引用格式：李亮星，程一，薛丽蓉，等. 熔盐捕集CO_2电化学制备高附加值碳材料研究进展[J]. 材料工程，2026，54(4)：149-160.
LI Liangxing，CHENG Yi，XUE Lirong，et al. Progress in capture and electrochemical conversion of CO_2 into high value-added carbon materials by molten salts[J]. Journal of Materials Engineering，2026，54(4)：149-160.

熔盐捕集CO_2电化学制备高附加值碳材料研究进展

李亮星*，程　一，薛丽蓉，吴家航，王劲松
（江西理工大学 能源与机械工程学院，南昌 330013）

摘要：随着CO_2排放量的增加，大气中CO_2浓度不断升高，对环境的危害日益加剧。减少CO_2的排放，降低大气中CO_2浓度是当前研究热点。CO_2是一种温室气体，也是一种丰富廉价的碳资源，将CO_2绿色高效地转化为高附加值的碳，实现CO_2资源化利用，既可解决环境问题又能带来经济效益。CO_2具有良好的化学稳定性，要将CO_2分解需要大量能量，因此，利用CO_2制备高附加值的碳极具挑战。然而，含氧氯化物熔盐和熔融碳酸盐能够有效吸收CO_2形成碳酸根离子，通过电化学还原碳酸根离子可以获得碳产物。本文对熔盐捕集CO_2和电化学还原CO_2进行了分析和总结，阐述了熔盐电解质体系、电极材料和电解温度对电化学还原CO_2的影响，对熔盐体系电解CO_2制备碳纳米管、碳纳米球、石墨烯等高附加值碳进行了总结和展望。

关键词：熔盐电化学；二氧化碳；电还原；高附加值；碳材料
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000279　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000279
中图分类号：TB34；TF841.1　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)04-0149-12

Progress in capture and electrochemical conversion of CO_2 into high value-added carbon materials by molten salts

LI Liangxing*，CHENG Yi，XUE Lirong，WU Jiahang，WANG Jinsong
（School of Energy and Mechanical Engineering，Jiangxi University of Science and Technology，Nanchang 330013，China）

Abstract：With the increasing emission of CO_2，the harm to the environment is gradually increasing. Reducing CO_2 emissions and reducing the concentration of CO_2 in the atmosphere is a hot topic of current research. CO_2 is not only a greenhouse gas but also a rich and cheap carbon resource. The green and efficient conversion of CO_2 into high-value-added carbon and the realization of CO_2 resource utilization can help solve environmental problems and bring economic benefits. Carbon dioxide has good chemical stability and requires a significant amount of energy to decompose. Therefore，it is extremely challenging to use CO_2 to produce high value-added carbon. However，oxychloride-containing molten salts and molten carbonates can effectively absorb CO_2 to form carbonate ions，and carbon products can be obtained by electrochemical reduction of carbonate ions. In this review，the CO_2 capture and electrochemical reduction of CO_2 by molten salt are analyzed and summarized，and the effects of molten salt electrolyte system，electrode materials，and electrolysis temperature on electrochemical reduction of CO_2 are expounded，the preparation of carbon nanotubes，carbon nanospheres，graphene，and other high value-added carbon by molten salt electrolysis is summarized and prospected.

Key words：molten salt electrochemistry；carbon dioxide；electroreduction；high added-value；carbon material

化石燃料作为人类历史上的重要能源，在推动经济社会发展的过程中发挥了不可替代的作用。然而，其过度使用带来的环境问题，尤其是大气中CO_2浓度急剧上升，已经成为全球共同关注的焦点[1]。降低大气中CO_2的浓度，减少CO_2对环境的危害，实现“碳中和”的战略目标迫在眉睫。当前，针对这一问题，

主要有两方面的解决方案：(1)从源头减少CO_2的排放，这包括减少化石燃料的使用，加大对新能源的开发和利用力度；通过提高能源利用效率、推广清洁能源技术，可以有效降低CO_2的排放量，从而减缓温室效应和气候变暖的速度；(2)在末端利用CO_2，物理利用如灭火剂、超临界萃取和食物保鲜等虽然有其应用价值，但本质上并没有减少大气中的CO_2的浓度，而化学利用则通过化学反应将CO_2转化为化工产品，如甲醇、甲酸等，这不仅能够减少大气中的CO_2含量，还能为工业生产提供新的原料来源[2-4]。

近年来，科研人员致力于利用电化学法将CO_2转化为高附加值的碳材料。然而，由于CO_2化学性质的稳定性，常规条件下其分解极为困难。因此，CO_2捕集与电化学转化技术成为研究的热点[5-6]，特别是利用熔盐作为非水电解质进行CO_2电解的方法，显示出显著的优势。在水溶液中电解CO_2时，反应速率受到CO_2难溶于水的限制，导致电解效率低下。相比之下，熔盐作为电解质具有诸多优势。首先，熔盐能够显著提升CO_2的溶解度，从而增加电解反应的速率。其次，熔盐具有高电导率，其内部大量的可自由移动的阴阳离子加速了电荷的传递，使得电解过程更为高效。此外，熔盐的使用温度范围广、物理化学性质稳定、分解电压大、黏度低且流动性好，这些特性都使得熔盐成为理想的CO_2电解介质[7]。在实际应用中，已有研究利用熔盐电解法成功制备出碳纤维和碳纳米管等高附加值碳材料。Ren 等[8]利用太阳能发电，在碳酸盐熔盐中电解得到碳纤维；Wang 等[9-10]则在Li_2CO_3熔盐体系中电解制备碳纳米管和形貌独特的碳纳米支架；另外，为了降低熔盐的成本，不使用原本必要且昂贵的 Li 盐，在$BaCO_3$熔盐体系中通过降低电流密度和加入过渡金属(Fe_2O_3)作成核剂，成功获得了光滑的碳纳米管。这些研究成果证明了熔盐在CO_2捕集及还原方面的巨大潜力和多样性。

本文深入分析了熔盐电化学分解CO_2制备不同碳材料的研究进展，探讨了电化学分解CO_2的机理，并对未来研究方向进行了展望。未来，研究人员可进一步探索不同熔盐体系对CO_2电解性能的影响，优化电解条件以提高碳材料的产量和质量，并研究如何利用这些高附加值碳材料在能源、环保等领域实现更广泛的应用。

1 CO_2的捕集与电化学还原

1.1 熔盐捕集CO_2

CO_2的捕集方法主要包括溶剂吸收法、吸附分离法和熔盐捕集法等[11-18]。其中，醇胺吸收是目前工业上应用最广泛的CO_2捕集方法，主要使用乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)和甲基二乙醇胺(MDEA)等醇胺水溶液作为吸收剂来捕集CO_2。相比传统有机胺溶液吸收法，吸附分离法具有产品纯度高、传质速率快、设备操作简单、能耗低以及自动化程度高等优势，并且克服了溶剂挥发性大、选择性差以及再生能耗高等缺点。高温熔盐是一种由阴离子和阳离子组成的无机盐，具有温度范围广、传质速度快、酸碱度可调等特点，用于CO_2的捕集转化具有吸收容量大、产物选择性好、反应动力学快、环境友好等优点，在CO_2大通量资源化利用方面具有独特的优势。尤其是在碳酸盐熔盐或含有碱金属氧化物的熔盐体系表现出优异CO_2的吸附性能。Deng 等[19]对高温碳酸盐在不同温度下对CO_2的吸收能力进行了研究，发现其最大吸附容量可达 259.3 mol/m^3(表 1[19])。

表 1 Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3在不同温度下对CO_2的吸收能力

Table1 Absorption capacity of CO_2 by Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3 at different temperatures

Molten salt system	Pressure/kPa	Temperature/K	Equilibrium absorption/(mol·m^{-3})
Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3	50	723	148.6
		823	187.5
		923	259.3

该研究表明，高温熔融碳酸盐中的O^{2-}或CO_3^{2-}与CO_2反应生成CO_3^{2-}或多重碳酸根离子，从而实现了CO_2的吸附，具体的吸附反应如式(1)～(3)所示：

$$CO_2 + O^{2-} = CO_3^{2-} \quad (1)$$

$$CO_2 + CO_3^{2-} = C_2O_5^{2-} \quad (2)$$

$$nCO_2 + CO_3^{2-} = C_{(n+1)}O_{(2n+3)}^{2-} \quad (3)$$

另外，还探讨了不同温度和不同CO_2分压下的碳酸盐熔盐对CO_2的吸附容量和吸附速率(图 1[19])。随着温度的升高，CO_2的吸附速率加快，这可能与温度升高导致熔盐的黏度下降、流动性增强有关。在一定温度时，随着CO_2分压增大，熔盐对CO_2的吸附能力也随之提高。经过 400 min 后，熔融碳酸盐对CO_2的吸收容量从 20 kPa 时的 44.1 mol/m^{3}升高至 75 kPa 时的 150 mol/m^3。Deng 等[20]发现高温下，LiCl-KCl 熔盐对CO_2的吸收能力可以忽略不计。但在达到吸收阈值后，100 g 的Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3熔盐却能吸收超过 6 mmol 的CO_2。当都加入Li_2O后，在相同条件下，LiCl-KCl-Li_2O对CO_2的吸收量超过了 16 mmol；而Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3-Li_2O则只达到 12～13 mmol。

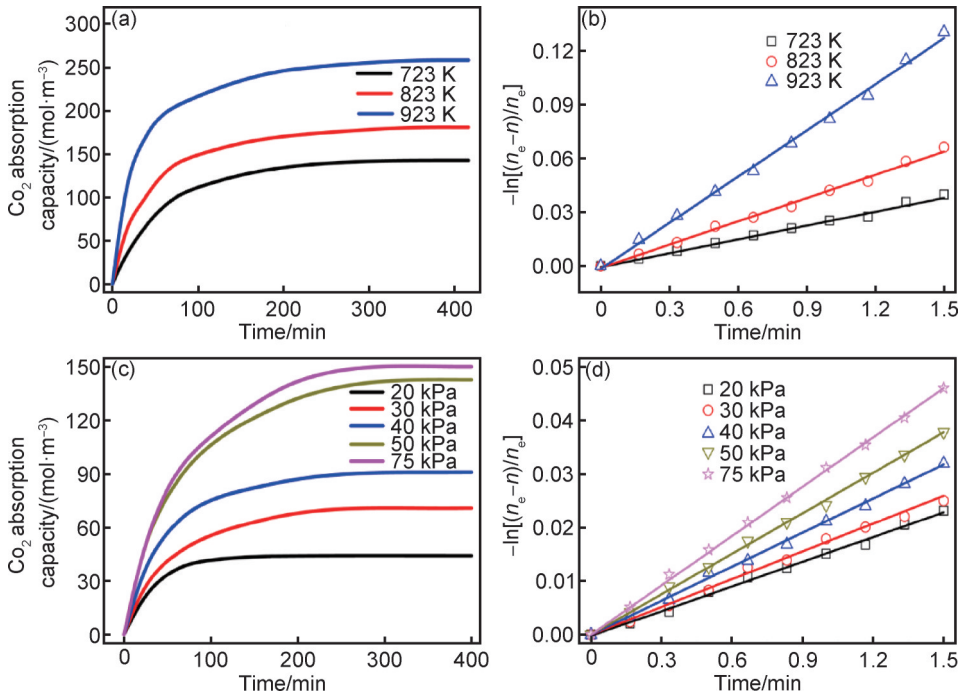


图1　在50 kPa的CO_2压力和不同温度下，用纯Li-Na-K（摩尔比43.5∶31.5∶25)熔融碳酸盐吸收CO_2(a)，不同温度和50 kPa CO_2压力下的初始吸收率(b)，723 K和不同CO_2压力下Li-Na-K熔融碳酸盐对CO_2的吸收曲线(c)，不同CO_2压力和恒温下的初始吸收率(d)[19]

Fig.1　CO_2 absorption by pure Li-Na-K (molar ratio is 43.5∶31.5∶25) molten carbonate at 50 kPa of CO_2 pressure and different temperatures (a), initial absorption rates at different temperatures and 50 kPa of CO_2 pressure(b), CO_2 absorption curves by Li-Na-K molten carbonate at 723 K and various CO_2 pressures(c), initial absorption rates under different CO_2 pressures and constant temperature(d)[19]

这可能是因为高温导致氯化盐黏度较小，有利于CO_2在熔盐中扩散，并且CO_2与CO_3^{2-}的相互作用减缓了CO_2在电解质中的传播速率。

此外，与金属氧化物功能相仿的还有硼酸盐。Bromberg等[21]发现，金属硼酸盐对CO_2的吸附能力较大，由于该过程随着温度变化是可逆反应，通过控制温度在450～650 ℃时促进正反应的发生实现金属硼酸盐吸收CO_2，并形成了金属碳酸盐，当温度达到500～700 ℃时，对于逆反应更有利，导致碳酸盐的分解和CO_2的释放。具体反应如式(4)～(7)所示：

$$4M_3BO_3 + 3CO_2 \leftrightarrow 3M_2CO_3 + M_6B_4O_9 \quad (4)$$

$$4M_3BO_3 + 5CO_2 \leftrightarrow 5M_2CO_3 + M_2B_4O_7 \quad (5)$$

$$M_3BO_3 + CO_2 \leftrightarrow M_2CO_3 + MBO_2 \quad (6)$$

$$2M_3BO_3 + 3CO_2 \leftrightarrow 3M_2CO_3 + B_2O_3 \quad (7)$$

式中：M为Li、Na等金属。

1.2　电化学还原CO_2的机理

虽然CO_2具有很强的稳定性，但是在电子的作用下，CO_2会被还原成C或者CO[22]。CO_2的还原过程包括直接还原与间接还原两种机理。

(1)直接还原机理

熔盐吸附剂捕集CO_2后，CO_2在阴极上被直接还原成C或者CO，如式(8)，(9)所示：

$$CO_2 + 4e^- \rightarrow C + 2O^{2-} \quad (8)$$

$$CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^{2-} \quad (9)$$

Novoselova等[23]研究认为，CO_2的还原过程通过“电化学—化学—电化学”三步完成，有中间产物CO_2^{2-}生成。首先，CO_2得到2个电子生成中间产物CO_2^{2-}，由于中间产物CO_2^{2-}的稳定性较差，在离解出2个O^{2-}之后生成了CO，最终，CO获得2个电子生成单质C[24]，如式(10)～(12)所示：

$$CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_2^{2-} \quad (10)$$

$$CO_2^{2-} \rightarrow CO + 2O^{2-} \quad (11)$$

$$CO + 2e^- \rightarrow C + O^{2-} \quad (12)$$

直接还原通常发生在卤化物熔盐体系中。该体系下的优点是共晶熔盐的熔点较低，因此可以在较低的温度下进行电解制备碳材料，减少电解时的能源消耗。然而，在卤化物熔盐体系中，CO_2溶解度并不高，通常需要加入金属氧化物如CaO、Li_2O等作为CO_2的捕集剂。

(2)间接还原机理

间接还原是指在熔盐电解质中，游离的CO_3^{2-}在电极发生电化学还原反应，生成C和O^{2-}(或含氧离子团)，如式(13)所示。其中一部分游离的O^{2-}(或含氧离子团)迁移到阳极失去电子生成O_2，如式(14)所示；另一部分游离的O^{2-}(或含氧离子团)与熔盐表面的CO_2以及吸附剂捕集的CO_2反应，生成CO_3^{2-}，如式

(15)所示。随后,在阴极得电子并生成C。该过程不断重复进行,具体如图2[25]所示。

$$CO_3^{2-}+4e^-\rightarrow C+3O^{2-} \quad (13)$$

$$2O^{2-}-4e^-\rightarrow O_2 \quad (14)$$

$$CO_2+O^{2-}\rightarrow CO_3^{2-} \quad (15)$$

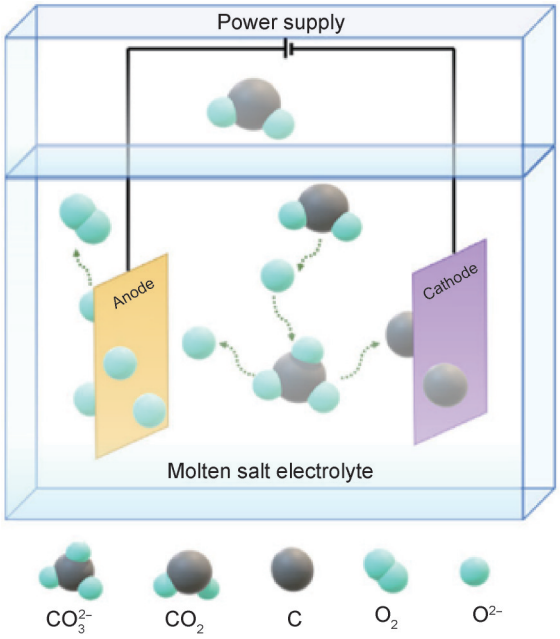


图2 熔融盐电化学还原CO_2制备C的示意图[25]

Fig.2 Schematic diagram of molten salt electrochemical reduction of CO_2 to prepare C[25]

1.3 熔盐电化学还原CO_2的影响因素

在高温熔盐中,有许多因素会影响反应的进行。例如,电解质体系、电极材料、温度和CO_2分压等都起着重要作用。在电解质的选择方面,常用的是Li-Na-K的二元或三元共晶碳酸盐体系。该体系的优点是共晶熔盐的熔点低于纯Li_2CO_3熔盐的熔点,从而使得反应条件更加温和。此外,电极材料和温度对产物的形貌也有很大影响。因此,在接下来的内容中将重点探讨电解质体系、电极材料以及温度对产物形貌的影响。

1.3.1 熔盐电解质体系

对于CO_2熔盐电解来说,不同的熔盐电解质体系会对碳产物的形貌结构产生不同的影响。常见的熔盐体系包括卤化物体系(包括氯化物和氟化物)以及碳酸盐体系。

氯化物熔盐体系具有较低的操作温度,在卤化物熔盐体系中,通过电解CO_2能够得到C。Ge等[26]采用玻璃碳作为工作电极,金属Ni作为对电极,Ag/AgCl作为参比电极,在LiCl-NaCl熔盐体系中成功的通过电解CO_2得到了石墨,并分析了CO_2的吸收和电化学还原机理。胡丽文等[27]在850 ℃的$CaCl_2$-NaCl熔盐体系中以RuO_2作阳极也成功得到石墨。然而,在卤化物体系中由于卤素是活泼的非金属元素,因此面临着副反应增多、反应条件苛刻以及卤化物对CO_2的吸附性能较差等难题。

在碳酸盐体系中进行电解时,处于熔融状态下的CO_3^{2-}会在阴极被还原,使得无需特定的CO_2气氛也能够反应得到C。李志达等[28]分别在Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3熔盐、纯Li_2CO_3熔盐和Li_2CO_3-Ca_2CO_3-K_2CO_3盐熔盐3种体系中进行电解,并分别得到了无定形碳、碳纳米管和碳纳米球。汪的华团队[29-30]发现在Na_2CO_3-K_2CO_3熔盐体系中电解并未得到C,而在Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3熔盐体系中电解成功制备出了碳粉。

综合以上结果可知,在含有Li_2CO_3的熔盐电解质体系中更容易得到C。根据Ijije等[31]对热力学的计算(图3),结果表明Li_2CO_3电化学还原成Li的理论分解电压要比还原成单质C的大;Na_2CO_3电化学还原成Na的理论分解电压与还原成单质C的接近;K_2CO_3电化学还原成K的理论分解电压比还原成单质C的小。这说明在含有Li_2CO_3熔盐中生成C所需的电势比通过还原Li^+形成Li金属的电势更正,对碳沉积更加有利。

1.3.2 电极材料

在高温熔盐电解质中,选择合适的电极材料是进行电解的前提条件。张文勇等[32]研究了电极材料对CO_2还原的影响。在750 ℃的Li_2CO_3熔盐体系中,分别以Fe、Ni、Cu作为电极材料,Ni-钢电极材料得到的碳产物以无定形碳为主,并且还有少量的碳纳米结构;而在Ni-Cu电极材料得到层状碳;在Ni-Ni电极材料中大部分是管状结构,但管径较粗且弯曲度较高;而在Fe-Cu电极材料上得到的碳管状结构更多且管径更细。这与电极的电势有关,上述4种材料作阴极时,随着电流密度的增加其电位逐渐向负方向移动,并且Fe电势的绝对值更低,具有较小的极化作用,所以得到的碳材料尺寸较好,缺陷较少。

另外,熔盐电解质对阳极具有很强的腐蚀性,因此通常采用惰性材料作为阳极。胡丽文[27]研究发现,在采用非碳质惰性材料作阳极时,O_2的析出电位比Cl_2的析出电位负0.557 V。通过施加合适的电解电压,使阳极表面仅有O_2析出。李亮星等[33]在LiF-KF-Li_2CO_3熔盐体系中以Pt作阳极,提出了O_2在阳极上析出的机理:吸附—CO_3^{2-}失去1个电子形成—O^-并且释放CO_2分子;在电极表面形成的—O^-再失去1个电子形成—O;氧原子与熔盐中的CO_3^{2-}结合形成—CO_4^{2-},为第二次吸附反应;生成的—CO_4^{2-}在电极表面失去电子形成—O_2^-,—O_2^-继续在电极表面放电形

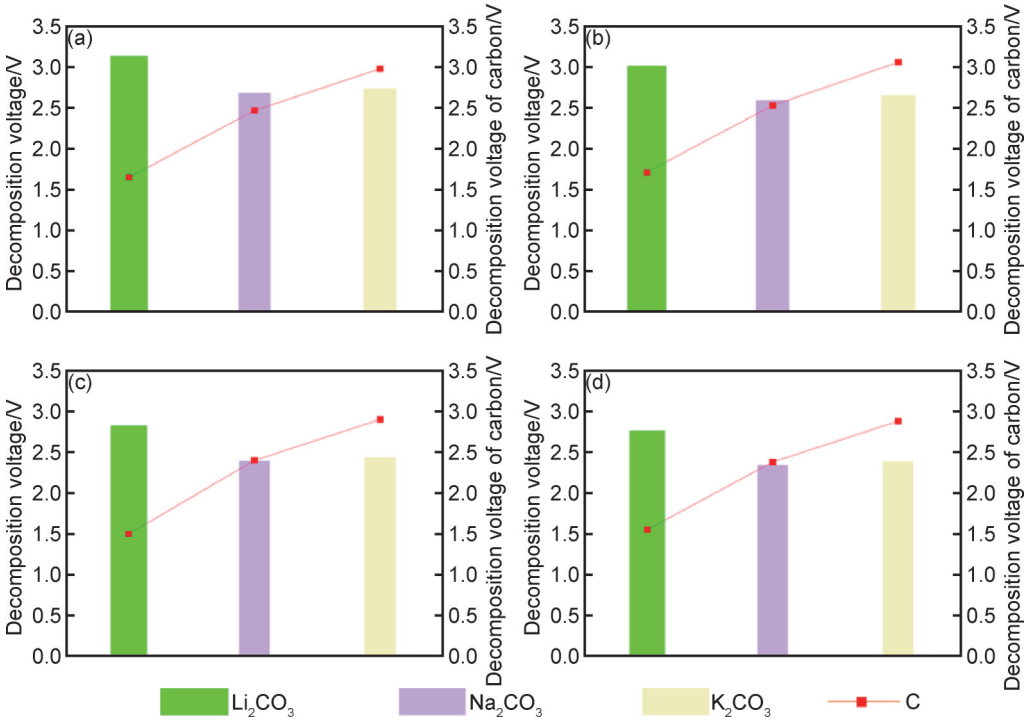


图 3　不同温度碱金属碳酸盐还原成碱金属与还原成单质 C 的理论分解电压[31]

(a)540 ℃;(b)620 ℃;(c)700 ℃;(d)750 ℃

Fig.3　Theoretical decomposition voltages of alkali metal carbonate reduced to alkali metal and elemental carbon at different temperatures[31]

(a)540 ℃;(b)620 ℃;(c)700 ℃;(d)750 ℃

成—O_2,最终—O_2在电极表面脱附放出O_2。Moyer[34]以不锈钢作阴极,Cu、Ni/Al_2O_3和 Pt 作阳极,在不同电流密度下电解的产物如图 4[34]所示。结果显示,在用 Cu 作为阳极时,在阴极上并未观察到管状结构碳生长。而在 50、100 mA/cm^2较低电流密度下,主要生成无定型碳材料(图 4(a),(b));随着电流密度增加,生成的结构逐渐呈现类似碳纤维的形貌(图 4(c),(d))。此外,在较低电流密度下,Pt 和 Ni/Al_2O_3作阳极时,在不锈钢阴极上生成的碳产物主要是无定形碳,随着电流密度的增加,产物逐渐转变成管状结构。然而,在相同的电流密度条件下,Ni/Al_2O_3体系阴极上生成的管状结构尺寸要小于 Pt 体系阴极上生成的,但其光滑程度不及 Pt 体系阴极上生成的。

1.3.3　电解温度

电解温度不仅会影响电解产物的组成,还会对电解产物的形貌产生一定的影响。从图 3 可以得知,随着温度升高,碳酸盐发生反应的电解电势均向正向移动,说明更有利于反应进行。Licht 等[35]在纯Li_2CO_3体系中以 Ni 作阴极时发现,当温度低于 750 ℃时,主要还原产物为碳粉,并伴有少量 CO 气体生成。随着温度的逐渐升高,CO 含量增加,在超过 950 ℃时几乎只生成 CO 气体;固体 C 与气体的摩尔比 0.5∶1。随着电解温度升高,沉积碳呈现不规则分布(见图 5[36])。在 450 ℃下,主要生成聚集碳纳米粒和碳薄片;在 550 ℃时,碳产物的形貌主要呈现珊瑚状;在 650 ℃时观察到了碳球颗粒和碳纳米纤维。由此推断,随着温度的增加,碳核生长速度也随之增加。通过调节电解温度可以得到不同形态的碳材料。不同形态的碳材料具有不同的性能和应用领域,因此可以根据特定应用需求确定合适的制备温度,从而制备出具有相应性能的碳材料[36-37]。

2　制备高附加值碳

由于碳原子排列的多样性,碳材料可形成无定形碳、石墨、碳纳米管等多种形貌,并表现出不同的物理化学性质,因而适用于多种应用场景。例如,石墨凭借其优异的物理性能,常被用作耐火材料、导电材料以及发热发光元件;而碳纳米管因其卓越的导电性,被广泛应用于导电复合材料与电池领域。在碳材料的合成方法中,熔盐电解法展现出优异的定向调控能力,通过调节反应温度、电压、电极材料等参数,能够有效引导碳原子排列,从而实现对产物形貌和结构的可控合成,可针对不同应用需求合成特定形貌的碳材料,展现了该方法在制造先进碳材料的灵活性和应用潜力。针对如何控制反应条件以及获得所需要的形态,进行以下总结。

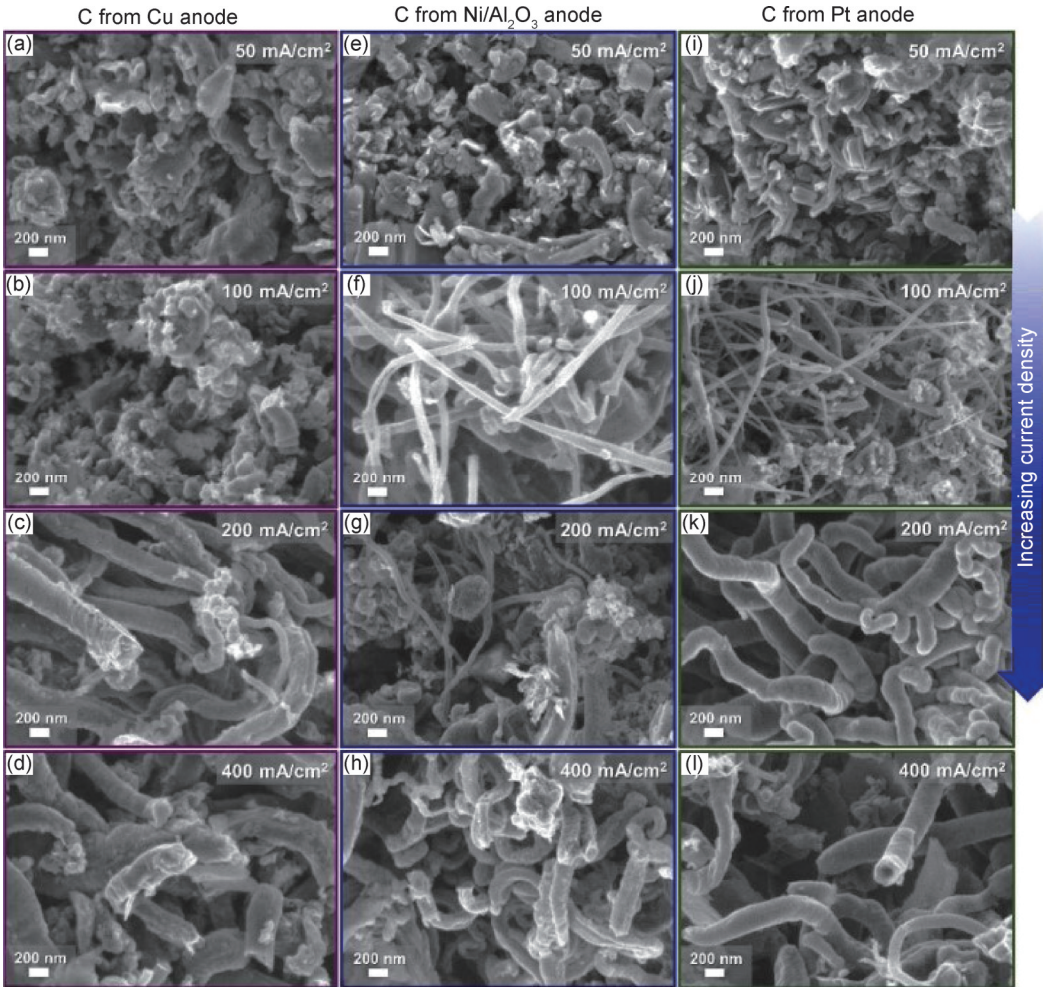


图4 采用不同阳极和不同电流密度下在不锈钢作阴极上生成碳的SEM图[34]

(a)～(d)Cu;(e)～(h)Ni/Al_2O_3;(i)～(l)Pt

Fig.4 SEM images of growing carbon on stainless steel cathode with different anode and different current densities[34]

(a)-(d)Cu;(e)-(h)Ni/Al_2O_3;(i)-(l)Pt

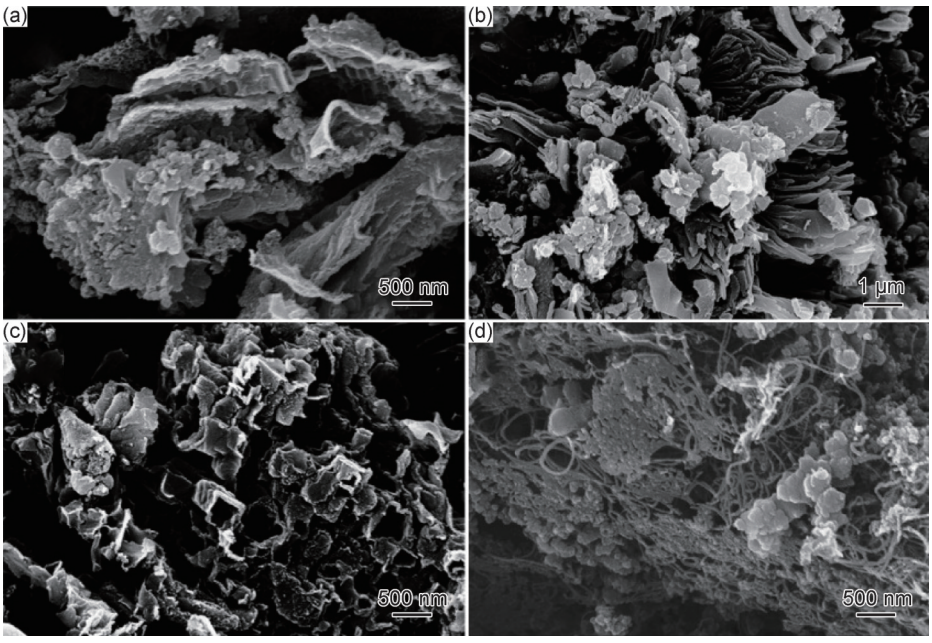


图5 不同温度沉积碳的SEM图[36] (a)450 ℃;(b)550 ℃;(c)～(d)650 ℃

Fig.5 SEM images of deposited carbon at different temperatures[36] (a)450 ℃;(b)550 ℃;(c)-(d)650 ℃

2.1　无定形碳

无定形碳从整体上看是杂乱无序的原子构成，近似于非晶态。Ge 等[26]在 600～800 ℃的 LiCl-NaCl-Na_2CO_3熔盐体系中电解得到产物几乎都为无定形碳。而李志达等[28]在450 ℃的Li-Na-K碳酸盐体系中电解得到如图6所示的无定形碳粉。Gu 等[38]在 600 ℃的$ZnCl_2$-KCl熔盐体系中，以半焦为碳源进行电解，通过SEM发现产物是由纳米片组成的无定形碳，并具有网状结构。由于多孔碳的缺陷，其独特的结构有利于Li的储存和运输，因此提出了将其作为锂离子电池的阴极材料，并经实验验证，在0.2 A/g以下循环150次后仍有539.9 mAh/g的可逆容量。无定形碳材料是一种碳原子排列长程无序的非晶态材料，其核心优点在于具有极高的比表面积和发达的孔隙结构，使其成为优异的吸附剂，广泛应用于水处理和空气净化；同时，其表面化学性质可调、原料来源广泛且成本较低，并具备良好的化学稳定性和导电性，因此也是能源存储领域（如电池负极和超级电容器）的关键材料。然而，其缺点同样显著：缺乏长程有序的晶体结构导致机械强度较低、导电与导热性能不及石墨烯等晶体碳材料。由于工业对石墨的需求很高，对于生产的无定形碳可以作进一步提纯。Peng 等[39-41]开展了对非晶碳向石墨转变的研究，利用电化学将非晶碳中的O原子去除，并将C原子重新排列形成具有纳米结构的石墨。所得到的石墨作为电极材料，在电化学储能领域有着良好的应用潜力。Zhu 等[42]在 850～950 ℃的条件下采用将低价煤和有机溶剂NMP（浓度为0.02 g/mL）混合热萃取并蒸发后的产物为阴极，石墨棒作阳极，在$CaCl_2$熔盐中进行电解。在电解过程中会除去产物中的含氧官能团，并重新组织无序的碳原子最终获得高石墨化的石墨结构。将所获得的石墨应用为锂离子电池负极材料，经充放电测试后显示出高比容量，是一种具有实用价值且应用前景广阔的新型电池材料。

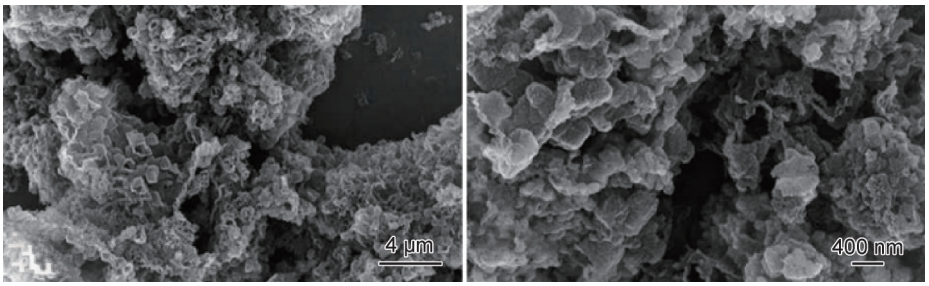


图6　Li-Na-K熔盐体系电解得到碳产物的SEM图像[28]

Fig.6　SEM images of carbon products obtained by electrolysis of Li-Na-K molten salt system[28]

2.2　碳纳米管

碳纳米管，是石墨片以一定的角度卷曲形成的材料，具有极好的导电性，在电池、医疗和生物传感器方面有着极大的应用前景。制备方法包括电弧放电法、化学气相沉积法和激光蒸发法。其中，电弧放电法利用石墨作为阳极，在惰性气体保护下通入电流使得CO_2在阳极放电从而沉积碳纳米管[43]；化学气相沉积法则利用金属催化剂，在高温条件下分解得到碳纳米管[44]；激光蒸发法通过激光轰击石墨靶材产生气态碳，在催化剂作用下生成碳纳米管[45]。

Hsu等[46]首次报道了利用熔盐电解方法生产碳纳米管。Johnson 等[47]在熔融的Li_2CO_3熔盐中成功将CO_2转化成碳纳米管，并研究了电解液的组成、温度以及电流密度对碳纳米管尺寸参数的影响。Wu 等[48]采用Fe作为阴极，Ni-Cr合金作为阳极，研究了Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3对产物形貌的影响。他们发现随着温度升高，沉积碳中的管状结构含量增加，但仍然存在着碳纳米颗粒和其他碳材料。当体系中不含K_2CO_3时，碳纳米管的含量大幅度上升；在Na_2CO_3-K_2CO_3熔盐体系中没有观察到碳产物生成；而在纯Li_2CO_3体系或者Li_2CO_3-Na_2CO_3熔盐体系中生成大量的碳纳米管。这证明了前文关于在含有Li的熔盐体系中更有助于得到碳产物的结论是正确的。此外，在含有Na和K的熔盐体系中生成的碳纳米管含量降低，而碳纳米球的含量上升，表明Na和K具有抑制形成碳纳米管的作用。为了证明其他元素对产物形貌是否有影响，Ren 等[49]在熔盐加入$BaCO_3$后会得到光滑的碳纳米管，并且在去除$CaCO_3$后生成的碳纳米管结构更加顺直和光滑（图7），这说明当熔盐中含有Ba时更有利于形成与生长出优质的碳纳米管。

Ren 等[49]在熔融的碳酸盐中采用过渡金属材料（Ni、Co、Cu、Fe）作阴极进行电解，发现过渡金属材料对碳纳米管的成核和生长起促进作用，并且当加入Zn后降低了生成反应的活化能，将硼作为掺杂剂时，能够大幅提升碳纳米管的性能。Wang 等[50]观察到在Li_2CO_3中加入$LiBO_2$能够提高电导率并改变碳纳米管

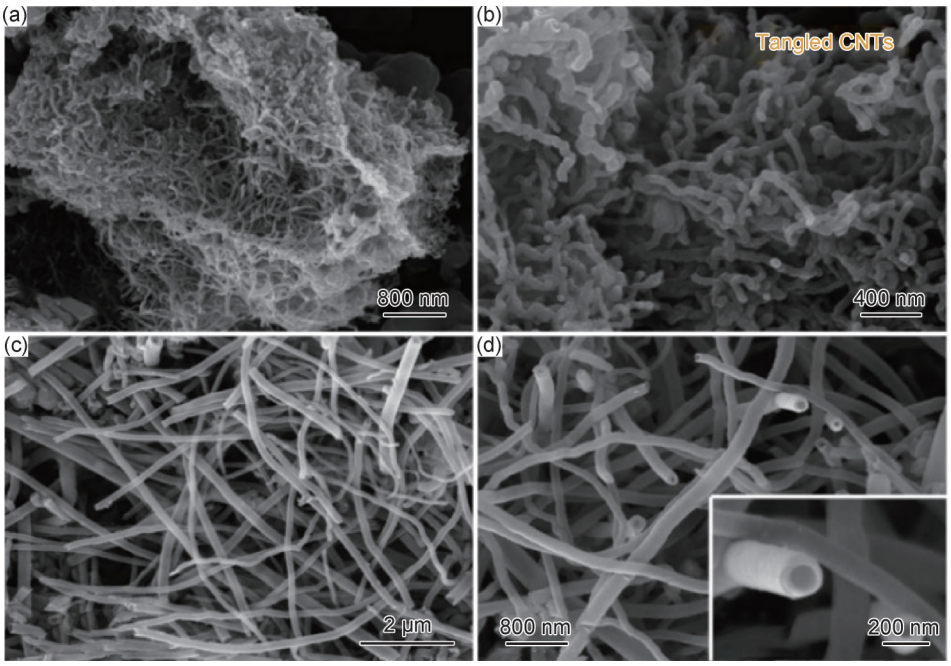


图7 Li-Ca-Ba碳酸盐(a),(b)和Li-Ba碳酸盐(c),(d)电解得到的碳产物SEM图[49]

Fig.7 SEM images of carbon products obtained by electrolysis of Li-Ca-Ba carbonates(a),(b) and Li-Ba carbonates(c),(d)[49]

直径。在纯Li_2CO_3熔盐电解质中,电流密度为0.1 A/cm^{2}的条件下电解4 h,制备的碳纳米管直径为100～160 nm;当加入质量分数2%的Li_2O后,碳纳米管的直径发生了变化,相较于没有加入Li_2O直径缩小到了50～80 nm;而加入质量分数7.7%的$CaO·B_2O_3$后得到的碳纳米管管壁发生了显著的变化,缩小到仅有22～42 nm的厚度,并且收率高于90%。为了验证熔盐电解的CO_2来源,Ren等[51]利用同位素标记法证明了碳纳米管是由大气中CO_2的C原子合成的。将空气中的CO_2和同位素标记的$C^{13}O$进行对比实验,自然存在的CO_2更有利于碳纳米管的合成,并且自然存在的CO_2能够形成更有价值的碳纳米管。

综上所述,熔盐中存在碱金属元素会抑制碳纳米管的生成,而一些特定的元素如Fe、Ni、B等则会促进和修饰碳纳米管的生长。除此之外,实验结果表明,高电流密度和较长的电解时间会增加碳纳米管产品的直径和壁厚,而降低电流密度、减少电解的时间有望以高库仑转化效率实现薄壁碳纳米管的可控合成。相对于成本昂贵、工艺复杂的电弧放电法,熔盐电解法更节约成本且简化工艺流程。然而,在高温实验中,影响反应因素较多,因此如何把控反应条件以合成所需产物是熔盐电解面临的难点。

2.3 碳纳米球

碳纳米球是一种具有互相贯通或者封闭的孔道结构的类球形纳米碳材料。具有较高的比表面积和高孔隙率,在电池和水处理材料等方面有着很大的应用前景。目前,制备碳纳米球的方法主要包括模板法、水热法和微乳液法。然而,这3种方法制备过程周期长、价格昂贵且产率低下。因此,熔盐电解法成为研究的新方向,通过改变温度和熔盐体系成分来控制生成碳纳米球,使其更加的简便快捷。Deng等[36]总结前人实验的结果后发现,电解产物的微观结构会随着温度的升高而变化。为了验证这一猜想,他们选择了LiCl-KCl-$CaCO_3$作为熔盐体系,在450 ℃和550 ℃分别进行了实验。结果显示,在450 ℃时产生了大量的空心碳纳米球,且厚度仅为20～50 nm;而在550 ℃时,则主要生成排列杂乱的碳纳米片。同时$CaCO_3$对空心碳球的形成起着促进作用,并可能发生如下反应,如式(16)～(18)所示:

$$CO_3^{2-}+2e^-\rightarrow CO_2^{2-}+O^{2-} \quad (16)$$

$$CO_2^{2-}+2e^-\rightarrow C+O^{2-} \quad (17)$$

$$CO_2^{2-}\rightarrow CO+O^{2-} \quad (18)$$

该方法的原理是一部分的CO_2^{2-}转化为碳材料,剩余的CO_2^{2-}进入碳材料后被还原成CO气体。随着气体的增加,碳材料不断膨胀,最终形成了碳纳米球的结构。Li等[52]在450 ℃的Li_2CO_3-$CaCO_3$-K_2CO_3和Li_2CO_3-$CaCO_3$-Na_2CO_3体系中进行电解实验,通过控制电压为2.8 V,成功制备出空心的碳纳米球,如图8所示。在Li-Ca-K碳酸盐体系中得到的碳纳米球平均尺寸大于在Li-Ca-K碳酸盐体系中得到的尺寸。另外,在Li_2CO_3-$CaCO_3$体系中未观察到碳纳米球结构。这些结果表明Na和K促进了碳纳米球的形成,而K的促进效果更加显著。

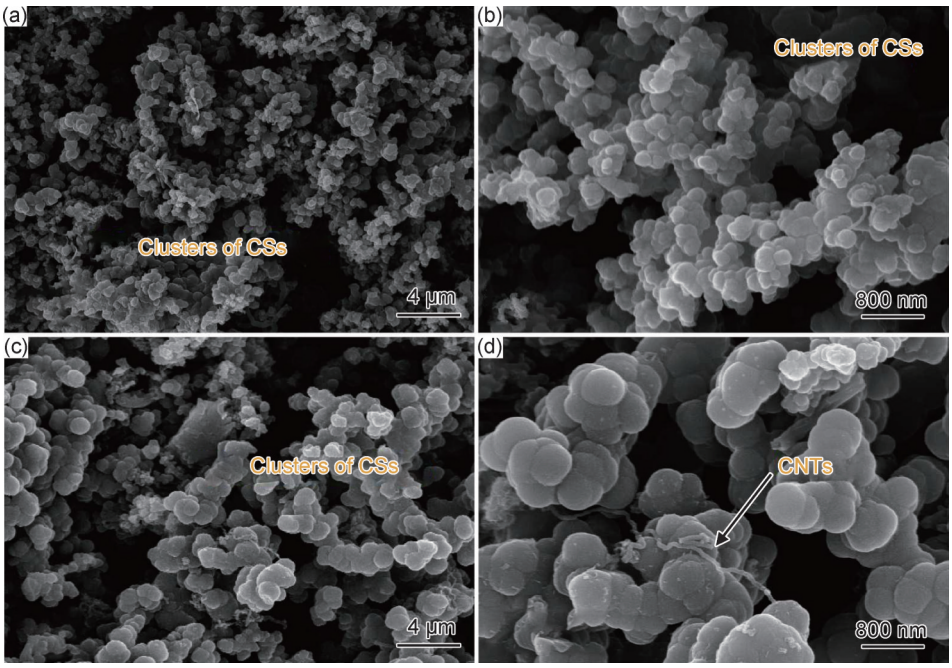


图8　Li-Ca-Na碳酸盐体系在750 ℃熔融生成的碳纳米球(a),(b)及Li-Ca-K碳酸盐体系在750 ℃熔融生成的碳纳米球(c),(d)SEM图[52]

Fig.8　SEM images of carbon nanospheres formed by melting of Li-Ca-Na carbonate system at 750 ℃(a),(b) and carbon nanospheres formed by melting of Li-Ca-K carbonate system at 750 ℃(c),(d)[52]

熔盐电解法凭借其温度和组分调节灵活以及反应高效等优势,成功实现了空心碳纳米球的定向制备,研究表明,相对较低的温度环境以及碱金属离子的作用,对碳纳米球的形成具有关键的促进作用,这一促进机制与电解过程中气体的生成反应以及碳元素的沉积行为紧密相连,二者在动态过程中协同作用,共同调控最终碳纳米球的形貌、尺寸和空心程度,从而为实现精准合成功能碳材料提供了有效途径。

2.4　石墨烯

石墨烯是一种碳原子以sp^2杂化轨道组成的六角型蜂巢晶格的二维碳纳米材料。常用的合成方法包括机械剥离法、化学气相沉积法以及有机合成法[53-54]等,但这些方法需要严格控制动力学过程。相比之下,熔盐电解法提供了一个较为简便的方法。Hu等[55]利用不锈钢电极在$CaCl_2$-CaO-NaCl体系中,成功的电解得到石墨烯,并且发现随着温度的变化,从650 ℃升高至850 ℃,石墨烯的层数也随之变少。石墨烯的产生可能是输入的CO_2与熔盐中的O^{2-}结合形成CO_3^{2-},在电化学的作用下转变为石墨烯等产物。C原子在Fe原子的催化作用下开始在电极表面生长,并且在此期间Fe原子插入到石墨烯片层之间,通过产生的CO发生微爆反应,从而促使石墨烯持续生长(图9[55])。Gürünlü等[56]利用电化学方式在熔融的LiCl-NaCl熔盐中剥离石墨来制备石墨烯材料,并利用XRD对所得产物进行分析,在2θ=26.5°处观察到峰值,这是碳质材料特征之一。然而,在500~800 ℃下合成的石墨强度较低,表明其已转化为更为纯净的单层结构石墨烯,这与文献[57-59]中描述结果一致。因此,在较低温度条件下能够得到更纯净高质量的石墨烯。

研究表明,在特定熔盐体系中进行电解可成功制备石墨烯,可通过调节温度实现石墨烯层数控制,较高温度有助于减少层数。首先,高温显著提升了碳原子在金属催化剂(如Fe、Ni或不锈钢电极)表面的扩散能力和重组速率,从而有效促进了更薄石墨烯片的形成与扩展;其次,温度升高有助于析出气体(如CO)的生成与迁移,这些气体进入石墨层间,能够促进石墨烯层间的分离;此外,较高的温度也有利于提升电化学还原反应的速率,使碳原子在电极表面更易以二维方式外延生长,而非无序堆积形成厚层石墨。值得注意的是,尽管高温有助于实现石墨烯层数的控制,但温度过高可能会导致电极腐蚀加剧、能耗增加,并影响石墨烯的结晶质量。因此,在实际应用中,需综合考虑温度窗口、熔盐组成及电极材料等因素,以优化工艺参数。综上所述,通过精确调控电解温度,为实现石墨烯层数的可控合成提供了一条简便且高效的途径。

3　结束语

近年来,熔盐电解CO_2制备高附加值碳材料的研究取得了显著进展。研究者们在深入探索了多种熔

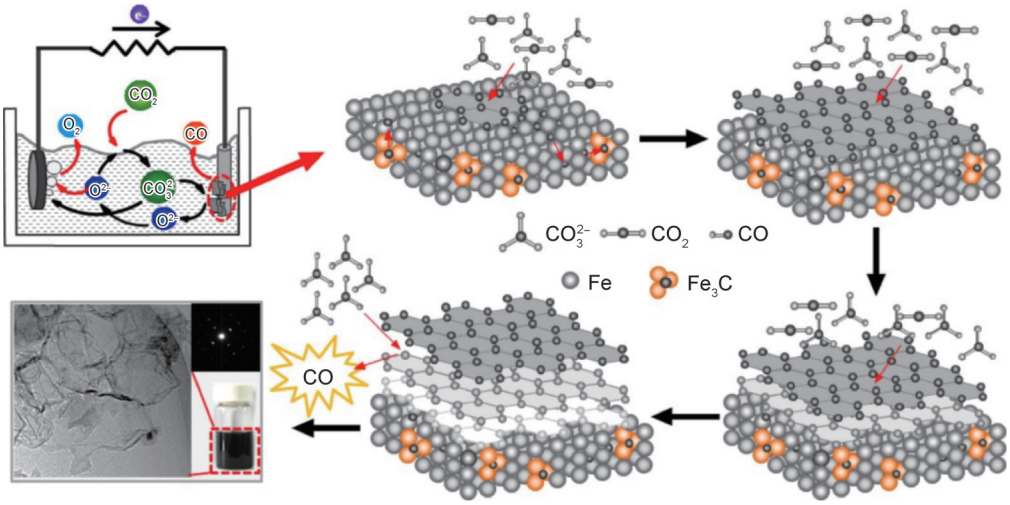


图9 在熔融$CaCl_2$-NaCl-CaO熔盐体系中电解CO_2制备石墨烯[55]

Fig.9 Preparation of graphene by electrolysis of CO_2 in molten $CaCl_2$-NaCl-CaO molten salt system[55]

盐电解质体系，如碳酸盐熔盐体系或含有碱金属氧化物的卤化物熔盐体系后，发现这些体系在CO_2吸附和转化方面展现出的优异性能，而且根据电极材料和电解温度对电解过程和产物的影响，通过针对性设计合适的条件，能够定向获得所需要的产物，例如碳纳米管、碳纳米球和石墨烯等。熔盐电解法不仅成本较低，并且能够以环保、高效的方式将CO_2转化为高附加值的碳材料，为大规模生产优质碳材料奠定了基础。

尽管在熔盐电解CO_2制备碳材料方面取得了显著进展，但仍面临诸多挑战和需要进一步探索的问题：

(1)开发新型熔盐电解质体系。现有的熔盐体系中，氯化物共晶温度低，但CO_2溶解度低，而碳酸盐体系中CO_2溶解度高，但共晶温度也较高。因此，寻找共晶温度较低的熔盐体系并提高CO_2的吸附和转化效率，从而实现更高效、经济的CO_2转化，同时在未来的研究中需要探明利用太阳能等作为电解的能源的途径，以进一步降低能耗和熔盐成本。

(2)开发具有高催化活性和稳定性的电极材料。在电解质中含氧阴离子的传质缓慢使得阴极发生钝化，影响了电解过程，另外，若阳极发生腐蚀，则会将杂质引入电解质中，并对阴极所得产物的纯度造成不利影响。因此选择合适的材料使得电极在高温熔盐电解质中保持长时间的稳定工作是接下来攻坚的难题。

(3)寻找可控获得定向产物方式。虽然通过优化电解条件和调节参数如电解温度、电流密度等成功制备出特殊结构和形貌的碳材料，但在近两年的研究中，实验中观察到的最高碳纳米管纯度达到了97%，却无法达到百分百纯度。通过在未来的研究中，不断深入探索反应机理，以期解决上述问题，早日实现“碳中和，碳达峰”的目标。

参考文献

[1] 乔志强，纪德强，王鹏，等. 熔盐电化学还原二氧化碳制备碳材料研究进展[J]. 应用化学，2022，39(7)：1026-1038.
QIAO Z Q，JI D Q，WANG P，et al. Progress in preparation of carbon materials by electrochemical reduction of carbon dioxide in molten salt[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry，2022，39(7)：1026-1038.

[2] 陈倩倩，顾宇，唐志永，等. 以二氧化碳规模化利用技术为核心的碳减排方案[J]. 中国科学院院刊，2019，34(4)：478-487.
CHEN Q Q，GU Y，TANG Z Y，et al. Carbon dioxide sizable utilization technology based carbon reduction solutions[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences，2019，34(4)：478-487.

[3] 张育新，王灿，舒文祥. 二氧化碳的还原及其利用研究进展[J]. 化工进展，2023，42(2)：944-956.
ZHANG Y X，WANG C，SHU W X. Research progress of carbon dioxide reduction and utilization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2023，42(2)：944-956.

[4] 李喆，李泽洋，杨宇森，等. 电化学二氧化碳还原制甲酸催化剂的研究进展[J]. 化工进展，2023，42(1)：53-66.
LI Z，LI Z Y，YANG Y S，et al. Research progress on catalysts for electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formic acid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2023，42(1)：53-66.

[5] 程思，苗立锋，包镇红，等. 微纳结构类石墨氮化碳的合成方法研究进展[J]. 材料工程，2024，52(9)：104-115.
CHENG S，MIAO L F，BAO Z H，et al. Progress in synthesis method of micro/nano-structured graphitic carbon nitride[J]. Journal of Materials Engineering，2024，52(9)：104-115.

[6] 周怡璇，马丹丹，石建稳. 铜离子价态对铜基催化剂光/电催化CO_2还原性能影响的研究进展[J]. 材料工程，2023，51(4)：15-28.
ZHOU Y X，MA D D，SHI J W. Research progress in effect of valence state of copper ion on photocatalytic/electrocatalytic CO_2 reduction performance of copper-based catalysts[J]. Journal of Materials Engineering，2023，51(4)：15-28.

[7] 张士宪，赵晓萍，李运刚. 高温熔盐体系的应用及研究进展[J].

电镀与精饰，2016，38(9)：22-27.
ZHANG S X，ZHAO X P，LI Y G. Application and researching progress of high temperature molten salt system[J]. Plating & Finishing，2016，38(9)：22-27.

[8] REN J，LI F F，LAU J，et al. One-pot synthesis of carbon nanofibers from CO_2[J]. Nano Letters，2015，15(9)：6142-6148.

[9] WANG X，LICHT G，LIU X，et al. One pot facile transformation of CO_2 to an unusual 3-D nano-scaffold morphology of carbon [J]. Scientific Reports，2020，10：21518.

[10] WANG X，LICHT G，LIU X，et al. CO_2 utilization by electrolytic splitting to carbon nanotubes in non-lithiated，cost-effective，molten carbonate electrolytes [J]. Advanced Sustainable Systems，2022，6(5)：2100481.

[11] YANG X，ZHU C，FU T，et al. A novel synergistic intensification method for CO_2 absorption by metal salt and task-specific ionic liquids hybrid solvent in microchannel reactor [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer，2024，222：125210.

[12] CHAEMCHUEN S，CHENG Z，HOU X，et al. Solid-solid thermal synthesis of bimetallic Ni/Zn embedded in N-doped porous carbon for efficient adsorptive separation based on CO_2 adsorption at low pressure[J]. Fuel，2024，356：129608.

[13] CHUNG W，ROH K，LEE J H. Design and evaluation of CO_2 capture plants for the steelmaking industry by means of amine scrubbing and membrane separation [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control，2018，74：259-270.

[14] BAI W L，ZHANG Y，WANG J N. Continuous capture and reduction of CO_2 in an electrochemical molten-salt system with high efficiency[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2023，11(42)：15364-15372.

[15] SUN J，ZHAO M，HUANG L，et al. Recent progress on direct air capture of carbon dioxide [J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry，2023，40：100752.

[16] ALKADHEM A M，ELGZOLY M A A，ALSHAMI A，et al. Kinetics of CO_2 capture by novel amine-functionalized magnesium oxide adsorbents [J]. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，2021，616：126258.

[17] GHUGE N S，MANDAL D. Room-temperature absorption of carbon dioxide on an improved soda lime-based absorber [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，2023，62 (19)：7592-7598.

[18] GAO W，ZHOU T，GAO Y，et al. Molten salts-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO_2 capture：a review[J]. Journal of Energy Chemistry，2017，26(5)：830-838.

[19] DENG B，TANG J，MAO X，et al. Kinetic and thermodynamic characterization of enhanced carbon dioxide absorption process with lithium oxide-containing ternary molten carbonate[J]. Environmental Science & Technology，2016，50(19)：10588-10595.

[20] DENG B W，CHEN Z G，GAO M X，et al. Molten salt CO_2 capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature：effect of the electrolyte composition[J]. Faraday Discussions，2016，190：241-258.

[21] BROMBERG L，Nitzsche M P，Hatton T A. Capture and electrochemical conversion of CO_2 in molten alkali metal borate-carbonate blends[J]. Nanoscale，2022，14(36)：13141-13154.

[22] MASSOT L，CHAMELOT P，BOUYER F，et al. Studies of carbon nucleation phenomena in molten alkaline fluoride media [J]. Electrochimica Acta，2003，48(5)：465-471.

[23] NOVOSELOVA I A，OLIINYK N F，VOLKOV S V，et al. Electrolytic synthesis of carbon nanotubes from carbon dioxide in molten salts and their characterization [J]. Physica E：Low-Dimensional Systems and Nanostructures，2008，40(7)：2231-2237.

[24] 李亮星. 卤化物-碳酸锂熔盐体系CO_2电解制备C和O_2[D]. 沈阳：东北大学，2016.
LI L X. Production of carbon and oxygen from CO_2 by electrolysis in halide-lithium carbonate molten salts[D]. Shenyang：Northeastern University，2016.

[25] ZHU Q J，ZENG Y M，ZHENG Y. Overview of CO_2 capture and electrolysis technology in molten salts：operational parameters and their effects [J]. Industrial Chemistry & Materials，2023，1(4)：595-617.

[26] GE J B，WANG S，HU L W，et al. Electrochemical deposition of carbon in LiCl-NaCl-Na_2CO_3 melts [J]. Carbon，2016，98：649-657.

[27] 胡丽文. 熔盐捕获CO_2电化学制备碳质材料的基础研究[D]. 北京：北京科技大学，2016.
HU L W. Fundamentals of the capture and electrochemical conversion of CO_2 into carbonaceous materials *via* molten salts electrolysis[D]. Beijing：University of Science and Technology Beijing，2016.

[28] 李志达，李金莲，吴红军. 熔盐体系组成对二氧化碳电化学合成新型碳材料形貌影响[J]. 化工进展，2019，38(9)：4174-4182.
LI Z D，LI J L，WU H J. Impact of molten salts conformation on the morphology of the electrochemically synthesized carbon materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2019，38 (9)：4174-4182.

[29] 邓博文，尹华意，汪的华. CO_2高效资源化利用的高温熔盐电化学技术研究[J]. 电化学，2020，26(5)：628-638.
DENG B W，YIN H Y，WANG D H. Highly efficient CO_2 utilization *via* molten salt CO_2 capture and electrochemical transformation technology [J]. Journal of Electrochemistry，2020，26 (5)：628-638.

[30] 邓博文，宋宇桥，毛旭辉，等. 高温熔盐中CO_2的捕集与电化学资源化转化[J]. 武汉大学学报，2016，62(1)：1-8.
DENG B W，SONG Y Q，MAO X H，et al. Capture and electrochemical conversion of CO_2 in high-temperature molten salts [J]. Journal of Wuhan University，2016，62(1)：1-8.

[31] IJIJE H V，LAWRENCE R C，CHEN G Z. Carbon electrodeposition in molten salts：electrode reactions and applications [J]. RSC Advances，2014，4(67)：35808-35817.

[32] 张文勇. 电极材质对熔盐电解制备碳纳米管的影响试验研究[J]. 当代化工，2020，49(11)：2477-2481.
ZHANG W Y. Experimental study on the effect of electrode materials on the preparation of carbon nanotubes by molten salts electrolysis [J]. Contemporary Chemical Industry，2020，49 (11)：2477-2481.

[33] 李亮星，黄茜琳. 二氧化碳熔盐电解制取氧气和碳[M]. 北京：冶金工业出版社，2020.

LI L X, HUANG X L. Preparation of oxygen and carbon by molten salt electrolysis of carbon dioxide[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020.

[34] MOYER K, ZOHAIR M, EAVES-RATHERT J, et al. Oxygen evolution activity limits the nucleation and catalytic growth of carbon nanotubes from carbon dioxide electrolysis *via* molten carbonates[J]. Carbon, 2020, 165: 90-99.

[35] LICHT S, WANG B, GHOSH S, et al. A new solar carbon capture process: solar thermal electrochemical photo (STEP) carbon capture [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(15): 2363-2368.

[36] DENG B, TANG J, GAO M, et al. Electrolytic synthesis of carbon from the captured CO_2 in molten LiCl-KCl-$CaCO_3$: critical roles of electrode potential and temperature for hollow structure and lithium storage performance[J]. Electrochimica Acta, 2018, 259: 975-985.

[37] LUO H J, XUE Y, ZHENG Y H, et al. Controllable preparation of carbon materials with different morphologies assisted by molten salt electrolysis[J]. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2019, 8: M122-M127.

[38] GU Y H, TANG Y K, LIU L, et al. Semi-coke-based amorphous porous carbon synthesized by a molten salt assisted method for superior lithium storage[J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(6): 2907-2913.

[39] PENG J J, CHEN N Q, HE R, et al. Electrochemically driven transformation of amorphous carbons to crystalline graphite nanoflakes: a facile and mild graphitization method[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(7): 1751-1755.

[40] WANG L P, DU C X, LI Z A, et al. Catalytic graphitization of coke and electrochemical performances of coke-based graphite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170949

[41] TU J, WANG J, LI S, et al. High-efficiency transformation of amorphous carbon into graphite nanoflakes for stable aluminum-ion battery cathodes[J]. Nanoscale, 2019, 11: 12537-12546.

[42] ZHU Z, ZUO H, LI S, et al. A green electrochemical transformation of inferior coals to crystalline graphite for stable Li-ion storage[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(13): 7533-7540.

[43] ZHOU G F, Wu H J, Deng Y Y, et al. Synthesis of high-quality multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in nitrogen atmosphere[J]. Vacuum, 2024, 225: 113198.

[44] ZHANG C Z, LI H B, YU J H, et al. *In-situ* preparation of carbon nanotubes on CuO nanowire *via* chemical vapor deposition and their growth mechanism investigation[J]. Vacuum, 2022, 204: 111337.

[45] LEBIÈRE P G, PINO A P, LOGOFATU C, et al. Laser synthesis of Ni_xZn_yO/reduced graphene oxide/carbon nanotube electrodes for energy storage applications[J]. Applied Surface Science, 2021, 563: 150234.

[46] HSU W K, HARE J P, TERRONES M, et al. Condensed-phase nanotubes[J]. Nature, 1995, 377(6551): 687.

[47] JOHNSON M, REN J, LEFLER M, et al. Carbon nanotube wools made directly from CO_2 by molten electrolysis: value driven pathways to carbon dioxide greenhouse gas mitigation[J]. Materials Today Energy, 2017, 5: 230-236.

[48] WU H J, LI Z D, JI D Q, et al. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbon dioxide *via* electrolysis in molten carbonate salts[J]. Carbon, 2016, 106: 208-217.

[49] REN J W, JOHNSON M, SINGHAL R, et al. Transformation of the greenhouse gas CO_2 by molten electrolysis into a wide controlled selection of carbon nanotubes[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2017, 18: 335-344.

[50] WANG X, LIU X, LICHT G, et al. Calcium metaborate induced thin walled carbon nanotube syntheses from CO_2 by molten carbonate electrolysis[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 15146.

[51] REN J W, LICHT S. Tracking airborne CO_2 mitigation and low cost transformation into valuable carbon nanotubes[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 27760-27765.

[52] LI Z D, YUAN D D, WU H J, et al. A novel route to synthesize carbon spheres and carbon nanotubes from carbon dioxide in a molten carbonate electrolyzer[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2018, 5(1): 208-216.

[53] PENG L, HUNG C T, WANG S W, et al. Versatile nanoemulsion assembly approach to synthesize functional mesoporous carbon nanospheres with tunable pore sizes and architectures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(17): 7073-7080.

[54] CUADROS-LUGO E, MARTINEZ-RODRÍGUEZ H A, LARDIZABAL-GUTIERREZ D, et al. High purity graphene prepared *via* a cheap method of synthesis from a CO_2 atmosphere [J]. Microscopy and Microanalysis, 2022, 28(S1): 2836-2837.

[55] HU L W, SONG Y, JIAO S Q, et al. Direct conversion of greenhouse gas CO_2 into graphene *via* molten salts electrolysis [J]. Chem Sus Chem, 2016, 9: 588-594.

[56] GÜRÜNLÜ B, TAŞDELEN YÜCEDAĞ Ç, BAYRAMOĞLU M R. Green synthesis of graphene from graphite in molten salt medium[J]. Journal of Nanomaterials, 2020: 7029601.

[57] WU W, HUANG H. Derived from poplar leaves graphene-modified silicone rubber composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020, 33(12): 1591-1602.

[58] ZHANG D, ZHANG K Y, YAO Y C, et al. Intercalation and exfoliation syntheses of high specific surface area graphene and FeC_2O_4/graphene composite for anode material of lithium ion battery [J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2019, 27: 746-754.

[5] WANG W C, WANG Y, GAO Y H, et al. Control of number of graphene layers using ultrasound in supercritical CO_2 and their application in lithium-ion batteries[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2014, 85: 95-101.

基金项目:国家自然科学基金(52174335);江西省自然科学基金(20192BAB206019)

收稿日期:2024-04-15;**录用日期**:2024-05-16

通讯作者:李亮星(1983—),男,博士,副教授,研究方向为熔盐电化学理论与技术,联系地址:江西理工大学南昌校区能源与机械工程学院(330013),E-mail:lilx@jxust.edu.cn

(本文责编:齐 新)