

γ -Fe₂O₃ 空心球/Fe-N-C 宽电位窗口选择性电催化还原 CO₂ 为 CO 的研究

聂邓根, 赵小杰, 胡唯唯, 郭振国*

(合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: Fe-N-C 材料是一类重要的电催化还原 CO₂ 为 CO 的催化剂, 但其只能在较正的电位和较窄的电位窗口实现 CO 的高选择性, 不能满足串联催化中 CO 被进一步还原的要求。因此, 以高纯 Fe(phen)₃Cl₂ (phen = 1, 10-邻菲罗啉) 晶体和 ZIF-8 为前驱体, 通过热解得到新颖的 Fe-N-C 担载 γ -Fe₂O₃ 空心球材料。利用 SEM、HR-TEM、XRD、XPS 等对催化剂进行表征, 并对其电催化还原 CO₂ 的性能进行测试。结果表明, 该催化剂在 -0.5 ~ -1.1 V (相对于可逆氢电极) 宽电位窗口表现出优异的 CO 选择性 (CO 的法拉第效率大于 97%), 且在 -0.6 V 连续电解 2 h 后电流密度和 CO 的法拉第效率均基本保持不变, 表现出卓越的稳定性。

关键词: Fe-N-C; 电催化; CO₂ 还原; 配合物; 电位窗口

中图分类号: O643.32*2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)03-0124-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.023

Selective electroreduction of CO₂ to CO over a broad potential window by γ -Fe₂O₃ hollow spheres/Fe-N-C materials

NIE Deng-gen, ZHAO Xiao-jie, HU Wei-wei, GUO Zhen-guo*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Fe-N-C materials are promising catalysts for the electroreduction of CO₂ to CO, but they can achieve high CO selectivity only at relatively positive potentials and within a narrow potential window, which does not meet the requirement for the further reduction of CO in tandem catalysis. A novel γ -Fe₂O₃ hollow spheres dispersed on Fe-N-C materials are obtained through the pyrolysis of Fe(phen)₃Cl₂ crystals and ZIF-8. These materials are characterized by means of SEM, HR-TEM, XRD, XPS, etc., and their performance are tested as the catalyst in electrocatalysis reduction of carbon dioxide. It is verified that the catalyst exhibits excellent CO selectivity with the faradaic efficiency (FE_{CO}) exceeding 97% over a broad potential window ranging from -0.5 V to -1.1 V vs. reversible hydrogen electrode. The catalyst can maintain its current density and FE_{CO} after the electrolysis has been performed at -0.6 V for 2 h, showing outstanding stability.

Key words: Fe-N-C; electrocatalysis; CO₂ reduction; complex; potential window

电催化还原 CO₂ 是解决因 CO₂ 过量排放引起的环境和能源问题的有效手段^[1]。鉴于 CO 是催化还原 CO₂ 为 CH₄、C₂H₄ 等多电子还原产物的中间体, 通过构筑串联催化, 先将 CO₂ 还原为 CO, 而后再将 CO 进一步还原, 是提高多电子还原产物生成效率的有效方法^[2]。还原吸附 CO (*CO) 为 *CHO 是生成 CH₄、C₂H₄ 的中间步骤, 该步反应电位为 -0.8 V (相对可逆氢电极, vs. RHE), 这个电位也是还原 CO₂ 为 CH₄ 的起始电位^[3], 所以, 需要设计可在比 -0.8 V 更负的电位下高效高选择性催化还原 CO₂ 为 CO 的催化剂, 以使生成的 CO 在串联催化中被进一步还原。Fe-N-C 材料是一类研究较多的 CO₂-CO 电催化剂, 具有过电位低、原子利用率高等优势。然而, 由于析氢竞争反应, Fe-N-C 主要在比

-0.8 V 更正的电位有较高的 CO 法拉第效率 (FE), 且电流密度不高, 不利于 CO 被进一步还原^[4]。Fe-N-C 常用的制备方法是商业购买的 Fe 盐与配体混合, 直接与 MOFs 一起煅烧, Fe 盐中的杂质和未反应的配体都会改变最终产物的结构、成分和比例^[5], 直接影响催化性能, 易出现重复性差的问题。笔者以高纯 Fe(phen)₃Cl₂ (phen = 1, 10-邻菲罗啉) 晶体为前驱体, 与 ZIF-8 一起热解制得新颖的 γ -Fe₂O₃ 空心球/Fe-N-C 材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

四水合氯化亚铁 (FeCl₂·4H₂O, 分析纯)、无水甲醇 (分析纯)、乙醚 (分析纯)、碳酸氢钾 (分析

收稿日期: 2023-05-28; 修回日期: 2024-01-06

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (22102044); 合肥工业大学“十四五”科技创新培育重点专项 (PA2021KCPY0057)

作者简介: 聂邓根 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为电催化 CO₂ 还原, 1606105345@qq.com; 郭振国 (1988-), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为电催化和光催化 CO₂ 还原, 通讯联系人, gzg2020@hfut.edu.cn。

纯)、浓硫酸(98%),国药集团化学试剂有限公司生产;1,10-邻菲罗啉(99%),阿拉丁试剂药品有限公司生产;ZIF-8的合成参照文献[6]。

利用日立SU8220扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2100F场发射透射电子显微镜(HRTEM)分析样品形貌;利用日本理学smartlab X-射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构;利用赛默飞ESCALAB 250XI X射线光电子能谱仪(XPS)分析元素的化学态;利用CHI660E电化学工作站进行电化学分析;利用戴安ICS-90离子色谱仪和Bruker 600 MHz核磁共振仪对CO₂还原液体产物进行分析;利用福立GC9790 II气相色谱仪对气体产物进行分析。

1.2 实验过程

1.2.1 Fe(phen)₃Cl₂的合成

称取1,10-邻菲罗啉0.5410 g溶解在10 mL无水甲醇中,记为溶液1;称取FeCl₂·4H₂O 0.1988 g溶解在5 mL无水甲醇中,记为溶液2;将溶液2缓慢滴加至溶液1中,充分搅拌4 h后过滤,滤液通过乙醚扩散析出深红色晶体,即为高纯Fe(phen)₃Cl₂。质量为0.595 g,收率为80.3%。

1.2.2 Fe-N-C材料的制备

称取一定量的Fe(phen)₃Cl₂溶解于10 mL无水甲醇中,称取400 mg ZIF-8分散在上述溶液中,搅拌4 h后旋干。所得样品在通Ar的真空管式炉中1050℃煅烧1 h。热解后的样品研磨后分散在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中搅拌12 h,抽滤、洗涤至中性,干燥后得Fe-N-C材料。依据反应前Fe的质量占Fe(phen)₃Cl₂和ZIF-8总质量的质量分数分别为0.2%、0.5%和1%,所得产物分别记为Fe_{0.2%}-N-C、Fe_{0.5%}-N-C和Fe_{1%}-N-C。以制备Fe_{0.5%}-N-C需要的等量邻菲罗啉为前驱体,以上述相同条件制备的无金属NC材料为对比样品。

1.2.3 CO₂RR电催化性能表征

CO₂RR在三电极流动池中进行,0.5 mg催化剂通过滴涂法负载于1 cm²气体扩散电极上作工作电极,Ag/AgCl为参比电极,Ni网为对电极。整个反应池被分隔为气腔室、阴极室和阳极室,其中气腔室与阴极室之间通过工作电极分隔,阴极室和阳极室之间通过质子交换膜分隔。阴、阳极腔室中的电解液均为0.5 mol/L KHCO₃水溶液,以6 mL/min流速循环,CO₂流速为10 mL/min。所有的电位都转为相对RHE,未作*iR*补偿。

气体产物的FE值计算式为^[7]:

$$FE = (n \times F \times ppm \times G \times P) / (R \times T \times I)$$

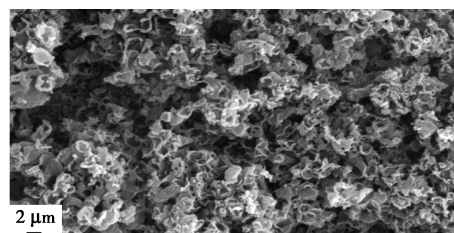
式中:*n*为还原CO₂或H₂O为目标产物转移的电子数;*F*为法拉第常数(96 485 C/mol);*ppm*为气相色谱分析的产物浓度;*G*为气体流速;*I*为电流,A;*P*为标准大气压(1.01×10⁵ Pa),*R*=8.314 J/(mol·K),*T*=273.15 K。

总电流密度等于电流除以工作电极的几何面积。CO的分电流密度等于总电流密度乘以FE_{CO}。

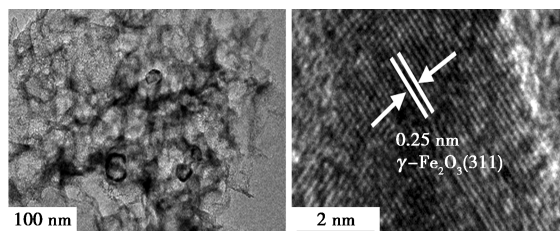
2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌和结构表征

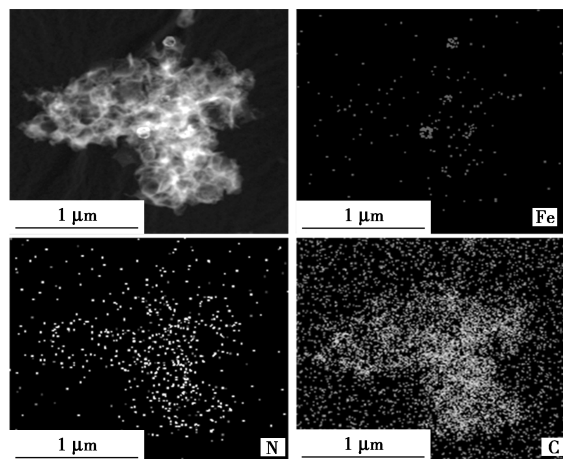
Fe_{0.5%}-N-C的形貌表征如图1所示。由图1(a)可知,Fe_{0.5%}-N-C颗粒为空心口袋状,粒径约为3 μm,这种开窗结构有利于暴露更多的活性位点,增大催化剂的比表面积^[8]。颗粒与颗粒相互连接形成多孔结构,有利于反应物和生成物传质,提高反应速率。由图1(b)中可以看出,少量粒径约为



(a) SEM图



(b) HR-TEM图



(c) 元素面扫图

图1 Fe_{0.5%}-N-C的SEM和HR-TEM图

83 nm 的不规则空心球分散在含有较多小孔的载体上,空心球壁的晶格条纹间距为 0.25 nm,对应于 γ - Fe_2O_3 (311)晶面。由图 1(c)可知,多孔载体为 Fe-N-C 材料,依据 Fe 元素分布证实其为空心结构。

$\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 材料的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在 26° 附近有 1 个大包峰,对应于无定型石墨碳(002)平面,在 30.2° 、 35.6° 、 43.3° 、 57.3° 和 62.9° 的衍射峰分别对应于 γ - Fe_2O_3 (220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面,与晶格间距结果相对应。

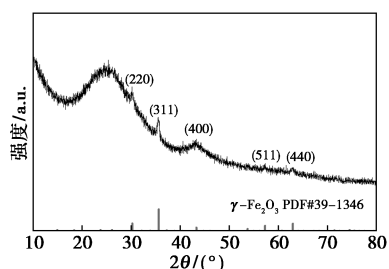
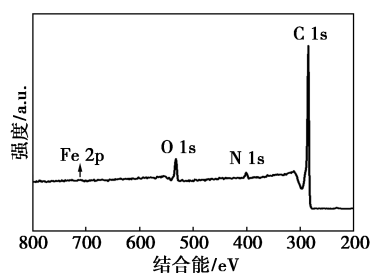
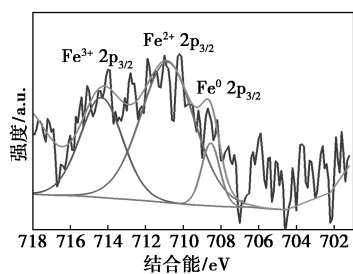


图 2 $\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 的 XRD 图

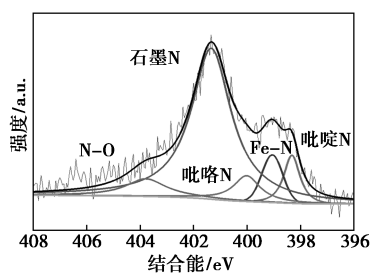
$\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 材料的 XPS 表征如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, $\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 中存在 Fe、C、O、N



(a) XPS 全谱



(b) Fe 2p



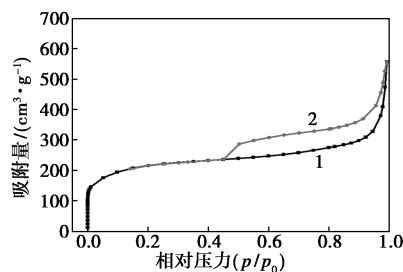
(c) N 1s

图 3 $\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 的 XPS 图

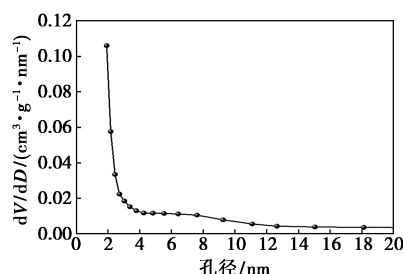
4 种元素。由于铁的质量分数较低,为 1.98%,所以全谱图中 Fe 2p 的信号较弱。从图 3(b)中可以看出,在结合能 714.3、710.8 eV 和 708.6 eV 处的峰分别对应于 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^0 的 $2p_{3/2}$,通过结合比例关系可知, $\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 中 Fe 主要以离子态 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 存在,且 Fe^{2+} 的比例最大,另有少部分金属态 Fe^0 。鉴于 XRD 和 HRTEM 中只观察到了 γ - Fe_2O_3 ,推测大部分的 Fe 以单原子形式掺杂于氮碳中。从图 3(c)可知,N 1s 的高分辨 XPS 谱可被裂分为 5 组峰,分别为 N-O(403.8 eV)、石墨 N(401.3 eV)、吡咯 N(400 eV)、Fe-N(399.1 eV)和吡啶 N(398.3 eV)。其中,石墨 N 的质量分数最大,占总 N 的 68.5%。

综合 SEM、TEM、XRD 和 XPS 分析可知,得到的 $\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 是 Fe-N-C 负载少量 γ - Fe_2O_3 的空心球结构。

$\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 材料的 N_2 吸附脱附等温线和孔径分布如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在相对压力较低区域($p/p_0 < 0.01$)吸附等温线明显上升,说明材料有很多的微孔,存在明显的回滞环,说明材料中存在介孔。 $\text{Fe}_{0.5\%}$ -NC 的 BET 面积为 $706.2 \text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积为 $0.8613 \text{ cm}^3/\text{g}$,大量的微介孔结构有利于暴露更多的活性位点,提高催化效率。



1—吸附;2—解吸
(a) N_2 吸附/解吸等温线



(b) 孔径分布

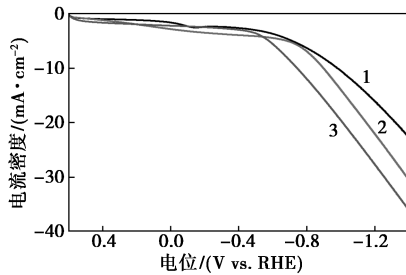
图 4 $\text{Fe}_{0.5\%}$ -N-C 的 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布

2.2 电催化 CO_2RR 性能

2.2.1 有无金属掺杂对比

材料的线性扫描(LSV)曲线如图 5 所示。从

图5中可以看出,从 -0.5 V 开始, $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 在 CO_2 下的电流密度明显高于通 Ar 时的电流密度,表明催化剂从 -0.5 V vs. RHE 开始可电催化还原 CO_2 。与无金属的 NC 材料相比,通 CO_2 时, $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 在各电位的电流密度均较高,说明 Fe 的掺杂提高了电催化反应速率。



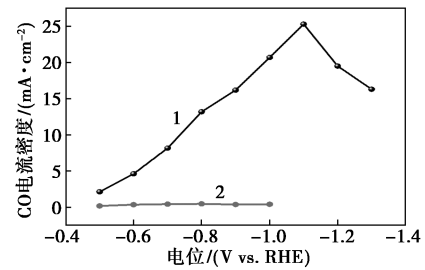
1— NC 在 CO_2 饱和溶液;2— $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 在 Ar 饱和溶液;
3— $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 在 CO_2 饱和溶液

图5 NC 和 $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 的LSV曲线

$\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 和 NC 在不同电位下恒电位电解产物分布情况如表1所示。由表1、图6可知, NC 材料的最大 FE_{CO} 为48%,电位越负,析氢反应越严重, CO 的分电流密度最高,为 0.48 mA/cm^2 。 $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 在 $-0.5\sim-1.1\text{ V}$ 电位窗口内 FE_{CO} 均超过97%, CO 分电流密度在 -1.1 V 达到最高,为 25.3 mA/cm^2 。已报道的 Fe-N-C 材料电催化 CO_2 还原性能如表2所示。从表2可知, $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 电催化 CO_2 还原的活性位点是材料中的 Fe 组分。值得注意的是,这个电位范围是当前报道的 Fe-N-C 材料高选择性电催化还原 CO_2 为 CO 最宽,且最负的电位范围,最大 CO 分电流密度也是已报道的 Fe-N-C 材料中最大

表1 NC 和 $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 电催化 CO_2 还原产物分布表

催化剂	电位/(V vs. RHE)	$FE(\text{CO})$	$FE(\text{H}_2)$
NC	-0.5	45.0	40.0
	-0.6	48.0	43.0
	-0.7	34.0	60.0
	-0.8	24.0	70.0
	-0.9	10.9	79.0
	-1.0	6.0	86.0
$\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$	-0.5	99.4	0.6
	-0.6	98.6	0.5
	-0.7	104.0	0.5
	-0.8	100.4	0.6
	-0.9	99.3	0.7
	-1.0	98.7	1.3
	-1.1	97.4	2.6
	-1.2	79.4	20.6
-1.3	59.4	40.6	



1— $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$;2— NC

图6 NC 和 $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 电催化 CO_2 还原的 CO 分电流密度

表2 已报道的 Fe-N-C 材料电催化 CO_2 还原性能

催化剂	产物	电位/(V vs. RHE)	法拉第效率/%
$\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$	CO	$-0.5\text{ V}\sim-1.1$	>97
$\text{SM-Fe-SCN}^{[10]}$	CO	$-0.45\sim-0.65$	>90
$\text{Fe-N-C}^{[11]}$	CO	$-0.4\sim-0.5$	>90
$\text{Fe-N/P-C}^{[12]}$	CO	$-0.4\sim-0.7$	>90
$\text{Fe-N/CNT@GNG}^{[13]}$	CO	$-0.5\sim-0.95$	>90
$\text{Fe-NS-C}^{[14]}$	CO	$-0.5\sim-0.7$	>90
$\text{H}_2\text{-FeN}_4\text{/C}^{[4]}$	CO	$-0.3\sim-0.8$	>90
$\text{FePe-Gr75}^{[15]}$	CO	$-0.5\sim-0.6$	>90
$\text{Fe-N/CNF-2}^{[16]}$	CO	$-0.48\sim-0.63$	>95
$\text{Fe}_3\text{C/Fe}_1\text{N}_4^{[17]}$	CO	$-0.4\sim-0.6$	>90
$\text{Fe}_1\text{-NSC}^{[18]}$	CO	$-0.38\sim-0.58$	>90

值之一^[9],有利于构筑串联催化体系,提高多电子还原产物的生成效率。

$\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 稳定性测试结果如图7所示。

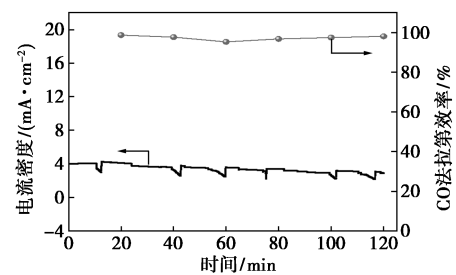


图7 $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 稳定性测试

从图7中可以看出, $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 在 -0.6 V 下连续电解2 h, FE_{CO} 保持在97%以上,且总电流密度基本保持不变,偶尔出现电流波动是由电极表面反应速率较快所产生的气体扰动引起的,表明 $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 优异的稳定性。

2.2.2 铁含量的影响

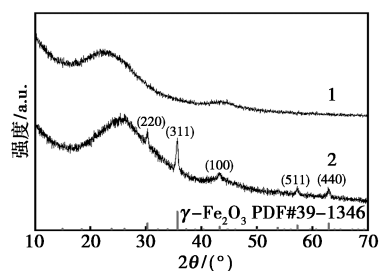
$\text{Fe}_{0.2\%}\text{-N-C}$ 和 $\text{Fe}_{1\%}\text{-N-C}$ 电催化 CO_2 还原产物分布如表3所示。从表3中可以看出, $\text{Fe}_{1\%}\text{-N-C}$ 与 $\text{Fe}_{0.5\%}\text{-N-C}$ 相似,在 $-0.5\sim-1.1\text{ V}$ 宽电位范围

内 FE_{CO} 均大于 97%, 电位更负时析氢反应逐渐加剧。而 $Fe_{0.2\%}-N-C$ 仅在 $-0.5 \sim -0.8$ V 电位范围内 FE_{CO} 大于 90%, 说明 Fe 质量分数对催化结果影响较大。

表 3 $Fe_{0.2\%}-N-C$ 和 $Fe_{1\%}-N-C$ 电催化 CO_2 还原产物分布图

催化剂	电位/(V vs. RHE)	$FE(CO)$	$FE(H_2)$
$Fe_{0.2\%}-N-C$	-0.5	99.8	0.2
	-0.6	99.7	0.3
	-0.7	99.5	0.5
	-0.8	97.5	1.0
	-0.9	80.5	15.3
	-1.0	50.8	42.6
$Fe_{1\%}-N-C$	-0.5	99.6	0.4
	-0.6	99.6	0.4
	-0.7	99.6	0.4
	-0.8	99.5	0.5
	-0.9	99.0	0.7
	-1.0	98.0	1.9
	-1.1	96.6	3.4
	-1.2	84.0	16.0
-1.3	61.0	39.0	

$Fe_{0.2\%}-N-C$ 和 $Fe_{1\%}-N-C$ 的 XRD 分析结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, $Fe_{1\%}-N-C$ 与 $Fe_{0.5\%}-N-C$ 的 XRD 图相似, 有明显的 $\gamma-Fe_2O_3$ 峰和石墨碳峰, 而 $Fe_{0.2\%}-N-C$ 中没有 $\gamma-Fe_2O_3$ 的峰, 23° 和 44° 的 2 个宽峰分别对应于石墨碳(002)和(100)晶面^[19], 推测优异的催化性能与 $\gamma-Fe_2O_3$ 有关。



1— $Fe_{0.2\%}-N-C$; 2— $Fe_{1\%}-N-C$

图 8 $Fe_{0.2\%}-N-C$ 和 $Fe_{1\%}-N-C$ 的 XRD 谱图

2.3 机理研究

$Fe_{0.5\%}-N-C$ 中的 Fe 主要以单原子 $Fe-N-C$ 和 $\gamma-Fe_2O_3$ 形式存在, 已有文献证明单原子 $Fe-N-C$ 可催化还原 CO_2 为 CO, 其关键活性物质是材料中的 FeN_4 位点^[20]。未配位 N 对催化性能有较大影响, 文献[4]中的报道表明, 石墨 N 的 $|\Delta G_{H^*}|$ 较高, 不易发生析氢反应, 吡啶 N 和吡咯 N 的 $|\Delta G_{H^*}|$ 较

小, 易发生析氢反应, 且电位越负, 析氢越严重。 $Fe_{0.5\%}-N-C$ 中石墨 N 占总 N 的 68.5%, 远高于吡啶 N 和吡咯 N, 所以即便在相对较负的电位下, 析氢反应都较弱。同时, 石墨 N 能促进活性中心 Fe 与 CO_2 的结合, 加快 CO_2 活化^[4]。所以, 高比例的石墨 N 有助于 $Fe_{0.5\%}-N-C$ 材料在较宽、较负的电位范围高选择性催化还原 CO_2 为 CO。

此外, Chen 等^[21]曾报道 $\gamma-Fe_2O_3$ 电催化 CO_2 还原中, CO_2 质子化生成中间体 $COOH$ 需要的 ΔG 为 1.19 eV, 如此高的 ΔG 需要较高的过电位, 即在相对较负的电位下 $\gamma-Fe_2O_3$ 可催化还原 CO_2 为 CO。

$Fe_{0.2\%}-N-C$ 中 Fe 质量分数较低, 没有 $\gamma-Fe_2O_3$, 活性位点少, 在较负的电位时吡啶 N 和吡咯 N 的析氢作用相对较突出, 所以只能在 $-0.5 \sim -0.8$ V 电位范围 FE_{CO} 大于 90%; 而 $Fe_{0.5\%}-N-C$ 和 $Fe_{1\%}-N-C$ 中 Fe 质量分数相对较高, 且存在 $\gamma-Fe_2O_3$, 在较负的电位有更多的活性位点催化还原 CO_2 为 CO, 表现为在 -1.1 V FE_{CO} 仍可高达 97% 以上, 且 CO 分电流密度最大。电位更负时发生单分散的 Fe 原子聚集成为析氢活性中心, 析氢反应加剧, CO 的 FE 值和电流密度均下降。

3 结论

以高纯 $Fe(phen)_3Cl_2$ 晶体为前驱体, 与 ZIF-8 一起热解得到担载 $\gamma-Fe_2O_3$ 空心球的 $Fe-N-C$ 材料, $Fe_{0.5\%}-N-C$ 和 $Fe_{1\%}-N-C$ 在 $-0.5 \sim -1.1$ V 宽电势窗口电催化还原 CO_2 为 CO 的 FE 均大于 97%, 优异的催化性能主要归因于两个方面: 一是材料中较大比例的石墨 N 不易发生析氢反应, 同时可促进 CO_2 活化; 二是 $\gamma-Fe_2O_3$ 可在相对较负的电位下催化还原 CO_2 为 CO。该研究为设计高选择性 CO_2 -CO 催化剂开辟了新的途径, 同时为构筑高效串联催化体系、提高多电子还原产物的生成效率提供了重要支撑。

参考文献

- [1] 吴叶文, 李翰文, 温杰斌, 等. 导电聚合物/金属电极在 CO_2 电还原中的应用[J]. 现代化工, 2021, 41(11): 23-27.
- [2] O'Mara P B, Willde P, Benedetti T M, et al. Cascade reactions in nanozymes: Spatially separated active sites inside Ag-core-porous-Cu-shell nanoparticles for multistep carbon dioxide reduction to higher organic molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(36): 14093-14097.
- [3] Hori Y, Murata A, Takahashi R, et al. Formation of hydrocarbons in

- the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1989, 85 (8): 2309–2326.
- [4] Liu C, Wu Y, Sun K, *et al.* Constructing FeN₄/graphitic nitrogen atomic interface for high-efficiency electrochemical CO₂ reduction over a broad potential window [J]. *Chem*, 2021, 7(5): 1297–1307.
- [5] Hu L, Li W, Wang L, *et al.* Turning metal-organic frameworks into efficient single-atom catalysts via pyrolysis with a focus on oxygen reduction reaction catalysts [J]. *Energy Chem*, 2021, 3(3): 100056–100086.
- [6] Dup D, Hieu N T, Thien T V, *et al.* Ultrasound-assisted rapid ZIF-8 synthesis porous ZnO preparation by heating ZIF-8 and their photocatalytic activity [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2021, 2021: 9988998.
- [7] Huang J, Mensi M, Oveisi E, *et al.* Structural sensitivities in bimetallic catalysts for electrochemical CO₂ reduction revealed by Ag-Cu nanodimers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(6): 2490–2499.
- [8] Liang J, Kou H, Ding S, *et al.* Complex hollow bowl-like nanostructures: Synthesis, application, and perspective [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(10): 2007801.
- [9] Wang S, Wang L, Wang D, *et al.* Recent advances of single-atom catalysts in CO₂ conversion [J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16: 2759–2803.
- [10] Yang H, Zhang X, Hong Y, *et al.* Superior selectivity and tolerance towards metal-iron impurities of a Fe/N/C catalyst for CO₂ reduction [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12: 3988–3995.
- [11] Qin X, Zhu S, Xiao F, *et al.* Active sites on heterogeneous single-iron-atom electrocatalysts in CO₂ reduction reaction [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4: 1778–1783.
- [12] Li K, Zhang S, Zhang X, *et al.* Atomic tuning of single-atom Fe-N-C catalysts with phosphorus for robust electrochemical CO₂ reduction [J]. *Nano Letters*, 2022, 22: 1557–1565.
- [13] Pan F, Li B, Sarnello E, *et al.* Atomically dispersed iron-nitrogen sites on hierarchically mesoporous carbon nanotube and graphene nanoribbon networks for CO₂ reduction [J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 5506–5516.
- [14] Pan F, Li B, Sarnello E, *et al.* Boosting CO₂ reduction on Fe-N-C with sulfur incorporation: Synergistic electronic and structural engineering [J]. *Nano Energy*, 2020, 68: 104384.
- [15] Li X, Chai G, Xu X, *et al.* Electrocatalytic reduction of CO₂ to CO over iron phthalocyanine-modified graphene nanocomposites [J]. *Carbon*, 2020, 167: 658–667.
- [16] Cheng Q, Mao K, Ma L, *et al.* Encapsulation of iron nitride by Fe-N-C shell enabling highly efficient electroreduction of CO₂ to CO [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3: 1205–1211.
- [17] Chen J, Wang T, Wang X, *et al.* Promoting electrochemical CO₂ reduction via boosting activation of adsorbed intermediates on iron single-atom catalyst [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2110174.
- [18] Chen S, Li X, Kao C, *et al.* Unveiling proton-feeding effect in sulfur-doped Fe-N-C single-atom catalyst for enhanced CO₂ electroreduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 67: 8765–8771.
- [19] 冯曼曼, 方远鑫, 程慧远, 等. 孤立的 Ni/Co 双金属位点协同催化 CO₂ 电还原 [J]. *现代化工*, 2022, 42(3): 92–97.
- [20] Marc F, Tran N, Nastaran R, *et al.* Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-N-C materials: A structure-selectivity study [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7: 1520–1525.
- [21] Chen P, Zhang P, Kang X, *et al.* Efficient electrocatalytic reduction of CO₂ to ethane over nitrogen-doped Fe₂O₃ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(32): 14769–14777. ■
-
- (上接第 123 页)
- [3] Walter M, Kravchik K V, BøFer C, *et al.* Polypyrenes as high-performance cathode materials for aluminum batteries [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(15): 1705644.
- [4] Jia H, Quan T, Liu X, *et al.* Core-shell nanostructured organic redox polymer cathodes with superior performance [J]. *Nano Energy*, 2019, 64: 103949.
- [5] Rajesh M, Dolhem F, Davoisne C, *et al.* Reversible anion insertion in molecular phenothiazine-based redox-active positive material for organic ion batteries [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(9): 2364–2370.
- [6] Wang D Y, Guo W, Fu Y. Organosulfides: An emerging class of cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Acc Chem Res*, 2019, 52(8): 2290–2300.
- [7] Deng W, Shi W, Liu Q, *et al.* Conductive nonconjugated radical polymer as high capacity organic cathode material for high-energy Li/Na ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 479: 228796.
- [8] Yuan C, Wu Q, Shao Q, *et al.* Free-standing and flexible organic cathode based on aromatic carbonyl compound/carbon nanotube composite for lithium and sodium organic batteries [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 517: 72–79.
- [9] Ren J, Wang X, Liu H, *et al.* Poly(phenylacetylene)s bearing thianthrene groups as high-voltage organic cathode materials for lithium batteries [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 146: 104365.
- [10] Liang Y, Chen Z, Jing Y, *et al.* Heavily n-dopable π -conjugated redox polymers with ultrafast energy storage capability [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(15): 4956–4959.
- [11] Obrezkov F A, Ramezankhani V, Zhidkov I, *et al.* High-energy and high-power-density potassium ion batteries using dihydrophenazine-based polymer as active cathode material [J]. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10(18): 5440–5445.
- [12] Dai G, Wang X, Qian Y, *et al.* Manipulation of conjugation to stabilize N redox-active centers for the design of high-voltage organic battery cathode [J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 16: 236–242.
- [13] Obrezkov F A, Somovaa A I, FEDINA E S, *et al.* Dihydrophenazine-based copolymers as promising cathode materials for dual-ion batteries [J]. *Energy Technology*, 2020, 9(1): 2000772.
- [14] Gannett C N, Peterson B M, Shen L, *et al.* Cross-linking effects on performance metrics of phenazine-based polymer cathodes [J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(9): 2428–2435.
- [15] Rajagopal R, Ryu K S. FACILE hydrothermal synthesis of lanthanum oxide/hydroxide nanoparticles anchored reduced graphene oxide for supercapacitor applications [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 60: 441–450. ■