

无溶剂自组装 Bi/Cu-MOFs 材料用于 CO₂ 电化学还原的研究

朱越超¹, 张春娥², 谢植鹏¹, 莫颖茵¹, 贾天博^{1,3}, 胡家希^{1,3*}

(1. 浙江海洋大学石油化工与环境学院, 浙江 舟山 316022;

2. 舟山市质量技术监督检测研究院, 浙江 舟山 316021;

3. 临港石油天然气储运技术国家地方联合工程实验室, 浙江 舟山 316021)

摘要:利用无溶剂法制备了一种组装 MOFs 材料,并在煅烧过程中加入 Cu 和 Bi 两种金属,通过 SEM、XRD、TEM 和 XPS 等表征证明 Cu 和 Bi 已成功负载。利用 Bi 对 C₁ 产物的高活性,增强 Cu 催化剂对反应中间体的吸收,最大 C₂H₄ 法拉第效率可达 44.7%,比不加 Bi 的催化剂对 C₂ 产物的选择性提高了约 18%。

关键词:无溶剂; MOFs; Cu; Bi; CO₂ 电化学还原

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0218-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.043

Solvent-free self-assembled Bi/Cu-MOFs materials for electrochemical reduction of CO₂

ZHU Yue-chao¹, ZHANG Chun-e², XIE Zhi-peng¹, MO Ying-yin¹, JIA Tian-bo^{1,3}, HU Jia-xi^{1,3*}

(1. School of Petrochemical Engineering & Environment, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;

2. Zhoushan Institute of Calibration and Testing for Quality and Technology Supervision, Zhoushan 316021, China;

3. National Local Joint Engineering Laboratory of Port Oil and Gas Storage and Transportation Technology, Zhoushan 316021, China)

Abstract: An assembled MOFs material is prepared by a solvent-free method, which is added with Cu and Bi in the calcination process. The material is tested by mean of SEM, XRD, TEM and XPS, and it is verified that Cu and Bi are successfully loaded. High activity of Bi on C₁ products is utilized to enhance the absorption of Cu catalyst to reaction intermediates, the maximum Faraday efficiency of C₂H₄ can reach 44.7%, which is about 18% higher than that by pure Cu catalyst for C₂ products.

Key words: solvent-free; MOFs; Cu; Bi; CO₂ electrochemical reduction

CO₂ 电化学还原 (ECR) 已被公认为是补救由于大量温室气体排放导致全球变暖的极有前途的技术^[1], 因此受到了广泛的关注。ECR 的主要优点是反应条件和设备均较为简单, ECR 依靠较为清洁的电驱动反应^[2], 将 CO₂ 转化为 CO、CH₄、HCOOH 和 C₂H₄ 等高附加值的含碳化合物或者碳氢化合物^[3-6], 虽然现在的研究已经取得了一定进展, 但是在针对 C₂ 产物的活性和选择性以及实际应用中仍然存在着若干挑战^[7-9]。

在现有的电催化剂中, Cu 是可以将 CO₂ 转化为 C₂H₄ 的非金属材料^[10], 它可以吸收 CO 中间体从而促进 C—C 耦合产生 C₂ 产品^[11], 由于在 ECR 反应中通常伴随着析氢反应 (HER) 的发生, 而纯 Cu

催化剂往往由于过于严重的 HER 反应导致其 C₂H₄ 法拉第效率 (FE) 很低, 因此如何提高 Cu 基催化剂对于 C₂ 产物的选择性是一个急需解决的问题。目前关于解决这一问题的报道包括构建纳米结构^[12]、调控晶体表面^[13]、控制 Cu 的价态^[14]、采用特殊的电解装置^[15], 但是由于调控的复杂程度以及特殊电解装置设计的复杂性, 均使得其难以被用于实际工业生产, 而构建金属有机框架 (MOFs) 则恰好解决了这些问题^[16]。MOFs 材料表现出异常优异的 CO₂ 吸附能力, 同时拥有高比表面积及孔隙, 已作为催化剂、药物回收剂和气体吸附剂等被广泛研究。但是, 在全球变暖的背景下, 由于大部分的 MOFs 材料均需要以水热法合成, 因此研究学者们一直致力于设

收稿日期: 2022-04-08; 修回日期: 2022-07-04

基金项目: 有机分子修饰 Cu 基催化剂用于电催化 CO₂ 还原制备 C₂₊ 化合物的研究 (LQ21B030007)

作者简介: 朱越超 (1999-), 男, 本科生, 研究方向为电催化二氧化碳还原, 2033145857@qq.com; 胡家希 (1993-), 男, 硕士, 助教, 研究方向为电催化二氧化碳转化, 通讯联系人, 1074738256@qq.com。

计具有高性能的新颖 MOFs 材料^[17]。

金属 Bi 是一种对环境友好的金属材料,因低毒性而被广泛用于催化剂的制备^[18]。1995 年 Komatsu 等^[19]首次将金属 Bi 应用在 ECR 中,而直到现在相关研究仍然处于探索阶段。Bi 在 ECR 中对 CO 具有高选择性,而 CO 是 CO₂ 转化为 C₂H₄ 的中间体。因此,本文设计了一种利用无溶剂熔融法制备的 Cu/Bi-MOFs 组装材料,其原理与 ZIF-8 中金属单质的置换类似,通过熔融法将 Cu 及 Bi 组装成一种新型的 MOFs 材料,在煅烧过程中 Cu 和 Bi 通过置换作用形成颗粒状负载在类似纳米片的结构上,利用 Bi 对于 CO 的高选择性为 Cu 基催化剂提供反应中间体^[20-21],进一步提升 Cu 基催化剂对于 C₂H₄ 的选择性。

1 实验部分

1.1 材料制备

1.1.1 熔融 MOFs 的制备

将亚氨基二乙酸(IDA)与 Zn(NO₃)₂ 混合放入坩埚并快速搅拌至混合均匀(Zn:IDA=1:2,摩尔比,下同),随后将其在水浴锅中加热融化至熔融状态,持续搅拌,并将混合物快速转移至马弗炉中,以 10℃/min 的升温速率加热混合物至 200℃ 并保持 3 h,所得 MOFs 产物即为 Zn-IDA。

1.1.2 Cu-(IDA) MOFs 的制备

向 IDA 和 Zn(NO₃)₂ 的混合物中加入 Cu(NO₃)₂ (Zn:Cu:IDA=1:0.5:2),随后重复 1.1.1 中马弗炉焙烧步骤,反应结束后将产物放入管式炉在 N₂ 气氛下以 5℃/min 的速度升温至 800℃ 保持 2 h,所得产物即为 Cu-(IDA) MOFs。此时 Zn 在管式炉煅烧过程中被 Cu 所取代,Zn 会以单质的形式存在于管式炉内壁。

1.1.3 熔融 Bi/Cu-(IDA) MOFs 的制备

向 Cu-(IDA) MOFs 中再添加 Bi(NO₃)₃ (Cu:Bi=1:1),其他步骤均与 1.1.2 相同,所得产物即为 Bi/Cu-(IDA) MOFs。

1.2 电化学测试

1.2.1 电极材料的制备

本工作中的电化学测试采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660e 电化学工作站以及 H 型电解池三电极体系。三电极体系由工作电极、Ag/AgCl 参比电极以及铂网对电极组成,工作电极的材料由碳纸制成,典型制备方法:取 7.5 mg 催化剂样品,加入 IPA:H₂O 体积比 3:7 的溶液 1 500 μL、1% 的 Nafion

溶液 7.5 μL,将混合溶液超声至固体全部分散在溶液中,随后取一张 1 cm×1.2 cm 的碳纸,每次将 30 μL 溶液滴在碳纸上,烘干后重复滴加,总共滴加 8 次。

1.2.2 电解测试

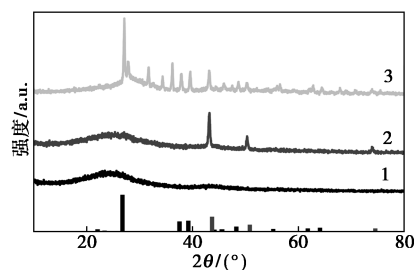
连接电化学工作站,其中阴极是 40 mL 0.1 mol/L 的 KHCO₃ 溶液,阳极为 40 mL 0.05 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液,参比电极中加入 3.5 mol/L 的 KCl 溶液,向其中连续通入 CO₂ 0.5 h,随后进行循环扫描测试(CV)、线性扫描测试(LSV)和恒电压电流时间曲线测试(I-t),用铝箔气体采样袋收集,利用气相色谱(GC)对气相产物进行分析。

本实验中所使用的参比电极均为 Ag/AgCl 电极,其电压与标准可逆氢电极之间存在着换算关系:
 $V_{\text{RHE}} = V_{\text{Ag/AgCl}} + 0.197 + 0.0591 \times \text{pH}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 测试

本实验使用辽宁丹东方圆仪器厂生产的 DX-2700 型 X 射线衍射仪(XRD)对催化剂进行 XRD 测试,结果如图 1 所示,图 1 中 Cu-(IDA) MOFs 在 $2\theta = 43.297^\circ$ 、 50.433° 和 74.13° 处出现了明显的衍射峰,这与 jade 导出的标准卡片 JCPDS#04-0836 对应,分别对应 Cu 的(111)、(200)、(220)晶面,由此证明成功合成了 Cu 单质。而 Bi/Cu-(IDA) MOFs 与标准卡片 PDF#44-1246 的单质 Bi 相对应,同时存在与 PDF#04-0836 相吻合的衍射峰,由此证明 Bi/Cu-(IDA) MOFs 中同时存在金属 Bi 和金属 Cu 单质。



1—Zn-IDA; 2—Cu-(IDA) MOFs; 3—Bi/Cu-(IDA) MOFs

图 1 Zn-IDA、Cu-(IDA) MOFs、Bi/Cu-(IDA) MOFs 的 XRD 图谱

2.2 SEM 测试

图 2 展示了 Zn-IDA、Cu-(IDA) MOFs 和 Bi/Cu-(IDA) MOFs 的 SEM 图。从图 2(a) 中可以看出, Zn-IDA 为片状材料堆叠交叉形成,表面较为光滑;图 2(b) 中 Cu-(IDA) MOFs 在片状的表面存在部分明显可见的孔,是由 Zn 在煅烧过程中挥发所形成

的,这些孔在增大比表面积的同时提高了材料对于 CO_2 的吸附能力;图 2(c)可见, $\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 表面有较多分散均匀的白色小颗粒,结合 SEM 与 XRD 测试,这些颗粒应该是金属 Cu,颗粒的出现进一步增大了原先片状结构 MOFs 的比表面积,增强了其对于 CO_2 的捕获能力,进而提高了其在 ECR 反应中的活性;从图 2(d)中可以明显看到, $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 的 SEM 图出现了不同于原先形貌的大颗粒,为 Bi 金属颗粒。

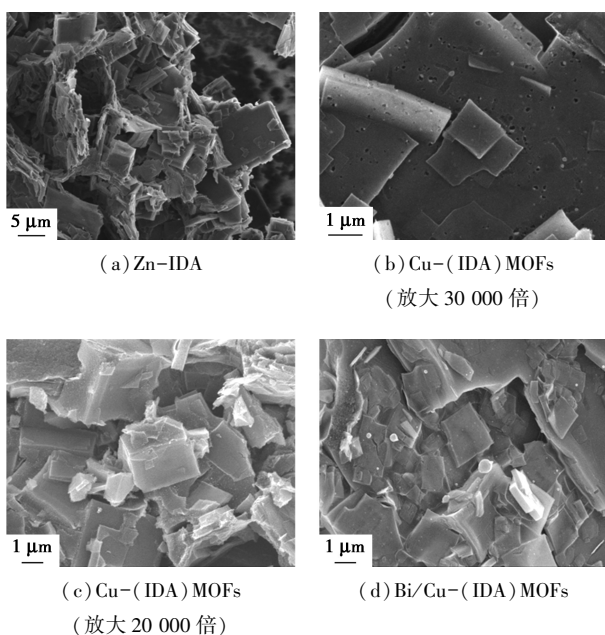
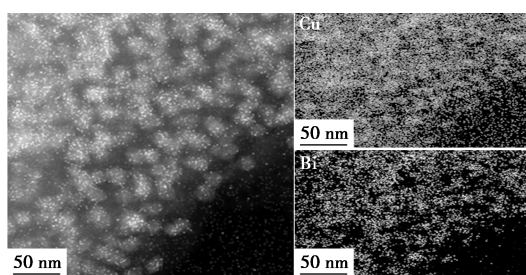
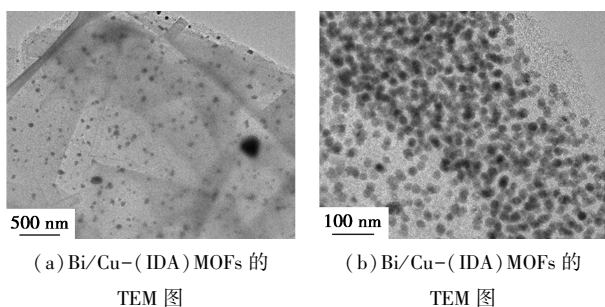


图 2 Zn-IDA、Cu-(IDA) MOFs 和 Bi/Cu-(IDA) MOFs 的 SEM 图

2.3 TEM 测试

图 3 为 $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 的 TEM 和面扫图。在图 3(a)中可以看出类似片状的结构,其上的黑色原点为 Cu 和 Bi 金属颗粒。从图 3(b)中可以看到大量颗粒的负载。从图 3(c)中可以看到, Cu 和 Bi 负载在片状结构上,且分布较为均匀,图中较为亮的部分均为 Cu 和 Bi 金属颗粒,这与 XRD 的结果一致,再次证明了 Cu 和 Bi 元素的成功负载,且均以单质颗粒的形式存在。



(c) $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 的面扫图

图 3 $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 的 TEM 和面扫图

2.4 XPS 测试

图 4 为 $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 的 XPS 图。图 4(a)在结合能为 932.65 和 952.69 eV 处分别对应 Cu 的 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 峰,而未见明显的卫星峰,证明 Cu 以 0 价的形式存在。图 4(b)在 157.2 和 163.7 eV 分别出现两个峰,证明存在 Bi 单质,这一结果也与 TEM 结果相同。

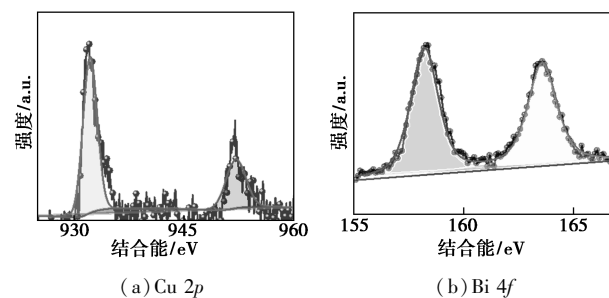


图 4 Cu 2p 和 Bi 4f 的 XPS 图谱

2.5 电化学测试部分

2.5.1 不同气氛下的 LSV 曲线对比

图 5 显示了 $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 材料分别在 N_2 和 CO_2 饱和溶液中的电化学 LSV 曲线。可以看出,该材料对 CO_2 体现出更高的活性和更大的电流密度,因此对 CO_2 气体具有更好的吸附能力。

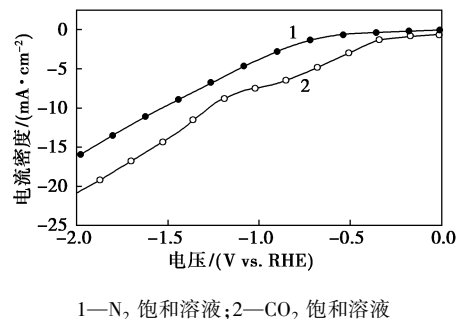
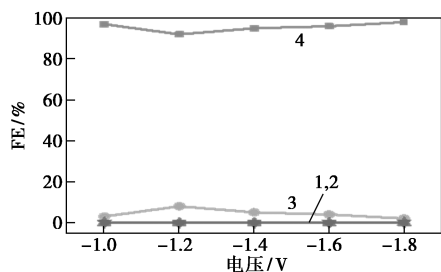


图 5 $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 在 N_2 和 CO_2 饱和溶液中的 LSV 曲线对比

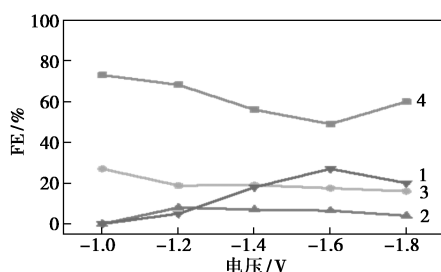
2.5.2 法拉第效率

图 6 展示了 Zn-IDA、Cu-(IDA) MOFs、 $\text{Bi}/\text{Cu}-(\text{IDA})\text{MOFs}$ 3 种材料对于 CO 、 CH_4 和 C_2H_4 的选择

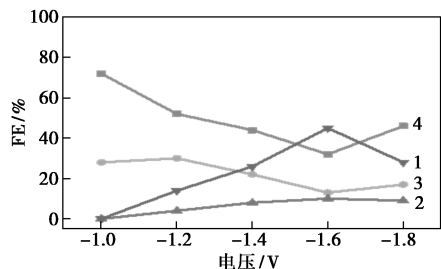
性。从图中可以看出 Zn-IDA 几乎在 ECR 中无活性,而 Cu 颗粒出现后表现出 ECR 活性,但是对于 C₂ 产物的选择性较差,而当 Bi 加入后,C₂ 产物的选择性明显增加,达到了 44.7%,相对于 Cu-(IDA) MOFs 的 27%有接近 18%的显著提升。



(a) Zn-IDA



(b) Cu-(IDA) MOFs



(c) Bi/Cu-(IDA) MOFs

1—C₂H₄; 2—CH₄; 3—CO; 4—H₂

图 6 Zn-IDA、Cu-(IDA) MOFs、Bi/Cu-(IDA) MOFs 的法拉第效率图

3 结论

设计了一种 Bi/Cu-(IDA) MOFs 自组装材料作为 ECR 反应的催化剂,其形貌为金属颗粒负载在片状结构上,且片状结构出现了自组装的趋势。这种材料拥有较大的比表面积和较高的 CO₂ 吸附能力,同时利用金属 Bi 对 CO 产物的选择性增强 Cu 催化剂对于 C₂ 产物生成过程中中间体的捕获能力,进而增强了 Cu 对于 C₂ 产物的选择性,在 -1.6 V (vs. RHE) 时达到最高 44.7%,与未加入 Bi 的 Cu-(IDA) MOFs 材料相比 C₂ 产物提升了 18%左右,这对于人工碳循环拥有重大意义。并且本工作中采用

了新型的无溶剂法自组装合成 MOFs 材料,拓展了 MOFs 的综合合成策略,为日后 CO₂ 电化学促进碳循环的研究提供了一个可行的思路。

参考文献

- [1] Yang K D, Ko W R, Lee J H, *et al.* Morphology-directed selective production of ethylene or ethane from CO₂ on a Cu mesopore electrode [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129: 814-818.
- [2] Chen X, Chen J, Alghoraibi N M, *et al.* Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4: 20-27.
- [3] Nitopi S, Bertheussen E, Scott S B, *et al.* Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte [J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119: 7610-7672.
- [4] Jiang K, Sandberg R B, Akey A J, *et al.* Metal ion cycling of Cu foil for selective C—C coupling in electrochemical CO₂ reduction [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 111-119.
- [5] Raciti D, Wang C. Recent advances in CO₂ reduction electrocatalysis on copper [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3: 1545-1556.
- [6] Whipple D T, Kenis P J A. Prospects of CO₂ utilization via direct heterogeneous electrochemical reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1: 3451-3458.
- [7] Wu Y, Chen C, Yan X, *et al.* Effect of the coordination environment of Cu in Cu₂O on the electroreduction of CO₂ to ethylene [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22: 6340-6344.
- [8] Li Y C, Wang Z, Yuan T, *et al.* Binding site diversity promotes CO₂ electroreduction to ethanol [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141: 8584-8591.
- [9] Zhang B, Zhang J, An P, *et al.* Steering CO₂ electroreduction toward methane or ethylene production [J]. *Nano Energy*, 2021, 88. DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106239.
- [10] Zhang W, Huang C, Xiao Q, *et al.* A typical oxygen-bearing copper boosts ethylene selectivity toward electrocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142: 11417-11427.
- [11] Shao P, Zhou W, Hong Q L, *et al.* Synthesis of a boron-imidazolite framework nanosheet with dimer copper units for CO₂ electroreduction to ethylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 16687-16692.
- [12] Mistry H, Varela A S, Bonifacio C S, *et al.* Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 1-9.
- [13] De Gregorio G L, Burdyny T, Loiudice A, *et al.* Facet-dependent selectivity of Cu catalysts in electrochemical CO₂ reduction at commercially viable current densities [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10: 4854-4862.
- [14] Li C W, Kanan M W. CO₂ reduction at low overpotential on Cu electrodes resulting from the reduction of thick Cu₂O films [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 7231-7234.

(下转第 227 页)

-23.76 kJ/mol, 表明 DNL 分子在 Q235 钢表面的吸附是以物理吸附为主的混合型吸附。失重实验与 SEM 测试结果进一步证明了 DNL 在盐酸中能有效减缓 Q235 钢的腐蚀。

参考文献

- [1] 郭恒瑞,董笑程,杨敬一,等.双曼尼希碱酸化缓蚀剂的制备与缓蚀性能研究[J].现代化工,2020,40(9):180-184.
- [2] Chen S,Zhao H,Chen S,et al.Camphor leaves extract as a neoteric and environment friendly inhibitor for Q235 steel in HCl medium; Combining experimental and theoretical researches[J].Journal of Molecular Liquids,2020,312.DOI:10.1016/j.molliq.2020.113433.
- [3] Marunkic D,Pejic J,Jegdic B,et al.Cerium citrate as ecologically friendly corrosion inhibitor for AA7075 alloy[J].Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 2022. DOI: 10.1002/maco.202112900.
- [4] Shamsa A,Barker R,Hua Y,et al.Impact of corrosion products on performance of imidazoline corrosion inhibitor on X65 carbon steel in CO₂ environments[J].Corrosion Science, 2021, 185. DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109423.
- [5] Guo Y,Jin P,Shao M,et al.Effect of an environmentally friendly diisooctyl sebacate-based mixed corrosion inhibitor on reinforcing steel[J].Acta Physico-Chimica Sinica, 2022, 38(4). DOI: 10.3866/PKU.WHXB202003033.
- [6] Chen S,Chen S,Zhu B,et al.Magnolia grandiflora leaves extract as a novel environmentally friendly inhibitor for Q235 steel corrosion in 1 M HCl; Combining experimental and theoretical researches[J].Journal of Molecular Liquids, 2020, 311. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113312.
- [7] Kadapparambil S, Yadav K, Ramachandran M, et al. *Tectona grandis* leaf extract as environmental friendly corrosion inhibitor for SS304 stainless steel in hydrochloric acid[J].Journal of Scientific & Industrial Research,2018,77(6):349-352.
- [8] 雷然,秦浩然,李向红.核桃青皮提取物对冷轧钢在一氯乙酸中的缓蚀性能研究[J].现代化工,2021,41(6):114-118.
- [9] Feng Y,He J,Zhan Y,et al.Insight into the anti-corrosion mechanism Veratrum root extract as a green corrosion inhibitor[J].Journal of Molecular Liquids, 2021, 334. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116110.
- [10] Tan B,Xiang B,Zhang S,et al.Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H₂SO₄ medium[J].Journal of Colloid and Interface Science,2021,582:918-931.
- [11] 赵菊润,王艺涵,金艳,等.石斛属植物化学成分及药理活性研究进展[J].中国中药杂志,2022,47(9):2358-2372.
- [12] Tang H,Zhao T,Sheng Y,et al.*Dendrobium officinale* Kimura et Migo; A review on its ethnopharmacology, phytochemistry, pharmacology, and industrialization[J].Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine,2017,DOI:10.1155/2017/7436259.
- [13] Portaccio M,Gravagnuolo A M,Longobardi S,et al.ATR FT-IR spectroscopy on Vmh2 hydrophobin self-assembled layers for Teflon membrane bio-functionalization[J].Applied Surface Science,2015,351:673-680.
- [14] Ma Y,Fan B,Liu H,et al.Enhanced corrosion inhibition of aniline derivatives electropolymerized coatings on copper; Preparation, characterization and mechanism modeling[J].Applied Surface Science,2020,514.DOI:10.1016/j.apsusc.2020.146086.
- [15] Lavudi H N,Kottapalli S,Goycoolea F M.Extraction and physico-chemical characterization of galactomannans from *Dichrostachys cinerea* seeds[J].Food Hydrocolloids,2018,82:451-456.
- [16] Fateh A,Aliofkhazraei M,Rezvanian A R.Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors[J].Arabian Journal of Chemistry,2020,13(1):481-544.
- [17] 谭伯川,张胜涛,李文坡,等.食用香料 1,4-二硫-2,5-二醇环保型缓蚀剂对 X70 钢在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的缓蚀性能研究[J].中国腐蚀与防护学报,2021,41(4):469-476.
- [18] Zhang J,Zhang L,Tao G.A novel and high-efficiency inhibitor of 5-(4-methoxyphenyl)-3H-1,2-dithiole-3-thione for copper corrosion inhibition in sulfuric acid at different temperatures[J].Journal of Molecular Liquids,2018,272:369-379.
- [19] Pareek S,Jain D,Hussain S,et al.A new insight into corrosion inhibition mechanism of copper in aerated 3.5 wt.% NaCl solution by eco-friendly imidazopyrimidine dye: Experimental and theoretical approach[J].Chemical Engineering Journal,2019,358:725-742.
- [20] Fouda A S,Ismail M A,Abou-Shahba R M,et al.Experimental and computational chemical studies on the cationic furanylnicotinamides as novel corrosion inhibitors in aqueous solutions[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2020,28(2):477-491.
- [21] Tan B,Zhang S,Cao X,et al.Insight into the anti-corrosion performance of two food flavors as eco-friendly and ultra-high performance inhibitors for copper in sulfuric acid medium[J].Journal of Colloid and Interface Science,2022,609:838-851.
- [22] Medeiros De Araujo Macedo R G,Marques N D N,Tonholo J,et al. Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium[J].Carbohydrate Polymers,2019,205:371-376. ■
- [15] Li F,Thevenon A,Rosas-Hernández A,et al.Molecular tuning of CO₂-to-ethylene conversion[J].Nature,2020,577:509-513.
- [16] Xu S,Huang H,Guo X,et al.Highly selective gas transport channels in mixed matrix membranes fabricated by using water-stable Cu-BTC[J].Separation Purification Technology,2021,257. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117979.
- [17] Wang Y,Pan Y,Zhu L,et al.Solvent-free assembly of Co/Fe-containing MOFs derived N-doped mesoporous carbon nanosheets for ORR and HER[J].Carbon,2019,146:671-679.
- [18] Zhu B,Song D,Jia T,et al.Effective visible light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin over flower-like Fe₃O₄/Bi₂WO₆ composites[J].ACS Omega,2021,6:1647-1656.
- [19] Komatsu S,Yanagihara T,Hiraga Y,et al.Electrochemical reduction of CO₂ at Sb and Bi electrodes in KHCO₃ solution[J].Denki Kagaku,1995,63(3):217-224.
- [20] Yang Z,Wang H,Fei X,et al.MOF derived bimetallic CuBi catalysts with ultra-wide potential window for high-efficient electrochemical reduction of CO₂ to formate[J].Applied Catalysis B: Environmental,2021,298.DOI:10.1016/j.apcatb.2021.120571.
- [21] Zhang Z,Liu W,Zhang W,et al.Interface interaction in CuBi catalysts with tunable product selectivity for electrochemical CO₂ reduction reaction[J].Colloids Surfaces A:Physicochemical Engineering Aspects,2021,631.DOI:10.1016/j.colsurfa.127637. ■

(上接第 221 页)