,其多孔结构不仅有利于质子和气体的传递,而且可为催化剂提供更多的附着位点,然而还未见到采用碳毡电极的 CO₂ 电化学还原报道。

本工作采用碳毡为基底,负载 Sn-石墨烯制备气体扩散电极,用于 CO₂ 电化学还原制甲酸,并研究 CO₂ 反应条件、电极厚度、催化剂载量及反应电位对 CO₂ 电化学还原性能的影响。

1 实验装置与方法

1.1 电极制备

取直径为 3.6 cm 的圆形碳毡(面积为 10.2 cm²),放入无水乙醇中,超声振荡后在烘箱中干燥,在碳毡的一侧涂 PTFE(含量为 20%)进行憎水处理,然后高温烧结。催化剂浆料通过混合锡粉(Alfa Aesar,粒径为 0.1 μm)、石墨烯、Nafion 溶液、去离子水、异丙醇,再经反复超声振荡和磁力搅拌后喷涂于碳毡另一侧形成催化层。实验中采用 1、2、3、5、8 mm 5 种厚度的碳毡材料,制备了 1、3、5、7 mg·cm⁻² 4 种催化剂载量。

1.2 实验方法

实验中采用的反应器如图 1 所示。电化学还原 CO₂ 在常温常压下典型的三电极体系中进行。负载催化剂的气体扩散电极为工作电极,铂丝为对电极,银/氯化银(Ag/AgCl)电极为参比电极,含饱和 CO₂ 气体的 KHCO₃ 溶液为电解液。采用电化学工作站(普林斯顿, VersaSTATC MC)控制电极电位,通过气体流量计(七星, CS200)控制

气体腔室中 CO₂ 的流速。对反应后的电解液采用离子色谱仪 (Thermo, ICS-5000) 测量甲酸产量。恒电位测试中, 取 60 ml 含饱和 CO₂ 气体、浓度为 0.5 mol·L⁻¹ 的 KHCO₃ 溶液加入电解液腔室, 气体腔室中 CO₂ 流速为 25 ml·min⁻¹, 每个实验点的测试时间均为 20 min。

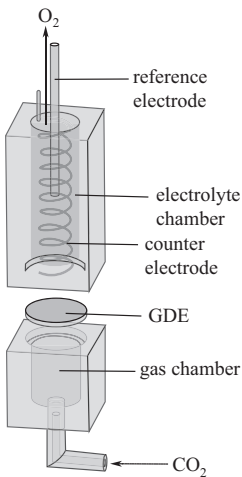


图 1 电化学还原 CO₂ 反应器

Fig. 1 Schematic diagram of CO₂ electrochemical reduction reactor

甲酸的电流效率 (Faraday efficiency) 采用式 (1)^[18] 计算

$$FE_{\text{HCOOH}} = \frac{n_{\text{HCOOH}} n F}{\int_0^t I dt} \times 100\%$$

(1)

式中, n_{HCOOH} 是产物甲酸的物质的量, mol; n 是电子转移数 (CO₂ 还原为 HCOOH, n 为 2); F 是法拉第常数 (为 96485 C·mol⁻¹); I 是电流, A; t 是时间, s。

此外, 采用扫描电子显微镜对电极表面进行表征, 采用 Tafel 曲线计算得到电极动力学参数交换电流密度。

2 实验结果与分析

2.1 CO₂ 反应条件对 CO₂ 电化学还原性能的影响
常温下 CO₂ 可溶于水, 其溶解度为 0.033 mol·L⁻¹, 但其在空气中的扩散系数比在水中高 3~4 个数量级, 因此首先对 CO₂ 在液相或气相反应条件下的电化学还原性能进行测试。对气体扩散电极施加 -1.8 V (vs Ag/AgCl) 恒电位, 催化剂载量为 5 mg·cm⁻², 电极厚度为 5 mm。通过在气体腔室中是否通入 CO₂ 实现溶解态或气相反应条件, 实

验结果如表 1 和图 2 所示。从表 1 中可以看出气相 CO₂ 反应条件下甲酸产量和电流效率分别是仅有溶解态 CO₂ 反应时的 4.1 倍和 4.8 倍。这主要由于气体腔室中通入 CO₂ 时增强了 CO₂ 气体从扩散层到催化层的传质, 而在溶解态反应条件下主要靠电解液中溶解的 CO₂ 进行催化反应, 而溶液中溶解 CO₂ 的量有限, 在电极表面 CO₂ 很快就被耗尽, 而且主要靠扩散向电极表面传递, 其扩散系数又远低于气相 CO₂, 最终使得电极性能较差。

表 1 CO₂ 反应条件对电化学还原性能的影响

Table 1 Effect of CO₂ reaction conditions on performance of CO₂ electrochemical reduction

CO ₂ reaction condition	Current density /mA·cm ⁻²	Formic acid /mg·L ⁻¹	Current efficiency /%
gas phase	12.79±1.27	271.5±19.5	41.55±2.50
dissolved	15.97±0.14	65.81±3.82	8.60±0.50

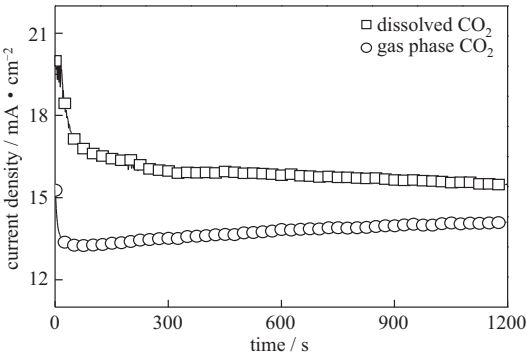


图 2 不同 CO₂ 反应条件下的电流密度曲线

Fig. 2 Current density curves under various reaction conditions of CO₂

采用扫描电子显微镜 (SEM) 对电极的表面形貌进行了表征, 如图 3 所示。由图 3 可知, 碳毡中碳纤维呈无规则分布, 憎水处理后 PTFE 附着在碳纤维表面, 但并未堵塞碳毡的孔隙, 憎水处理的碳毡可以有效防止电解液的渗漏, 同时利于 CO₂ 气体的传输。

采用躺滴法^[19] 测量了憎水处理前后碳毡表面的接触角, 如图 4 所示。经过测量可知憎水处理前接触角为 119°, 由于 PTFE 具有很强的憎水性, 处理后的接触角达 145°。从图 3 (c) 和图 3 (d) 可以看出, 催化剂均匀附着于碳纤维表面, 而且其周围有大量孔隙, 利于电解液的渗透和气体的传输, 在气相反应条件下在电极内部易形成气-液-固三相反应界面。

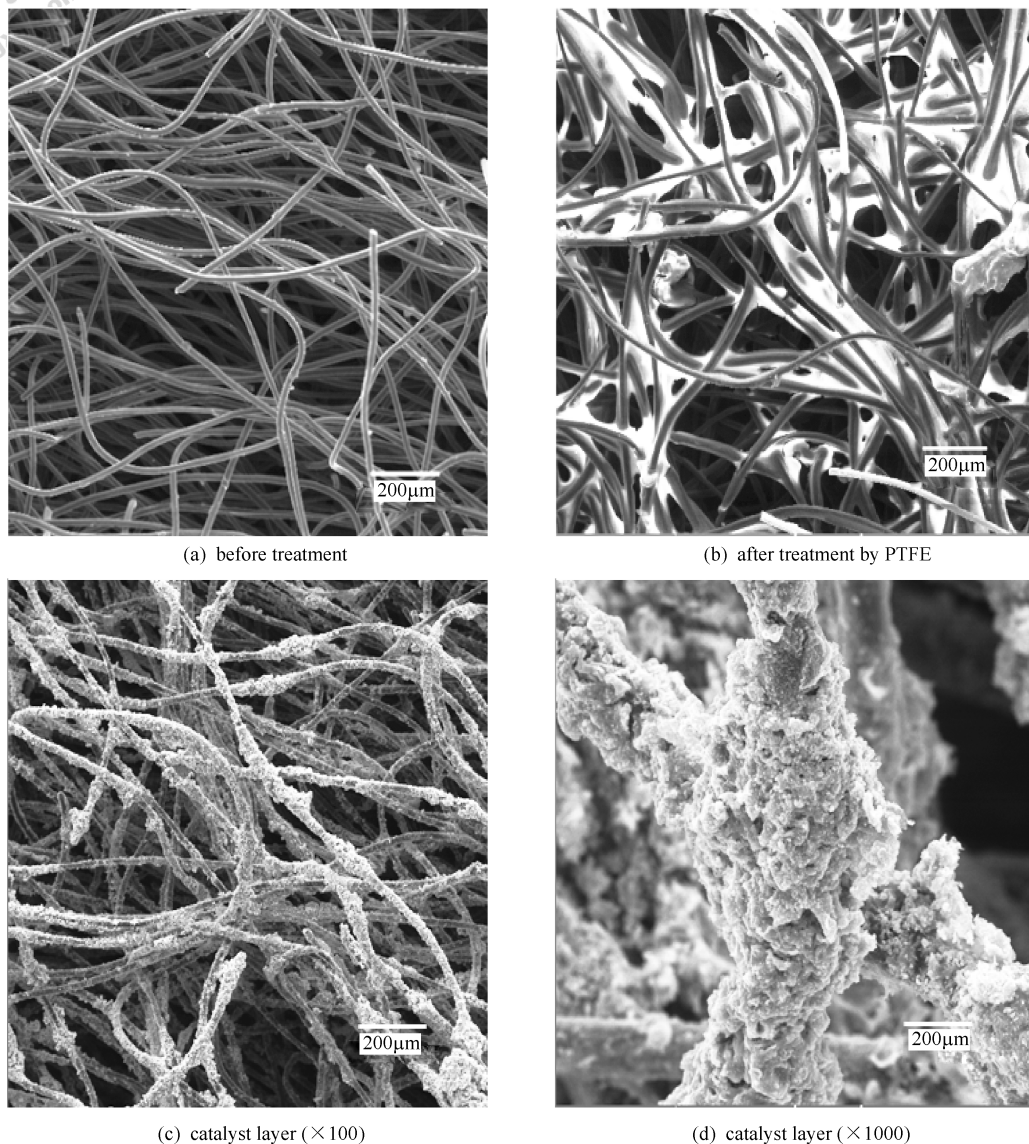


图 3 电极表面的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of carbon felt electrode

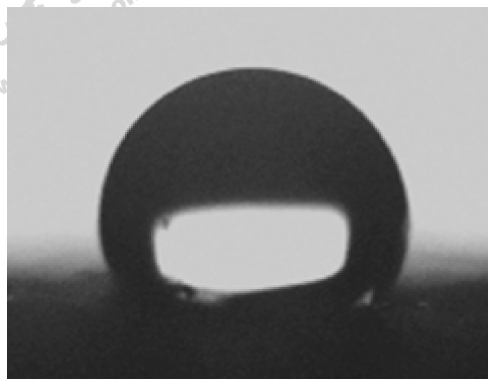
2.2 电极厚度对 CO_2 电化学还原性能的影响

电极厚度不但影响三相反应界面的形成,还影响反应物的传质,实验中针对 5 种不同厚度的电极(1、2、3、5、8 mm)进行了 CO_2 电化学还原性能测试,催化剂载量均为 $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,电解电位为 -1.8 V (*vs* Ag/AgCl)。

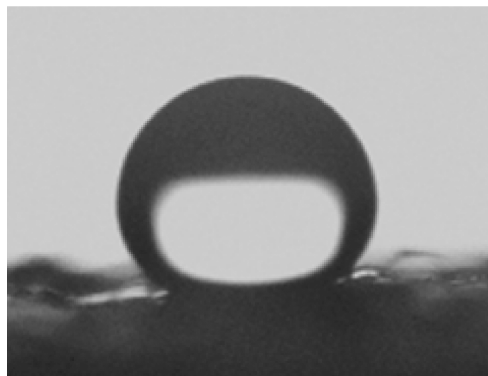
电流密度曲线如图 5 (a) 所示。从图中可以看出,电解过程中电流密度随电极厚度增加而增大,计算得到平均电流密度分别为 $10.06 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (1 mm)、 $12.79 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (2 mm)、 $13.26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (3 mm)、 $13.75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (5 mm)、 $18.40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (8 mm)。在电解过程进行的初期,电流与电极厚度之间没有明显的规律,这主要由于在反应

初期电化学工作站存在电容冲击,而且电解液渗透进入电极需要一定的时间,反应过程还未稳定。当催化剂载量相同时,采用具有三维结构的碳毡材料,较厚的电极可以为催化剂提供更多的附着空间,增加了三相反应界面,因此平均电流密度升高。采用 5 mm 厚的电极时,其平均电流密度比 1 mm 厚的电极提高了 36.7%。

不同电极厚度下甲酸产量和电流效率如图 5 (b) 所示。电极厚度为 5 mm 时电流效率最高 ($41.55\% \pm 2.50\%$),较厚度为 1 mm ($23.30\% \pm 3.90\%$)、2 mm ($27.18\% \pm 4.47\%$)、3 mm ($30.47\% \pm 1.10\%$)、8 mm ($28.10\% \pm 2.90\%$) 的电极分别提高了 78%、53%、36%、48%。从图中可以看



(a) before treatment



(b) after hydrophobic treatment

图 4 接触角测量

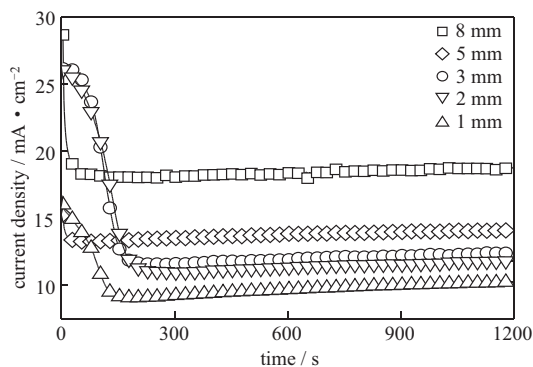
Fig. 4 Measurement of contact angles

出, 随电极厚度的增加, 甲酸产量和电流效率均呈现先增大后减小的趋势。一方面, 厚度增加可以为催化反应提供更多的气-液-固三相反应界面; 另一方面, 过厚的电极会增加 CO_2 气体的传输阻力, 又使得电极性能下降。但在 CO_2 不足时, 电极发生析氢副反应, 使得电流密度升高 (8 mm 厚的电极)。因此在一定范围内增加电极厚度可以提高 CO_2 还原的电流效率; 当电极厚度超过最佳厚度时, 气体传输阻力增加, 又导致电流效率下降。

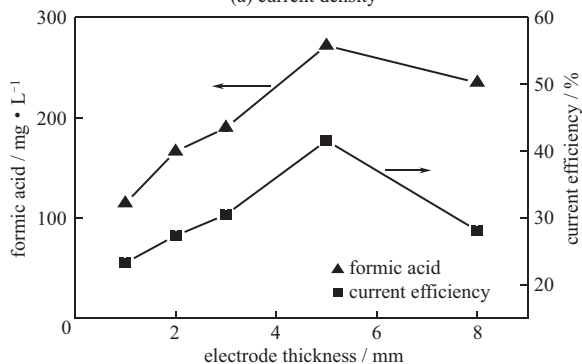
2.3 催化剂载量对 CO_2 电化学还原性能的影响

实验中制备了 4 种不同催化剂载量的电极 (1、3、5、7 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 测试其 CO_2 电化学还原性能。电极厚度均为 5 mm, 电解电位均为 -1.8 V (vs Ag/AgCl)。

不同催化剂载量下电流密度如图 6 (a) 所示, 甲酸产量和电流效率如图 6 (b) 所示。从图中可以看出, 电流密度、甲酸产量和电流效率随催化剂载量的增加均呈现先增大后减小的趋势。采用 $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 载量电极时平均电流密度 ($13.75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 最大, 甲酸产量 $[(271.5 \pm 19.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}]$



(a) current density



(b) formic acid yield and Faraday efficiency

图 5 不同电极厚度时电流密度、甲酸产量和电流效率

Fig. 5 Effect of electrode thickness on current density, formic acid yield and Faraday efficiency

和电流效率 ($41.55\% \pm 2.50\%$) 均最高, 相比于载量为 $1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($21.13\% \pm 3.87\%$)、 $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($29.45\% \pm 2.50\%$)、 $7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($25.5\% \pm 1.10\%$) 的电极, 电流效率分别提高了 98%、41%、63%。这是因为, 随着催化剂载量的增加, 电极内催化活性位点增多, 三相反应界面增大, 使得电流密度、甲酸产量及电流效率增加。但催化剂载量过多时将堵塞电极的孔隙, 这样不仅阻碍了电解液和 CO_2 气体的传质, 而且副反应产生的氢气也来不及扩散到电极外面, 聚集在多孔电极内部, 严重阻碍反应的进行, 最终导致 CO_2 电化学还原性能的降低。

采用 CO_2 电化学还原性能最优的碳毡电极 (电极厚度 5 mm, 催化剂载量 $5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$), 通过 Tafel 曲线对电极动力学参数进行计算, 如图 7 所示。由 Tafel 曲线拟合得到性能最佳电极的交换电流密度为 $7.94 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 本工作采用的制备方法更简单、材料成本更低廉。交换电流密度与电极的催化剂本质特性有关, 因此还可对电极制备进一步优化 (Nafion 含量、扩散层 PTFE 含量等)。

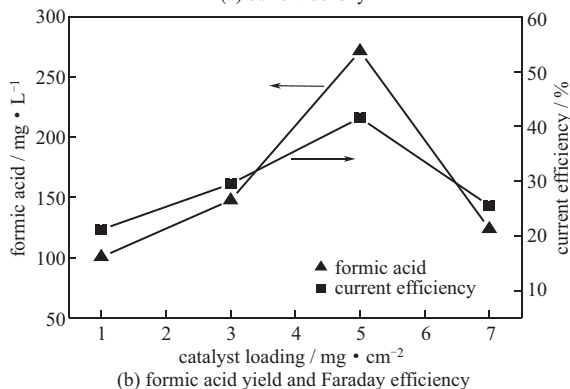
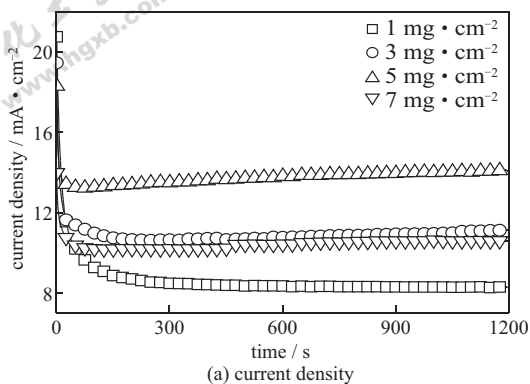


图 6 不同催化剂载量下电流密度及甲酸产量和电流效率

Fig. 6 Effect of catalyst loading on current density, formic acid yield and Faraday efficiency

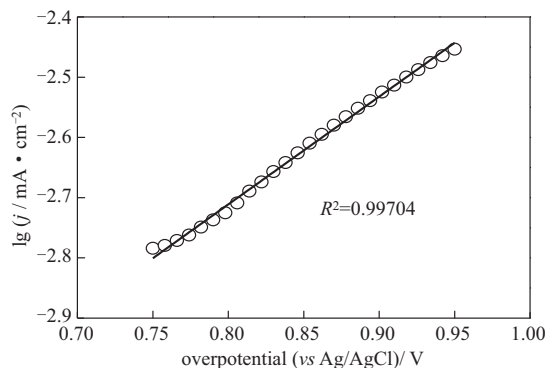


图 7 性能最佳电极的塔菲尔曲线

Fig. 7 Tafel plot for optimal carbon felt electrode

2.4 电解电位对 CO₂ 电化学还原性能的影响

电解电位对 CO₂ 电化学还原性能也有非常重要的影响。实验中采用 -1.4 V 到 -2.2 V (vs Ag/AgCl) 的 5 个不同的电解电位进行 CO₂ 电化学还原实验, 电极厚度均为 5 mm, 催化剂载量均为 5 mg·cm⁻²。

不同电解电位下电流密度曲线如图 8 (a) 所示。可以看出电解电位越负时电流密度越高, 这是由于电解电位负移使得发生电解反应的驱动势增加

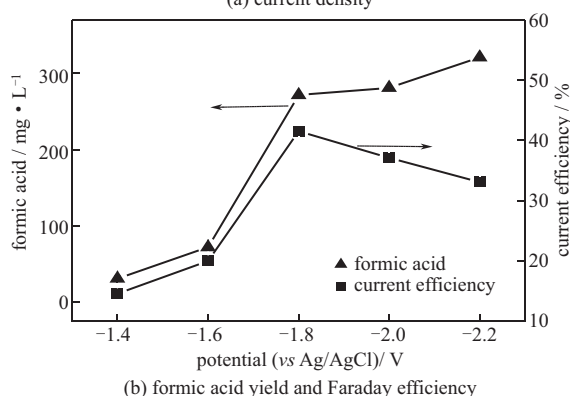
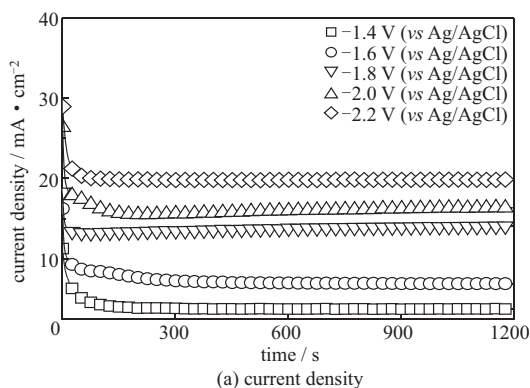
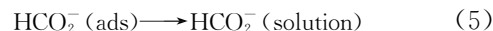


图 8 不同电解电位下电流密度及甲酸产量和电流效率

Fig. 8 Effect of electrolytic potential on current density, formic acid yield and Faraday efficiency

所致。不同电解电位下甲酸产量和电流效率如图 8 (b) 所示。电解电位在 -1.8 V (vs Ag/AgCl) 时电流效率 (41.55%±2.50%) 最高, 相比在 -1.4 V (14.56%±2.93%)、-1.6 V (20.00%±1.80%)、-2.0 V (37.10%±1.30%)、-2.2 V (33.10%±2.60%) 时分别提高了 185%、108%、12%、26%。从图中可以看出, 随电解电位的负移甲酸产量增加, 但产生甲酸的电流效率先增大后减小, 电流效率主要与平均电流密度和甲酸的产量有关。根据之前的文献报道^[5,20], CO₂ 在锡催化剂上还原为甲酸过程如下:



CO₂ 还原过程中, 首先是 CO₂ 结合一个电子形成 CO₂^{•-} 的中间产物, 而在水溶液中 CO₂/CO₂^{•-} 之间的标准电位为 -2.288 V (vs SCE)^[21], 因此, 当电解电位比 -1.8 V (vs Ag/AgCl) 更正时, CO₂ 更难以转化为甲酸。随着电解电位变得更负, 反应

驱动势增加, CO_2 还原反应速率增大, 因此 CO_2 转化的电流效率逐渐增加; 而 CO_2 还原是加氢反应, 与析氢反应形成竞争, 当电位比 -1.8 V (*vs* Ag/AgCl) 更负时析氢反应变得更加剧烈, 因此电流效率又减小。在电解电位为 -1.8 V (*vs* Ag/AgCl) 时电极催化 CO_2 还原达到最佳的电流效率。

3 结 论

基于碳毡制备了负载锡-石墨烯催化层的新型气体扩散电极, 用于 CO_2 电化学还原制甲酸, 并研究了 CO_2 反应条件、电极厚度及催化剂载量等因素对 CO_2 电化学还原性能的影响, 得到如下结论。

(1) 由于气相 CO_2 的扩散系数远高于溶解态 CO_2 , 气相 CO_2 反应条件可以明显提高 CO_2 电化学还原的电流效率。

(2) 适当增加电极厚度可提高甲酸产量和电流效率, 电极过厚则增加 CO_2 传输阻力, 电极厚度为 5 mm 时电流效率达到最大。

(3) 随催化剂载量的增加, 甲酸产量和电流效率均呈现先增大后减小的趋势, 这主要由于载量较少时反应活性位点少、载量过多时堵塞电极的空隙。在催化剂载量为 $5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时达到最大电流效率。

(4) 当电极厚度为 5 mm 、催化剂载量为 $5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 在电解电位为 -1.8 V (*vs* Ag/AgCl) 条件下达到最大电流效率 $41.55\%\pm 2.50\%$ 。

符 号 说 明

FE_{HCOOH} —— CO_2 还原为甲酸的电流效率, %

F ——法拉第常数, $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$

I ——反应过程的电流, A

n ——电子转移数

n_{HCOOH} ——反应产生甲酸的物质的量, mol

References

- [1] NEMA P, NEMA S, ROY P. An overview of global climate changing in current scenario and mitigation action[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, **16** (4): 2329-2336.
- [2] COSTENTIN C, ROBERT M, SAVÉANT J M. Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. Chemical Society Reviews, 2013, **42** (6): 2423-2436.
- [3] SPINNER N S, VEGA J A, MUSTAIN W E. Recent progress in the electrochemical conversion and utilization of CO_2 [J]. Catalysis Science & Technology, 2012, **2** (1): 19-28.
- [4] KANG P, CHENG C, CHEN Z, *et al.* Selective electrocatalytic reduction of CO_2 to formate by water-stable iridium dihydride pincer complexes [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, **134** (12): 5500-5503.
- [5] WANG Z L, LI C, YAMAUCHI Y. Nanostructured nonprecious metal catalysts for electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. Nano Today, 2016, **11** (3): 373-391.
- [6] GAWANDE M B, GOSWAMI A, FELPIN F X, *et al.* Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis[J]. Chemical Reviews, 2016, **116** (6): 3722-3811.
- [7] SEN S, LIU D, PALMORE G T R. Electrochemical reduction of CO_2 at copper nanofoams[J]. ACS Catalysis, 2014, **4** (9): 3091-3095.
- [8] LI H, OLOMAN C. Development of a continuous reactor for the electro-reduction of carbon dioxide to formate (I): Process variables[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, **36** (10): 1105-1115.
- [9] MACHUNDA R L, JU H K K, LEE J. Electrocatalytic reduction of CO_2 gas at Sn based gas diffusion electrode[J]. Current Applied Physics, 2011, **11** (4): 986-988.
- [10] WU J, RISALVATO F, ZHOU X D. Effects of the electrolyte on electrochemical reduction of CO_2 on Sn electrode[J]. ECS Transactions, 2012, **41** (33): 49-60.
- [11] CHEN Y, KANAN M W. Tin oxide dependence of the CO_2 reduction efficiency on tin electrodes and enhanced activity for tin/tin oxide thin-film catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, **134** (4): 1986-1989.
- [12] ZHANG S, KANG P, MEYER T J. Nanostructured tin catalysts for selective electrochemical reduction of carbon dioxide to formate[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, **136** (5): 1734-1737.
- [13] LEE S, JU H K, JEON H, *et al.* Electrocatalytic reduction of gas-phased CO_2 on nano-sized Sn electrode surface[J]. ECS Transactions, 2013, **53** (29): 41-47.
- [14] PRAKASH G K S, VIVA F A, OLAH G A. Electrochemical reduction of CO_2 over Sn-Nafion® coated electrode for a fuel-cell-like device [J]. Journal of Power Sources, 2013, **223**: 68-73.
- [15] WANG Q, DONG H, YU H. Fabrication of a novel tin gas diffusion electrode for electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid[J]. RSC Advances, 2014, **4** (104): 59970-59976.
- [16] DEL CASTILLO A, ALVAREZ-GUERRA M, IRABIEN A. Continuous electroreduction of CO_2 to formate using Sn gas diffusion electrodes [J]. AIChE Journal, 2014, **60** (10): 3557-3564.
- [17] WU J, SHARMA P P, HARRIS B H, *et al.* Electrochemical reduction of carbon dioxide: IV dependence of the Faradaic efficiency and current density on the microstructure and thickness of tin electrode[J]. Journal of Power Sources, 2014, **258**: 189-194.
- [18] ZHAO H Z, ZHANG Y, CHANG Y Y, *et al.* Conversion of a substrate carbon source to formic acid for carbon dioxide emission reduction utilizing series-stacked microbial fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2012, **217**: 59-64.
- [19] XIAO K, DING L X, LIU G, *et al.* Freestanding, hydrophilic nitrogen-doped carbon foams for highly compressible all solid-state supercapacitors [J]. Advanced Materials, 2016, **28** (28): 5997-6002.
- [20] LU X, LEUNG D Y C, WANG H, *et al.* Electrochemical reduction of carbon dioxide to formic acid[J]. Chem Electro Chem, 2014, **1** (5): 836-849.
- [21] LATES V, FALCH A, JORDAAN A, *et al.* An electrochemical study of carbon dioxide electroreduction on gold-based nanoparticle catalysts[J]. Electrochimica Acta, 2014, **128**: 75-84.