

类普鲁士物前驱体铜基催化剂用于二氧化碳电催化还原制备多碳产物的研究

李晶正¹, 刘鑫宇^{1,2}, 姚琳¹, 薛渊^{1*}

(1. 上海交通大学中英国际低碳学院, 上海 203106;

2. 波多黎各大学自然科学学院, 美国 波多黎各 00925)

摘要:以合成的铜铁类普鲁士物为前驱体,通过热解、还原及脱铁法制备了纳米铜催化剂颗粒,系统研究了热解温度(250、400°C)对催化性质及催化效果的影响。结果表明,较低的热解温度导致 CuFe-250 含有更多碳氮元素残留,并导致了不同的催化效果。与 CuFe-250 相比,CuFe-400 拥有更高的乙烯和一氧化碳选择性,其中乙烯的法拉第效率峰值可达 52%。机理分析结果表明,在二氧化碳电催化过程中,受催化剂影响的三相界面结构对产物的选择性具有关键的影响。

关键词:二氧化碳电催化还原;类普鲁士物;铜基催化剂;多碳产物

中图分类号: TM911.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)02-0156-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.02.029

CO₂ electrochemical reduction to multi-carbon products catalyzed by

Prussian analogue derived Cu-based catalysts

LI Jing-zheng¹, LIU Xin-yu^{1,2}, YAO Lin¹, XUE Yuan^{1*}

(1. China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 203106, China;

2. College of Natural Science, University of Puerto Rico, Puerto Rico 00925, United States)

Abstract: Cu-Fe Prussian analogue synthesized is used as precursor to prepare nano copper catalysts particles through pyrolysis, reduction and iron removal. The influences of pyrolysis temperature (250°C and 400°C) on the properties and catalytic effect of the catalysts are systematically studied. It is discovered that the lower pyrolysis temperature leads to more carbon and nitrogen residues in CuFe-250, and further leads to different catalytic effects. Compared to CuFe-250, CuFe-400 delivers higher selectivity for ethylene and carbon monoxide, of which the peak Faraday efficiency is 52% for ethylene. Mechanistic analysis shows that the three-phase interface structure affected by the catalyst has a key impact on the selectivity of products during CO₂ electrocatalysis.

Key words: CO₂ electrochemical reduction; Prussian analogue; copper-based catalyst; multi-carbon products

温室气体排放是全球气候异常变化的主要原因。作为二氧化碳排放的主要源头,能源行业的减排迫在眉睫^[1]。在过去的 10 年中,可再生能源在能源供给中的占比稳步提升,且成本也在同步下降^[2-3]。然而,可再生能源普遍存在的不稳定性和间歇性的特点,使得储能成为未来可再生能源体系中不可缺少的环节^[4]。随着“3060”双碳目标的提出,实现二氧化碳的净零排放已经成为国家的重要战略^[5]。因此,通过可再生能源驱动二氧化碳电催化还原制备 C₁、C₂ 燃料及化学品,可同时解决可再生能源的储存及碳元素循环利用的问题^[6]。此外,电化学还原法较为温和的反应条件

使其成为理想的长期运行方案^[7]。在所有 C₁、C₂ 产物中,甲烷及乙烯因具有较高的经济价值而受到广泛关注^[8-9]。

铜基催化剂是目前唯一可将二氧化碳电催化转化为多碳产物的金属催化剂^[10]。研究表明,铜可在反应过程中促进羰基吸附中间体/*CO 的二聚化反应,进而实现多碳产物的生成^[11-12]。*CO 与催化活性位点的结合能会对二聚化反应的速率及选择性产生影响。研究人员通过对催化剂表界面结构的调控^[13-14]、控制表界面气体覆盖率^[8,15]、构建合金^[16-17]、掺杂非金属元素^[18-19]等多种方式制备具有高反应活性的铜基催化剂,并实现了催化产物的

收稿日期:2023-04-13;修回日期:2023-12-11

基金项目:上海市自然科学基金面上项目(22ZR1434200)

作者简介:李晶正(1998-),男,硕士生,研究方向为二氧化碳电催化还原,codylostrat@gmail.com;薛渊(1991-),男,博士,讲师,研究方向为生物质能源热化学转化和二氧化碳资源化利用,通讯联系人,yuan.xue@sjtu.edu.cn。

选择性调控。

普鲁士蓝类似物(PBAs)由铁组分和含N有机配体组装而成,具有有序的三维骨架结构,易于制备成含有多孔结构和丰富催化活性位点的催化剂^[20]。研究人员通过热解铜铁类普鲁士物制备了铜基催化剂,并将其应用在锂离子电池^[21]、氧还原^[22]等方面,但目前仍未见将其用于二氧化碳电催化还原方面的报道。因此,笔者提出以类普鲁士物为前驱体热解制备高性能铜基催化剂;通过改变热解温度来调控铜基催化剂的性能。结合对铜基催化剂的性能表征以及在流动电解池中的反应测试,建立铜基催化剂性质及其对二氧化碳电催化还原影响的构效关系。

1 实验材料与方法

1.1 材料与试剂

铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6, 99.9\%]$ 、硫酸($\text{H}_2\text{SO}_4, 99\%$),购自上海泰坦科技;氢氧化钾($\text{KOH}, 85\%$)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 99.5\%$)、异丙醇($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}, 99.5\%$),购自上海阿拉丁生化科技;硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 99.5\%]$,购自西格玛·阿德里奇;实验所用标准二氧化碳以及标定气体,伟创标准气体生产;去离子水(Deionized water)采用 Millipore milli-Q 进行纯化,其电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 。所有购买的化学物质都直接使用,未进行任何纯化处理。

1.2 催化剂制备

将 $100 \text{ mL } 0.05 \text{ mol/L}$ 的硝酸铜溶液放置于 60°C 水浴锅中持续加热,以 2 mL/min 的速率滴入 $50 \text{ mL } 0.05 \text{ mol/L}$ 的铁氰化钾溶液,持续搅拌 12 h 后得到土黄色悬浊液。分别用去离子水和乙醇离心洗涤 2 遍后得到土黄色沉淀物,将其放置在真空干燥箱中以 60°C 的温度干燥 24 h 后,得到铁氰化铜颗粒。将铁氰化铜颗粒研磨成铁氰化铜粉末,在空气氛围下以 5°C/min 的升温速率升温至 250°C 并保持 2 h 得到氧化铜和氧化铁粉末。在氮气和氢气的混合气氛下以 5°C/min 的升温速率升温至 275°C 并保持 2 h 得到铁铜合金粉末。将所得粉末放置于 0.5 mol/L 的硫酸中超声处理 30 min 后静置 12 h 脱铁。静置后的浊液分别用 0.5 mol/L 的硫酸、去离子水和乙醇离心洗涤 2 遍后,将所得固体放在真空干燥机中 45°C 干燥 12 h 得到纳米铜颗粒,命名为 CuFe-250。为探究热解温度对催化剂形貌以及催化性能的影响,维持其他实验条件不变,将氮气和氧

气下的热解温度上升至 400°C 制备了另一种催化剂,命名为 CuFe-400。

1.3 气体扩散电极的制备

将 20 mg 纳米铜催化剂分散在 5 mL 的异丙醇溶液中,超声 2 h 后形成墨汁状的浆液,随后加入 $50 \mu\text{L}$ 质量分数为 5% 的 Nafion 溶液,再次超声 0.5 h 。为防止异丙醇溶剂携带催化剂颗粒渗入碳纸,将碳纸($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$, SGL29BC)放在温度为 85°C 的加热台上。待加热 5 min 后,利用喷枪(U-STAR UA-S130)以 0.2 MPa 的压力将 1 mL 催化剂浆液喷涂在碳纸上。喷涂借鉴了 Oh 等^[23]的方法:喷枪与碳纸间的距离保持在 5 cm 左右,在碳纸没有被异丙醇浸润的状态下沿 S 型路径喷涂,直至浆液用尽。喷涂完成后,所有气体扩散电极均在真空干燥箱中干燥至少 12 h 以上,随后被取出用于测试。

1.4 催化剂表征

利用 Zeiss Gemini 300 扫描电子显微镜对催化剂进行表征;利用 EDS、TEM 以及 HRTEM 对催化剂进行分析;利用 Bruker D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪对催化剂进行分析;利用 ESCALAB 250xi 型 X 射线光电子能谱分析仪(XPS)对催化剂进行分析。

1.5 二氧化碳电催化还原测试

二氧化碳的电催化还原实验在三腔室流动电解池(Flow Cell)中进行,该电解池由上海市楚兮实业有限公司提供,电解池的安装方式及部件分别如图 1 所示。



图 1 流动电解池的构造

从左至右依次为二氧化碳气体腔室、阴极电解液腔室、阳极电解液腔室。其中,二氧化碳气体与阴极电解液腔室由气体扩散电极(Gas Diffusion Electrode/GDE)分开,阴极与阳极电解液腔室由阳离子交换膜(Nafion 117)隔开。实验过程中,二氧化碳气体腔室中通入流量为 10 mL/min (AST10-DLCMX-100C-032-A2B2-4VD)且纯度为 99.99% 的二氧化碳气体。阴极及阳极电解液腔室中分别通

入 10 mL/min (Huiyu-Pump YZ15-13A) 且浓度为 1 mol/L 的氢氧化钾溶液 (pH = 13.7), 两路电解液分别与外界的电解液储罐相连, 每个电解液储罐中分别贮有 40 mL 电解液。实验过程中所用的工作电极、参比电极和对电极分别为铜基气体扩散电极、饱和银/氯化银电极 (Ag/AgCl sat.) 和铂片电极。采用上海辰华电化学工作站 (CHI 760E CH Instruments Ins.) 及 Gamry 电化学工作站 (Interface 1010E) 作为电化学测试和电荷收集与发送装置。所有测试电位均转化为相对于可逆氢电极 (RHE) 的电位:

$$E = E_{(Ag/AgCl)} + E_0 + 0.059V \times pH - iR \quad (1)$$

二氧化碳电催化还原的气体产物由配备有热导率检测仪 (Thermal Conductivity Detector/TCD) 和火焰离子检测仪 (Flame Ionization Detector/FID) 的 Quanpu GC 9720Plus 气相色谱仪进行检测。一氧化碳、甲烷、乙烯和氢气的标准曲线由伟创公司生产的标准浓度气体打入 GC 后经检测制得。法拉第效率计算式为:

$$FE = Q_x / Q_{total} = (n_x N_x F) / Q_{total} = (n_x M_x F) / I \quad (2)$$

式中: Q_x 和 Q_{total} 分别为二氧化碳电催化还原过程中二氧化碳转化为还原产物所消耗的电荷数和通过工作电极的总电荷数, C; n_x 为生成单个产物 x 所需的电子数; N_x 为产物 x 的物质的量, mol; M_x 为产物 x 生成的摩尔速率, mol/s, 该值由 GC 检测的数据根据标准曲线换算后计算得出; I 为电催化还原二氧化碳反应的电流值, A; F 为法拉第常数 (96 485 C/mol)。

2 结果与分析

2.1 催化剂表征结果

CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 43.3、50.4、74.1° 以及 89.9° 处的衍射峰对应铜的 (111)、(200)、(220) 以及 (311) 晶面; 29.6、36.5、52.4、52.6、

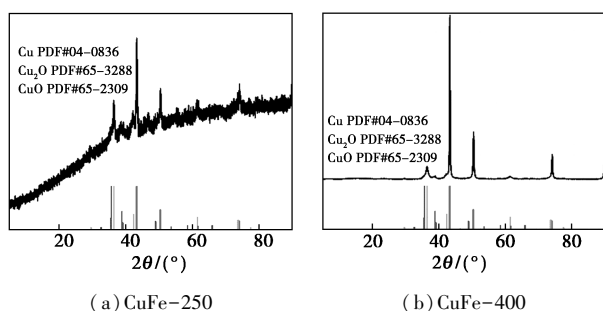


图 2 CuFe-250、CuFe-400 的 XRD 谱图

61.5、65.7、69.8、73.7、77.6° 以及 85.2° 处的衍射峰分别对应氧化亚铜的 (110)、(111)、(200)、(211)、(220)、(221)、(310)、(311)、(222) 以及 (321) 晶面。2 种催化剂的主要峰形均为铜, 同时表现出微量的氧化亚铜峰。

CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 X 射线光电子能谱分析表征结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 2 种催化剂均存在铜及少量氧、碳、氮等 4 种元素。其中, 碳元素和氮元素是因为铁氰化铜粉末在热解过程中, 氰基未被充分氧化而残留在催化剂固体颗粒中。

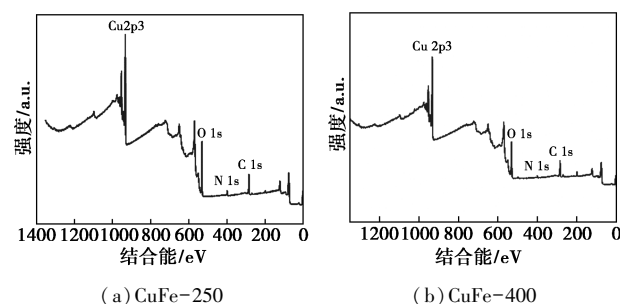


图 3 CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 XPS 谱图

为分析催化剂中铜的价态分布, 将铜元素的 2p 峰以洛伦兹拟合的方式分峰, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 932.4 eV 处的铜 2p_{3/2} 峰以及 952.0 eV 处的 Cu2p_{1/2} 峰均对应 Cu₂O/Cu 中混合的一价铜和零价铜。934.2 eV 处的 Cu2p_{3/2} 峰以及 954.2 eV 处的 Cu2p_{1/2} 峰对应氧化铜中的二价铜。从分峰结果可以看出, 2 种铜基催化剂主要以一价和零价的铜存在, 这与上述 XRD 的分析结果一致。少量二价铜出现的原因则是由于表层催化剂部分被空气氧化。

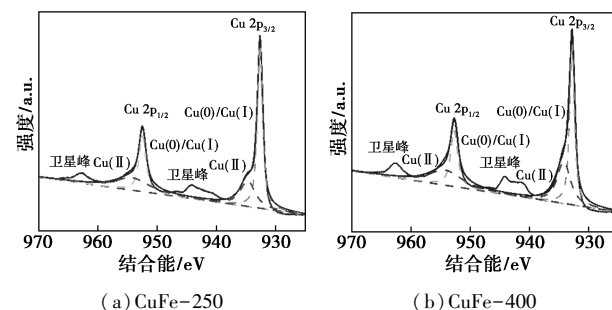


图 4 CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 XPS 中 Cu2p 分峰图谱

为比较 CuFe-250、CuFe-400 催化剂中碳元素和氮元素的丰度, 对 XPS 中的 N1s 和 C1s 峰进行对比, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, CuFe-

250 中碳和氮的质量分数明显高于 CuFe-400。

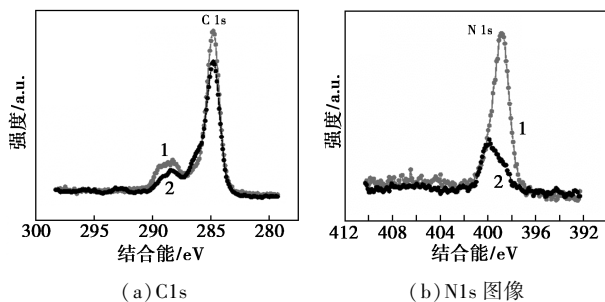


图 5 CuFe-250、CuFe-400 催化剂 XPS 中的 C1s 和 N1s 分峰图谱

CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 SEM 图如图 6 所示。从图 6(a) 和图 6(c) 中可以看出,2 种催化剂均呈现疏松多孔的珊瑚状。从图 6(b) 和图 6(d) 中可以看出,2 种催化剂表面较为平整,并能在催化剂表面观察到少许纳米颗粒构成的团簇。

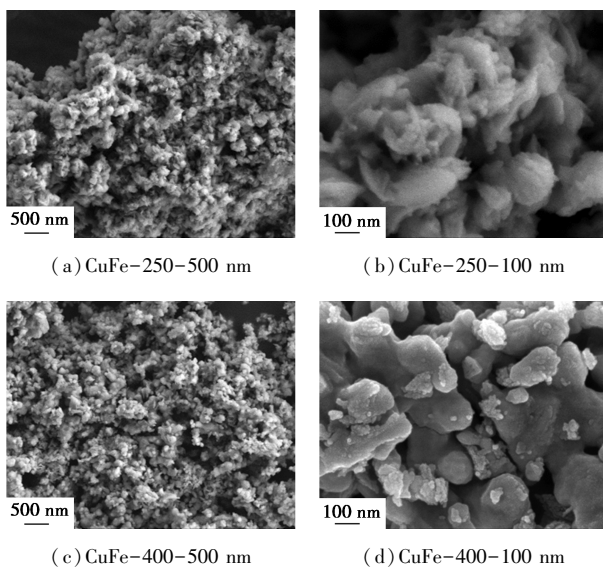


图 6 CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 SEM 图

CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 HRTEM 和 EDS 能谱元素分布分别如图 7 和图 8 所示。从图 7 中可以看出,2 种催化剂中的晶格间距为 2.089 Å 和 2.074 Å,均对应于铜的(111)晶面。从图 8 中可以看出,2 种催化剂中均有铜、铁、氧、碳、氮 5 种元素。CuFe-250 中碳、氮、铁的量明显多于 CuFe-400。同时,从图 8(a) 中可以看出,CuFe-250 中碳氮的分布不论是数量还是分布趋势都极为相似,两者呈现出较高的相关性。而从图 8(b) 中可以看出,CuFe-400 的碳氮分布则存在明显差异。因此,从 CuFe-250 和 CuFe-400 碳氮分布的差异可知,碳氮元素的残留由于热解温度较低导致氨基未能完

全氧化。

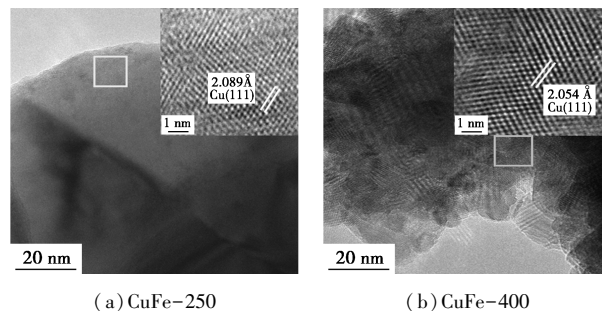


图 7 CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 HRTEM 图

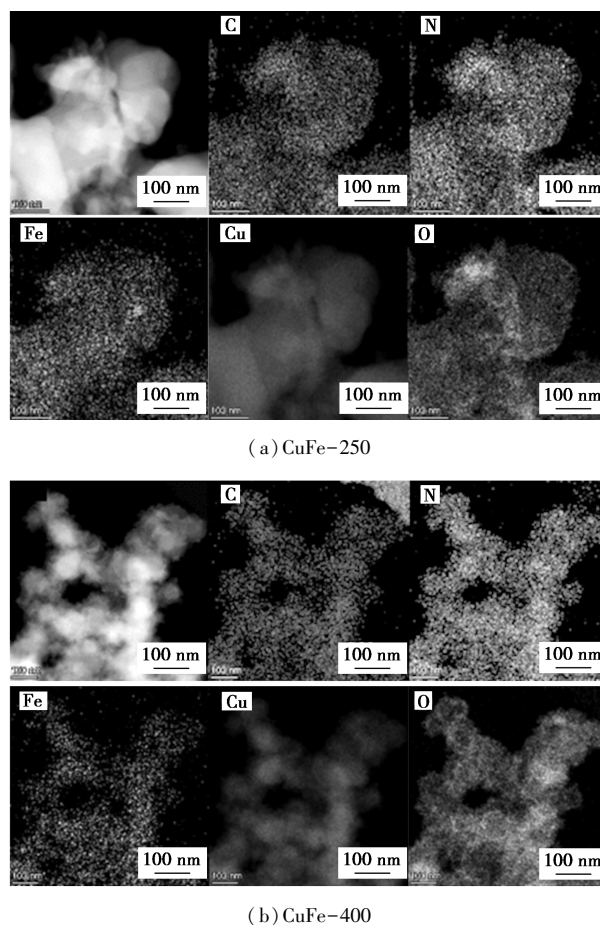


图 8 CuFe-250、CuFe-400 催化剂的 EDS 能谱元素分布

2.2 电催化性能测试

CuFe-250、CuFe-400 催化剂在电流密度为 400、500、600、700 mA/cm² 时的气体产物法拉第效率如表 1、表 2 所示。从表 1、表 2 中可以看出,2 种催化剂的气体产物法拉第效率具有明显的差异。对于 CuFe-250 催化剂而言,甲烷和氢气是主要还原产物。随着电流密度的增大,甲烷的法拉第效率呈上升趋势,而氢气的法拉第效率则无明显变化。对于 CuFe-400 催化剂而言,乙烯和一氧化碳是主要

还原产物。伴随电流密度增大,乙烯的法拉第效率逐渐升高并在 700 mA/cm^2 的电流密度下达到 52% 的最大值,而相对应的一氧化碳法拉第效率则有所降低。通常而言,较大的电流密度伴随着反应过电位变大,更负的电位会导致钾离子在催化反应表面的富集,从而调控反应表界面的微电场,抑制氢离子在催化层表面的吸附,减少析氢反应的发生,同时起到固定反应中间产物的作用,最终提高了多碳产物的产率^[24]。

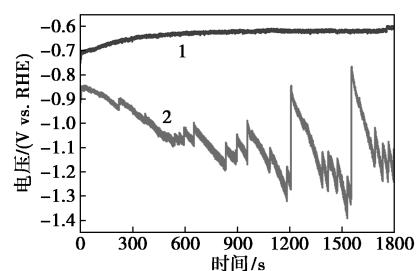
表 1 CuFe250 不同电流下的气体法拉第效率 %

电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄
400	37.43	2.44	39.71	6.19
500	24.76	4.51	25.92	24.53
600	33.71	2.45	47.10	8.36
700	38.04	2.65	42.67	8.37

表 2 CuFe400 不同电流下的气体法拉第效率 %

电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄
400	7.33	28.1	0.29	40.90
500	4.95	20.5	1.38	51.08
600	5.52	18.07	3.14	51.26
700	6.74	19.53	3.47	52.39

为探讨导致 2 种催化剂气体产物差异的原因,进一步对在 500 mA/cm^2 恒流条件下的电压变化进行对比,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,CuFe-250 催化剂的过电位比 CuFe-400 更大。CuFe-400 的运行电压较为平稳,而 CuFe-250 的电压则出现了较大的波动。值得注意的是,在实验过程中观察到,每次 CuFe-250 电压波动都伴随有气泡从阴极腔室逸出。据此推断 CuFe-250 催化剂产生的大量气体产物会附着在气体扩散电极三相界面,且随着附着气体量的增大,部分气体会透过气体扩散电极迁移到阴极电解液腔室。一方面,气体产物/气泡附着在气体扩散电极上会导致整个电解池的内阻增大,使得反应电压增大;另一方面,产物不能及时排出导致二氧化碳向电极催化剂表面的传质阻力增加,析氢的可能性增加。活性位点被气相产物占据,进一步导致一氧化碳的吸附位点减少,降低发生碳碳偶联反应的可能性,进而使得 CuFe-250 的主要产物为甲烷^[25]。



1—CuFe-400;2—CuFe-250

图 9 500 mA/cm^2 下恒电流电解测试

结合对 2 种催化剂的表征发现,CuFe-250 残留更多的碳元素和氮元素是造成气体扩散电极气体附着及透过率差异的原因。而氮元素的掺杂一定程度上促进了甲烷的生成^[19]。同时,固液界面上附着的气泡也在一定程度上加速了气体扩散层水淹的速率,致使气体扩散电极短时间内被水完全浸没,进而使得 CuFe-250 呈现出了较高的氢气产率。

3 结论

以类普鲁士物为前驱体,通过热解的方法制备了纳米铜基催化剂,并将其应用于二氧化碳电催化还原制备多碳产物中。结果表明,热解温度对纳米铜催化剂的性质和催化性能有较大影响。不同温度条件下制备的 CuFe-250 和 CuFe-400 催化剂均主要含有铜及氧化亚铜。然而,CuFe-250 因较低的热解温度而含有更多的碳氮元素残留,进一步导致两者在二氧化碳电催化还原的差异。总体来看,CuFe-400 催化剂在所选择的电流密度范围内 ($400 \sim 700 \text{ mA/cm}^2$) 具有较高的乙烯选择性 (52%),而 CuFe-250 催化剂则表现出较多的析氢及甲烷产物。结合反应电压变化和气体产物逸出现象可以看出,因催化剂性质不同而导致气体扩散电极产物透过率的差异,会影响三相界面的构成,进而影响反应电位、反应物扩散以及中间产物吸附,最终影响产物的选择性。

参考文献

- [1] Shakun J D, Clark P U, He F, *et al.* Global warming preceded by increasing carbon dioxide concentrations during the last deglaciation [J]. *Nature*, 2012, 484(7392): 49-54.
- [2] Chu S, Cui Y, Liu N. The path towards sustainable energy [J]. *Nature Materials*, 2016, 16(1): 16-22.
- [3] Randall T. Wind and solar are crushing fossil fuels [EB/OL]. <https://www.newequipment.com/industry-trends/article/22058476/wind-and-solar-are-crushing-fossil-fuels>, 2016-04-07.
- [4] 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(12): 7610–7672.
- [5] 习近平在第 75 届联合国大会一般性辩论上做出的讲话[EB/OL]. https://news.cnr.cn/native/gd/20201002/t20201002_525286017_1.shtml, 2020–10–02.
- [6] Wang W, Wang S, Ma X, *et al.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, 40(7): 3703–3727.
- [7] Bushuyev O S, De Luna P, Dinh C T, *et al.* What Should we make with CO₂ and how can we make it? [J]. *Joule*, 2018, 2(5): 825–832.
- [8] Li J, Wang Z, McCallum C, *et al.* Constraining CO coverage on copper promotes high-efficiency ethylene electroproduction [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(12): 1124–1131.
- [9] Howarth R W, Ingraggea A. Should fracking stop? [J]. *Nature*, 2011, 477: 271–275.
- [10] Hori Y. Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes [M]. *Modern Aspects of Electrochemistry*. New York: Springer New York, 2008: 89–189.
- [11] Elouarzaki K, Kannan V, Jose V, *et al.* Recent trends, benchmarking, and challenges of electrochemical reduction of CO₂ by molecular catalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(24): 1900090.
- [12] Hori Y, Suzuki S. Electrolytic reduction of bicarbonate ion at a mercury electrode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1983, 130: 2387–2390.
- [13] Jiang Y, Wang X, Duan D, *et al.* Structural reconstruction of Cu₂O superparticles toward electrocatalytic CO₂ reduction with high C₂₊ products selectivity [J]. *Advanced Science (Weinh)*, 2022, 9(16): e2105292.
- [14] Lv J J, Jouny M, Luc W, *et al.* A highly porous copper electrocatalyst for carbon dioxide reduction [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(49): e1803111.
- [15] Zhang T, Bui J C, Li Z, *et al.* Highly selective and productive reduction of carbon dioxide to multicarbon products via in situ CO management using segmented tandem electrodes [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 202–211.
- [16] Wang X, Ou P, Ozden A, *et al.* Efficient electrosynthesis of n-propanol from carbon monoxide using a Ag-Ru-Cu catalyst [J]. *Nature Energy*, 2022, 7(2): 170–176.
- [17] Xie Y, Ou P, Wang X, *et al.* High carbon utilization in CO₂ reduction to multi-carbon products in acidic media [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(6): 564–570.
- [18] Wang X, Wang Z, García de Arquer F P, *et al.* Efficient electrically powered CO₂-to-ethanol via suppression of deoxygenation [J]. *Nature Energy*, 2020, 5(6): 478–486.
- [19] Cai Y, Fu J, Zhou Y, *et al.* Insights on forming N, O-coordinated Cu single-atom catalysts for electrochemical reduction CO₂ to methane [J]. *Nature Communication*, 2021, 12(1): 586.
- [20] Peng J, Zhang W, Liu Q, *et al.* Prussian blue analogues for sodium-ion batteries: Past, present, and future [J]. *Adv Mater*, 2022, 34(15): e2108384.
- [21] Yang X, Tang Y B, Huang X, *et al.* Lithium ion battery application of porous composite oxide microcubes prepared via metal-organic frameworks [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 284: 109–114.
- [22] Wang H, Wei L, Duan B, *et al.* Prussian blue analogue Cu₃[Fe(CN)₆]₂ derived N-doped Cu/Fe₃C clusters as an excellent non-noble metal ORR catalyst for microbial fuel cells [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 877: 114556.
- [23] Tan Y C, Lee K B, Song H, *et al.* Modulating local CO₂ concentration as a general strategy for enhancing C—C coupling in CO₂ electroreduction [J]. *Joule*, 2020, 4(5): 1104–1120.
- [24] Gu J, Liu S, Ni W, *et al.* Modulating electric field distribution by alkali cations for CO₂ electroreduction in strongly acidic medium [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(4): 268–276.
- [25] Wang X, Ou P, Wicks J, *et al.* Gold-in-copper at low *CO coverage enables efficient electromethanation of CO₂ [J]. *Nature Communication*, 2021, 12(1): 3387. ■
- (上接第 155 页)
- [11] Aziz M A, Shanmugam S. Zirconium oxide nanotube–Nafion composite as high performance membrane for all vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 337: 36–44.
- [12] Gottesfeld S, Dekel D R, Page M, *et al.* Anion exchange membrane fuel cells: Current status and remaining challenges [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 170–184.
- [13] 乔宗文, 陈涛. 燃料电池交联型聚砜阴离子交换膜的性能研究 [J]. *现代化工*, 2022, 42(7): 171–175.
- [14] Lourenssen K, Williams J, Ahmadpour F, *et al.* Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 25: 100844.
- [15] Chen Y, Zhang S, Jin J, *et al.* Poly(phthalazinone ether ketone) amphoteric ion exchange membranes with low water transport and vanadium permeability for vanadium redox flow battery application [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(11): 8207–8218.
- [16] Chu F, Chu X, Lv T, *et al.* Amphoteric membranes based on sulfonated polyether ether ketone and imidazolium-functionalized polyphenylene oxide for vanadium redox flow battery applications [J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(19): 5041–5050.
- [17] Wang G, Zhang M, He Z, *et al.* Novel amphoteric ion exchange membranes by blending sulfonated poly(ether ether ketone) with ammonium polyphosphate for vanadium redox flow battery applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(25): 50592.
- [18] Liu L, Guo Z, Yang J, *et al.* High ion selectivity Aquivion-based hybrid membranes for all vanadium redox flow battery [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(3): 451–458.
- [19] Wang S, He Z, Wang X, *et al.* Ultrathin semi-interpenetrating network membranes based on perfluorinated sulfonic acid resin and polydivinylbenzene with declined hydrogen crossover for proton exchange membrane fuel cell [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2021, 168(8): 084508.
- [20] Dong Z, Di M, Hu L, *et al.* Hydrophilic/hydrophobic-bi-comb-shaped amphoteric membrane for vanadium redox flow battery [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 608: 118179. ■