

# 二维沸石咪唑骨架有效催化二氧化碳电还原的研究

张蕊<sup>1</sup>, 王思月<sup>1</sup>, 洪耀华<sup>1</sup>, 马星宇<sup>1</sup>, 姜晓乐<sup>1,2\*</sup>

(1.西南民族大学化学与环境学院, 四川 成都 610041;  
2.化学基础国家民委重点实验室, 四川 成都 610041)

**摘要:**成功合成了 2 种金属有机框架材料,并探究其在 CO<sub>2</sub> 电催化还原反应中的应用。结果表明,二维 ZIF-L 催化剂的 CO<sub>2</sub> 电催化还原活性、选择性和稳定性显著高于 ZIF-7。在 -1.3 V (vs. RHE) 时,CO 法拉第效率可达 78.5%,是相同电势下 ZIF-7 的近 2 倍;CO 的电流密度为 16.8 mA/cm<sup>2</sup>,高于文献中报道的 Zn 基 MOFs 上 CO 的电流密度值。二维 ZIF-L 催化剂独特的孔隙结构有利于 CO<sub>2</sub> 的吸附,从而有效催化 CO<sub>2</sub> 电还原。

**关键词:**二氧化碳;电还原;催化剂;二维;金属有机框架

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)07-0125-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.025

## Two-dimensional zeolitic imidazolate frameworks for efficient catalytic electroreduction of carbon dioxide

ZHANG Rui<sup>1</sup>, WANG Si-yue<sup>1</sup>, HONG Yao-hua<sup>1</sup>, MA Xing-yu<sup>1</sup>, JIANG Xiao-le<sup>1,2\*</sup>

(1.College of Chemistry and Environmental, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China;

2.Key Laboratory of General Chemistry of the National Ethnic Affairs Commission, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

**Abstract:**Two kinds of metal-organic frameworks materials are synthesized, and applied in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. The results indicate that two-dimensional ZIF-L catalyst exhibits superior activity, selectivity and stability in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> than ZIF-7 catalyst. At -1.3 V (vs. RHE), CO Faraday efficiency over ZIF-L catalyst can reach 78.5%, which is two times that over ZIF-7. CO current density is 16.8 mA·cm<sup>-2</sup> for ZIF-L, which is higher than the values over other Zn-based MOFs reported in the literature. ZIF-L catalyst has unique cavity, which is conducive to the adsorption to CO<sub>2</sub>, thus effectively catalyzing the electroreduction of CO<sub>2</sub>.

**Key words:**carbon dioxide; electroreduction; catalyst; two-dimensional; metal-organic frameworks

煤、石油和天然气等化石燃料在燃烧和工业炼制过程中排放大量 CO<sub>2</sub>,对全球气候和生态环境提出严峻挑战<sup>[1]</sup>。另外,可再生能源具有地域性、间歇性等特点,难以持续稳定地输出电能,因而不能直接并入现有的电网中使用<sup>[2]</sup>。CO<sub>2</sub> 电催化还原反应利用可再生能源提供的电能将 CO<sub>2</sub> 在比较温和的反应条件下转化为 CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 等燃料和化学品,表现出极具潜力的应用前景<sup>[3-5]</sup>。然而,CO<sub>2</sub> 分子具有非常稳定的结构,其 C=O 双键的键能高达 750 kJ/mol,形成 CO<sub>2</sub> 中间物的能垒很高,因此,CO<sub>2</sub> 电催化还原反应需要比较高的过电势<sup>[1,6-8]</sup>。同时,竞争反应析氢反应(HER)降低 CO<sub>2</sub> 电还原为特定产物的选择性。因此,研制低过电势、高活性和高选择性且价格低廉的催化剂是 CO<sub>2</sub> 电

催化还原反应的研究核心。

为了提高 CO<sub>2</sub> 电催化还原的活性和选择性,研究者们一直致力于研发各种多相和均相催化体系,如金属纳米结构、碳基复合物和过渡金属复合物催化体系等<sup>[4,7,9-13]</sup>。近年来,金属-有机框架(MOFs)由于其结构多样性、可设计性、可剪裁性以及超高的比表面积等优势,引起人们广泛的研究兴趣,并在诸多领域展现了潜在的应用前景,特别是在催化方面的应用受到了广泛关注<sup>[13-18]</sup>。MOFs 结构中存在高密度、均匀分散的催化活性位点,同时 MOFs 的孔结构保证每个催化活性中心的可接触性并且有利于反应底物和产物的传输,能够结合均相催化和多相催化的优势,展现出良好的催化性能。近年来,由不同金属中心及有机配体构筑的 MOFs 材料被用于 CO<sub>2</sub>

收稿日期:2021-07-30;修回日期:2022-05-15

基金项目:国家自然科学基金(22002121);西南民族大学中央高校基本科研业务费(2021PTJS25)

作者简介:张蕊(1999-),女,本科生,研究方向为二氧化碳电催化还原,1982977660@qq.com;姜晓乐(1991-),女,博士,讲师,研究方向为能源存储与转化,通讯联系人,jiangxl@swun.edu.cn。

电催化还原反应<sup>[19-22]</sup>。Kulandainathan 等<sup>[19]</sup>发现沉积在玻碳电极表面的  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  薄膜,在含有四硼酸四丁基铵的二甲基甲酰胺电解液中可将  $\text{CO}_2$  还原生成草酸盐(法拉第效率为 51%)。研究发现,原位生成的  $\text{Cu}(\text{I})$  为活性位点,并且  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  的孔道有助于反应物和产物的扩散。Kornienko 等<sup>[20]</sup>探究了卟啉钴的 MOFs 复合物在水溶液中的  $\text{CO}_2$  电催化还原活性,生成  $\text{CO}$  的法拉第效率可达 76%,反应总电流密度小于  $3.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。在超薄二维  $\text{Ni-MOF}$  纳米片上, $\text{CO}_2$  电还原生成  $\text{CO}$  法拉第效率最高为 78.8%<sup>[21]</sup>。Kang 等<sup>[22]</sup>用不同锌源合成了 ZIF-8 纳米材料并用作  $\text{CO}_2$  电还原催化剂,最大  $\text{CO}$  法拉第效率是 65%。

沸石咪唑框架(ZIFs)是一种 MOFs 材料,由金属( $\text{Zn}, \text{Co}$ )和咪唑配体组装而成,具有良好的化学和热稳定性<sup>[23]</sup>。因此,笔者研究了 2 种 ZIFs 上的  $\text{CO}_2$  电催化还原性能和稳定性,并通过物理表征和电化学测试对其构效关系进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂合成

参考文献[24]中所述的方法合成 ZIF-7 纳米颗粒。将 3.10 g 六水合硝酸锌和 7.70 g 苯并咪唑溶于 1 000 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中。搅拌 30 min 后,将上述溶液在室温下静置 7 d,然后用甲醇洗 3 遍,最后在室温下真空干燥 24 h 得到 ZIF-7 催化剂。

参考文献[25]中所述的方法合成 ZIF-L 纳米晶体。将 0.602 g 六水合硝酸锌和 1.301 g 的 2-甲基咪唑分别溶解于 40 mL 水中,然后将硝酸锌溶液在搅拌条件下倒入 2-甲基咪唑溶液中,室温下搅拌 4 h 后离心并用水洗 3 次,真空干燥 24 h 得到 ZIF-L 催化剂。

### 1.2 催化剂的表征

所有 XRD 表征均采用 PANalytical X'pert PRO X 射线衍射仪(XRD), $\text{Cu-K}\alpha$  线为射线源,波长为  $1.5418 \text{ \AA}$ ,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。对照国际粉末衍射标准联合会的 XRD 标准数据库(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)进行样品的物相组成分析。透射电子显微镜测试在日本电子株式会社的 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜上进行,加速电压为 200 kV。样品制备方法是取少量催化剂在乙醇中超声分散形成悬浊液,然后取

少量浆液滴到微栅或碳膜上自然晾干。催化剂形貌测试在日本电子株式会社的 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜上进行,加速电压为 0.5~30 kV。样品制备是将少量粉末置于有导电胶的样品台上。X 射线光电子能谱表征主要用于获得样品中元素种类、含量和价态信息。XPS 测试在 Thermo Fisher Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪器上进行,激发源为  $\text{Al K}\alpha(1486.6 \text{ eV})$ ,并采用  $\text{C1s}$  的结合能  $284.6 \text{ eV}$  对谱峰进行电荷校正。

### 1.3 电极的制备与电化学测试方法

将催化剂和 5% Nafion 溶液超声分散在乙醇和水的混合液中形成催化剂浆液,然后将催化剂浆液刷在带有微孔扩散层的碳纸上(70℃水浴),涂刷结束后将碳纸在 70℃下继续烘 30 min 得到多孔电极。催化剂层中的 Nafion 质量分数为 10%。值得注意的是,为了增强 ZIFs 催化剂的导电性,在制备浆液时将 ZIFs 材料与 Vulcan XC-72R 和 Nafion 溶液同时超声分散,然后涂刷到带有微孔层的碳纸上,其中催化剂和 Vulcan XC-72R 的质量比是 1:1,电极中 ZIFs 催化剂的载量是  $(1.0 \pm 0.05) \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

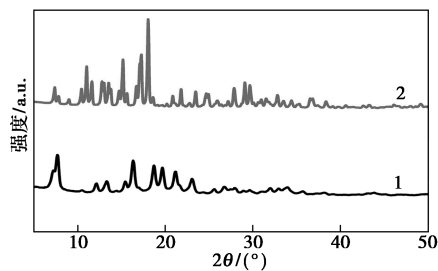
电化学性能测试在 H-型电解池中进行,使用 Nafion 115 电解质膜隔开电解池的阴阳和两极,以便传导离子和防止阴极产物扩散到阳极被氧化。以 Ar 或者  $\text{CO}_2$  饱和的  $0.25 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{K}_2\text{SO}_4$  为电解质溶液,H-型电解池 2 个腔体中电解质溶液体积均为 45 mL。电解池两端电压由 Autolab 电化学工作站通过三电极体系控制,并以  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  为参比电极,Pt 丝为对电极,涂有催化剂的多孔电极( $1.0 \text{ cm} \times 2.0 \text{ cm}$ )为工作电极。 $\text{CO}_2$  电催化还原性能测试采用线性扫描(LSV)或者计时电流法,每个电压下电解 30 min,并用 Aglient Micro GC 490 微型气相色谱仪实时检测气体产物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂形貌结构表征

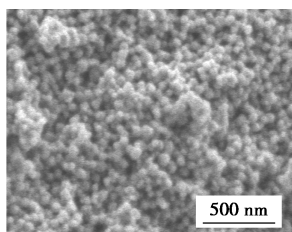
2 种 ZIFs 材料的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,XRD 测试结果与文献[24-25]中的报道一致,表明成功合成出了 ZIF-7 与 ZIF-L 催化剂。通过扫描(SEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征获取催化剂的形貌信息,如图 2 所示。由图 2 中可以看出,ZIF-7 纳米晶体呈六边形形貌,颗粒均匀,粒径大约为 50 nm。二维 ZIF-L 材料则呈现叶子状形貌,尺寸约为  $6 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m} \times$

150 nm。

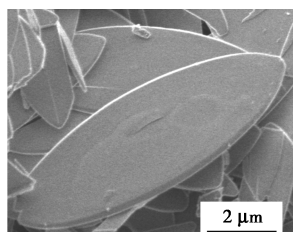


1—ZIF-7; 2—ZIF-L

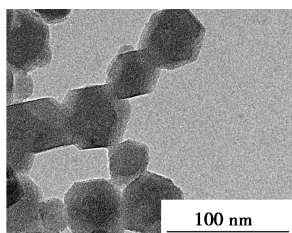
图1 2种催化剂的X射线衍射图



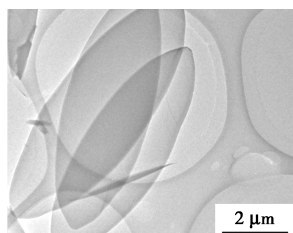
(a) ZIF-7的SEM图



(b) ZIF-L的SEM图



(c) ZIF-7的HRTEM图

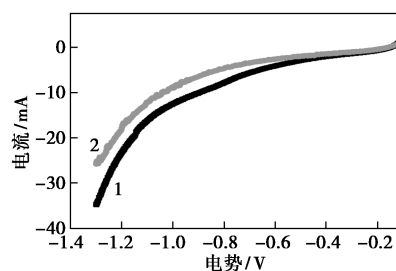


(d) ZIF-L的HRTEM图

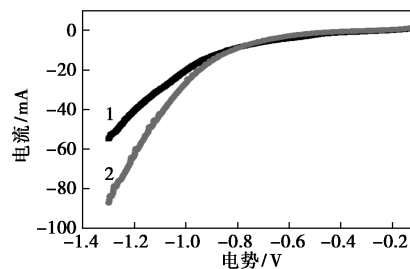
图2 ZIF-7、ZIF-L的SEM图和HRTEM图

## 2.2 催化剂电化学性能研究

为了评估 ZIFs 材料催化  $\text{CO}_2$  电还原的可能性,首先对 2 种 ZIFs 催化剂进行了线性扫描 (LSV) 测试。电化学测试过程在 H-型电解池中进行,电势扫描范围为  $-1.3 \sim 0.1 \text{ V (vs. RHE)}$ ,扫描速度为  $50 \text{ mV/s}$ ,电解质溶液为 Ar 或  $\text{CO}_2$  饱和的  $0.25 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$  溶液,结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,ZIF-7、ZIF-L 催化剂在 Ar 和  $\text{CO}_2$  气氛中的线性扫描曲线均表现出明显的差别。2 种催化剂在  $\text{CO}_2$  气氛中的电流均明显高于其在 Ar 气氛中的电流,而其中在 Ar 气氛中的电流来源于析氢反应,由此说明,在这 2 种催化剂上均具有  $\text{CO}_2$  电催化还原活性<sup>[26]</sup>。同时,ZIF-7 和 ZIF-L 催化剂在  $\text{CO}_2$  气氛中 LSV 对比图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在  $-1.3 \sim 0.1 \text{ V (vs. RHE)}$  电势区间,ZIF-L 催化剂上的电流大于 ZIF-7 上的电流,并且随过电势的增大而增加,说明在 ZIF-L 催化剂上  $\text{CO}_2$  电催化还原在较高过电势下更有利。



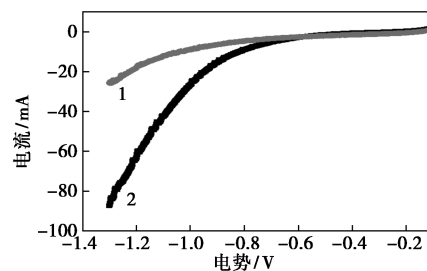
(a) ZIF-7的 LSV 曲线



(b) ZIF-L的 LSV 曲线

1—Ar; 2— $\text{CO}_2$

图3 不同催化剂在 Ar 和  $\text{CO}_2$  饱和的  $0.25 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$  溶液中的 LSV 曲线



1—ZIF-7; 2—ZIF-L

图4 不同催化剂在  $\text{CO}_2$  饱和的  $0.25 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$  溶液中的 LSV 曲线

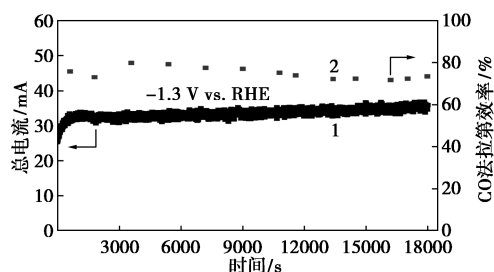
为了进一步探究 2 种 ZIFs 催化剂的  $\text{CO}_2$  电催化还原活性,在  $\text{CO}_2$  饱和的  $0.25 \text{ mol/L K}_2\text{SO}_4$  溶液中进行恒电位电解测试。在测试条件下,CO 是主要产物, $\text{H}_2$  是副产物,并且用 NMR 技术没有检测到液体产物。不同催化剂上 CO 的法拉第效率与电流密度随电势变化情况如表 1 所示。由表 1 中可以看出,结果与图 3 和图 4 中 LSV 曲线结果一致,ZIF-7 催化剂上生成 CO 的法拉第效率和电流密度在各个电势下都是低于 ZIF-L,在  $-1.3 \text{ V (vs. RHE)}$  时,CO 法拉第效率可达 78.5%,是相同电势下 ZIF-7 (38.67%) 的近 2 倍。同时,电流密度随着电压的升高而增大,说明  $\text{CO}_2$  电催化还原的反应速率在高电势下会加快。在 ZIF-L 催化剂上, $-1.3 \text{ V (vs. RHE)}$  时,CO 的电流密度为  $16.8 \text{ mA/cm}^2$ ,是 ZIF-7

上的 3.6 倍,远高于文献[22,26]中报道 Zn-基 MOFs 上 CO 的电流密度值。

表 1 在 ZIF-7 和 ZIF-L 催化剂上 CO 法拉第效率和电流密度随电势变化曲线图

电势/V	CO 法拉第效率/%		电流密度/(mA·cm <sup>-2</sup> )	
	ZIF-7	ZIF-L	ZIF-7	ZIF-L
-0.9	38.67756	78.48281	4.66065	16.75045
-1.0	29.87930	75.31868	3.89925	12.06168
-1.1	21.72208	69.01321	1.92240	5.46081
-1.2	16.35711	64.91273	0.69027	1.85482
-1.3	0	47.23833	0	0.49443

评价 CO<sub>2</sub> 电催化还原性能的另一个重要指标就是催化剂的稳定性。ZIF-L 在 -1.3 V(vs.RHE) 的稳定性测试结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在 5 h 的稳定性测试中,ZIF-L 电极上的电流和生成 CO 的法拉第效率均未发生明显变化。总之,ZIF-L 催化剂不仅具有相对较高的 CO<sub>2</sub> 电催化还原活性和选择性,同时在 5 h 电解测试中也表现出良好的稳定性。



1—总电流;2—CO 的法拉第效率

图 5 ZIF-L 在 -1.3 V(vs.RHE) 的稳定性测试

### 2.3 CO<sub>2</sub> 电催化还原反应活性分析

对电化学性能测试后的 ZIF-L 催化剂进行 XPS 及 SEM 表征,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,测试前后的 ZIF-L 催化剂的 Zn 2p XPS 精细谱和俄歇谱无明显区别,表明 ZIFs 催化剂中 Zn 的价态在测试条件下并未变化,依然为 +2 价。以上结果排除了反应过程中金属 Zn 的形成,说明在 CO<sub>2</sub> 电催化还原过程中 ZIFs 催化剂具有良好的稳定性。另外,根据物理表征结果及文献中对 ZIF-L 孔隙结构的解析<sup>[25]</sup>,推测二维 ZIF-L 催化剂上 CO<sub>2</sub> 电催化反应性能的提升源于其独特的孔隙结构,相比于 ZIF-7 更有利于 CO<sub>2</sub> 的吸附,从而有效催化 CO<sub>2</sub> 电还原。

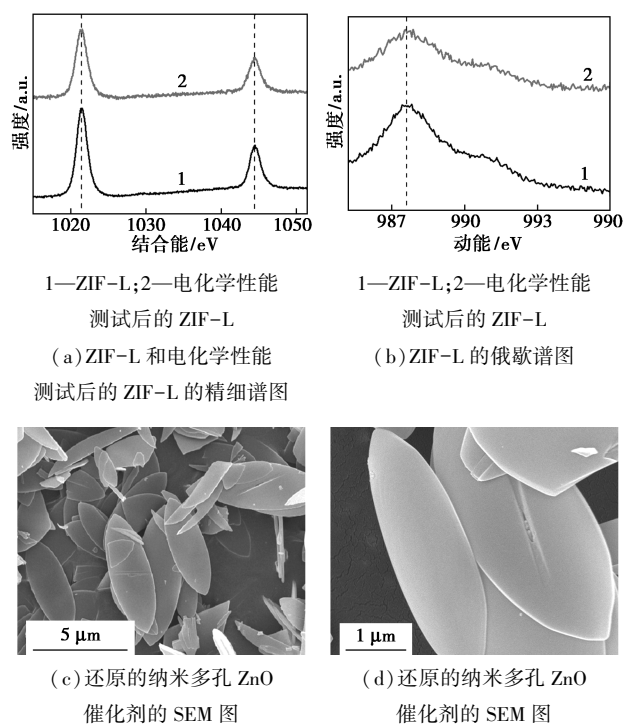


图 6 还原的纳米多孔 ZnO 催化剂性能测试后的 XPS 图和 SEM 图

## 3 结论

成功合成了 2 种 ZIFs 材料催化剂。SEM 和 TEM 表征结果表明,ZIF-7 纳米晶体呈现六边形形貌,颗粒均匀,ZIF-L 催化剂呈现二维叶子状形貌。电化学测试结果表明,二维 ZIF-L 催化剂上的 CO<sub>2</sub> 电催化还原活性、选择性和稳定性明显优于 ZIF-7。在 -1.3 V(vs.RHE) 时,生成的 CO 法拉第效率最高可达 78.5%,是相同电势下 ZIF-7(38.67%) 的近 2 倍。在 ZIF-L 催化剂上,-1.3 V(vs.RHE) 时,CO 的电流密度为 16.8 mA/cm<sup>2</sup>,高于文献中报道 Zn-基 MOFs 上 CO 的电流密度值。通过分析物理表征和电化学测试结果,二维 ZIF-L 催化剂上 CO<sub>2</sub> 电催化反应性能的提升源于其独特的孔隙结构,相比于 ZIF-7 更有利于 CO<sub>2</sub> 的吸附,从而有效催化 CO<sub>2</sub> 电还原。

### 参考文献

- [1] Friedlingstein P, Jones M W, O'Sullivan M. Global carbon budget 2019[J]. Earth System Science Data, 2019, 11(4): 1783-1838.
- [2] Sandhu E M, Thakur D T. Issues, challenges, causes, impacts and utilization of renewable energy sources-grid integration[J]. International Journal of Engineering Research and Applications, 2014, 4(1): 636-643.

- [3] Zhang S, Fan Q, Xia R, *et al.* CO<sub>2</sub> reduction: From homogeneous to heterogeneous electrocatalysis[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(1): 255–264.
- [4] Lin L, Li H B, Yan C C, *et al.* Synergistic catalysis over iron-nitrogen sites anchored with cobalt phthalocyanine for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. *Advanced Materials*, 2019, 3(41): 1903470.
- [5] Gao D F, Zhang Z W, Cai F, *et al.* Enhancing CO<sub>2</sub> electroreduction with the metal-oxide interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5652–5655.
- [6] Mao F X, Jin Y H, Liu P F, *et al.* Accelerated proton transmission in metal-organic frameworks for the efficient reduction of CO<sub>2</sub> in aqueous solutions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(40): 23055–23063.
- [7] Li Z D, He D, Yan X X, *et al.* Size-dependent nickel-based electrocatalysts for selective CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59: 18731–18736.
- [8] Perez-sequera A C, Diaz-perez M A, Serrano-ruiz J C. Recent advances in the electroreduction of CO<sub>2</sub> over heteroatom-doped carbon materials[J]. *Catalysts*, 2020, 10(10): 1179.
- [9] Gao D F, Zhou H, Wang J, *et al.* Size-dependent electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over Pd nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(13): 4288–4291.
- [10] Jiang X L, Cai F, Gao D F, *et al.* Electrocatalytic reduction of carbon dioxide over reduced nanoporous zinc oxide [J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 68: 67–70.
- [11] Geng Z G, Kong X D, Chen W W, *et al.* Oxygen vacancies in ZnO nanosheets enhance CO<sub>2</sub> electrochemical reduction to CO [J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 57(21): 6162–6167.
- [12] 马一宁, 施润, 张铁锐. 三相界面电催化二氧化碳还原研究进展 [J]. *化学学报*, 2021, 79(4): 369–377.
- [13] 苏娜, 鲍晨宇, 高荣杰. MOFs/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及其应用研究进展 [J]. *现代化工*, 2021, 41(6): 32–36.
- [14] Wang H L, Zhu Q L, Zou R Q, *et al.* Metal-organic frameworks for energy applications [J]. *Chem*, 2017, 2(1): 52–80.
- [15] Xuan W M, Zhu C F, Liu Y, *et al.* Mesoporous metal-organic framework materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(5): 1677–1695.
- [16] Wu Y P, Tian J W, Liu S, *et al.* Bi-microporous metal-organic frameworks with cubane [M<sub>4</sub>(OH)(4)] (M = Ni, Co) clusters And pore-space partition for electrocatalytic methanol oxidation reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(35): 12185–12189.
- [17] Safaei M, Foroughi M M, Ebrahimpoor N, *et al.* A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications [J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 118: 401–425.
- [18] Kumar R S, Kumar S S, Kulandainathan M A. Highly selective electrochemical reduction of carbon dioxide using Cu based metal organic framework As an electrocatalyst [J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 25: 70–73.
- [19] Kornienko N, Zhao Y B, Kiley C S, *et al.* Metal-organic frameworks for electrocatalytic reduction of carbon dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(44): 14129–14135.
- [20] Wu J X, Yuan W W, Xu M, *et al.* Ultrathin 2D nickel zeolitic imidazolate framework nanosheets for electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(77): 11634–11637.
- [21] Jiang X L, Li H B, Xiao J P, *et al.* Carbon dioxide electroreduction over imidazolate ligands coordinated With Zn(II) center in ZIFs [J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 345–350.
- [22] Park K S, Ni Z, Cote A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10186–10191.
- [23] Chen R Z, Yao J F, Gu Q F, *et al.* A two-dimensional zeolitic imidazolate framework with a cushion-shaped cavity for CO<sub>2</sub> adsorption [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82): 9500–9502.
- [24] Jiang X L, Li H F, Yang Y Y, *et al.* PH dependence of CO<sub>2</sub> electroreduction selectivity over size-selected Au nanoparticles [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(28): 13916–13926.
- [25] Peng Y, Li Y S, Ban Y J, *et al.* Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes [J]. *Science*, 2014, 346(621): 1356–1359.
- [26] Wang Y L, Hou P F, Wang Z, *et al.* Zinc imidazolate metal-organic frameworks (ZIF-8) for electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO [J]. *ChemPhysChem*, 2017, 18(22): 3142–3147. ■

(上接第 124 页)

- [8] 陈冲, 胡忠攀, 张守民, 等. 丙烷直接脱氢制丙烯催化剂的研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2020, 36(3): 639–652.
- [9] 杜凯敏, 范杰. 丙烷氧化脱氢制丙烯研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2697–2706.
- [10] 陈浩, 詹小燕, 郭振宇. 丙烷脱氢工艺发展趋势分析 [J]. *炼油技术与工程*, 2020, 50(11): 9–13.
- [11] 黄燕青, 陈辉. 丙烷脱氢工艺对比 [J]. *山东化工*, 2020, 49(15): 89–92.
- [12] 张彩凤, 付辉, 周大鹏, 等. 丙烷脱氢工艺及其市场分析 [J]. *精细石油化工进展*, 2018, 19(5): 39–42.
- [13] 左成, 吴曼, 郭庆杰. 低碳烷烃脱氢制低碳烯烃研究进展 [J]. *中国粉体技术*, 2018, 24(5): 53–60.
- [14] 杜凯敏, 范杰. 丙烷氧化脱氢制丙烯研究进展 [J]. *化工进展*, 2019, 38(6): 2697–2706.
- [15] Wang Y, Hu Z P, Tian W, *et al.* Framework-confined Sn in Si-beta stabilizing ultra-small Pt nanoclusters as direct propane dehydrogenation catalysts with high selectivity and stability [J]. *Catalysis Science & Technol*, 2019, 9(24): 6993–7002.
- [16] 王德龙. 丙烷脱氢催化剂载体性能调控及积炭生成机制研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2018.
- [17] Cheng E, Notestein J. Catalytic dehydrogenation of isobutane over supported MoO<sub>4</sub>/KAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 397: 212–222.
- [18] 张娇, 傅吉全. 负载型 MoO<sub>3</sub>/β 分子筛催化剂的丙烷氧化脱氢性能 [J]. *工业催化*, 2012, 20(11): 34–38.
- [19] 梁俊梅, 陈宇, 丁冉冉, 等. 还原温度对 Mo 基催化剂物相及其加氢脱氧性能的影响 [J]. *化工进展*, 2016, 35(5): 1452–1459.
- [20] 马翠平. 丙烷氧化脱氢制丙烯催化剂的研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016. ■