

# 氧配位提升二氧化碳还原铁基电催化剂性能研究

陈志强<sup>1,2</sup>, 赵楠楠<sup>3</sup>, 蒋榕培<sup>1,2</sup>, 孙海云<sup>1,2</sup>, 刘梦然<sup>1,2</sup>, 方涛<sup>1,2\*</sup>

(1.北京航天试验技术研究所, 航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室, 北京 100074;  
2.北京航天试验技术研究所航天液体推进剂研究中心, 北京 100074;  
3.航天推进技术研究院, 陕西 西安 710100)

**摘要:**采用快速焙烧结合可控诱导的策略,通过诱导铁基前驱体中的铁物种与碳载体中的氧元素生成配位键,进而达到有效提升二氧化碳还原铁基电催化剂性能的目的。X射线光电子能谱(XPS)等表征结果表明,快速焙烧结合可控诱导的策略可有效诱导Fe—O键的生成,进而有效调控铁基电催化剂的电子性能。性能测试结果表明,在氧配位修饰的铁基电催化剂的作用下,在410 mV (-0.56~-0.97 V)的宽电位范围内,一氧化碳的法拉第效率可持续保持接近100%的高水平。

**关键词:**二氧化碳电还原;氧配位;铁基电催化剂;法拉第效率

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0163-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.030

## Boosting performance of iron-based electrocatalyst for carbon dioxide reduction by oxygen coordination

CHEN Zhi-qiang<sup>1,2</sup>, ZHAO Nan-nan<sup>3</sup>, JIANG Rong-pei<sup>1,2</sup>, SUN Hai-yun<sup>1,2</sup>,  
LIU Meng-ran<sup>1,2</sup>, FANG Tao<sup>1,2\*</sup>

(1.Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 2.Aerospace Liquid Propellant Research Center, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 3.Academy of Aerospace Propulsion Technology, Xi'an 710100, China)

**Abstract:**The strategy that combines fast pyrolysis with controllable induction is adopted to form coordination bonds between iron-based active center in iron based precursor and oxygen element in carbonaceous support, therefore the prepared iron-based electrocatalyst obtains an improved performance of in carbon dioxide electroreduction reaction.It is found through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and other characterization methods that the strategy can induce effectively to form Fe—O bond,further regulates the electronic properties of the iron-based electrocatalyst.Performance test indicates that under the help of the iron-based electrocatalyst modified by oxygen coordination, Faraday efficiency of carbon dioxide to oxygen can maintain at a high level of nearly 100% in a wide potential range of 410 mV (-0.56 V to -0.97 V).

**Key words:**electroreduction of carbon dioxide; oxygen coordination; Fe-based electrocatalyst; Faraday efficiency

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)作为一种富含碳元素和氧元素的化合物,在化学品生产和航空航天等领域具有较大的应用潜力<sup>[1]</sup>。一氧化碳(CO)具有较高的实用价值,广泛应用于能源化工、气体燃料等方面<sup>[2]</sup>。所以,二氧化碳电还原生成一氧化碳的反应具有较高的研究价值和实际意义<sup>[3]</sup>。然而,由于二氧化碳稳定的化学性质,使得二氧化碳电还原反应需要高性能催化剂的协助<sup>[4]</sup>。另外,二氧化碳电还原过程中还面临着竞争性析氢反应的影响<sup>[5]</sup>。因此,高性能电催化剂的研发对于二氧化碳电还原制备一氧化

碳的反应具有重要意义。

Chen等<sup>[6]</sup>利用金属卟啉、金属酞菁等有机分子修饰的过渡金属前驱体可制备出性能较好的二氧化碳电催化生成一氧化碳的催化剂。在过渡金属前驱体中,铁卟啉(Fe-Por)作为最常用的金属卟啉盐之一,其平面四配位的Fe-N<sub>4</sub>中心在轴向上提供了额外的配位位点<sup>[7]</sup>。表明合适的轴向配位可以调节活性中心对称的电子排布,进而提升铁中心原子的催化性能<sup>[8]</sup>。其中,具有代表性的是与氮的配位<sup>[9]</sup>。如Zhou等<sup>[10]</sup>通过在Fe-N<sub>4</sub>位点增加轴向氮

收稿日期:2024-03-14;修回日期:2024-05-30

作者简介:陈志强(1990-),男,博士,工程师,研究方向为能源催化,chenzq-101@126.com;方涛(1979-),男,博士,研究员,研究方向为航天液体推进剂化学与技术,通讯联系人,fangtao7217@163.com。

配位的方式制备出高性能催化剂,当该催化剂应用于二氧化碳电还原反应时,二氧化碳生成一氧化碳的法拉第峰值可达 97.0%。另外,Rong 等<sup>[11]</sup>研究表明,相对于氮原子,电负性更高的氧原子也可用于调节 Fe-N<sub>4</sub> 活性中心的电子性质,进而提高其催化性能,而且氧与铁物种的配位可以通过铁的螯合物与氧掺杂的碳材料的成键来实现<sup>[12]</sup>。但是,相关研究表明,当焙烧温度超过 500℃ 时,碳材料中掺杂的氧原子会与相邻的碳原子以一氧化碳或二氧化碳的形式流失。导致碳质载体中氧原子的流失,从而影响氧原子与铁物种的成键<sup>[13]</sup>。

基于此,为了避免 O 元素的流失,同时又能在高温下碳化载体,笔者采用高温快速焙烧的方法制备了富含 O 元素的碳载体。随后,通过在惰性氛围中焙烧浸渍卟啉铁的碳载体的方式,诱导 Fe—O 键的生成,进而达到调控 Fe 基活性位点电子性质、提升催化剂性能的目的。在此过程中,通过扫描电子显微镜(SEM)等表征手段考察了碳载体和催化剂的表面形貌;借助于 X 射线光电子能谱(XPS)等表征方法验证了氧配位的生成并探究了氧配位的修饰对铁基活性中心电子性质的影响;利用性能测试装置对氧配位的生成与催化剂性能之间的联系进行了考察和分析。

## 1 材料与试剂

### 1.1 实验试剂

L-丙氨酸(99%),美国 Sigma 公司生产;碳酸钠(99.8%),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;铁卟啉(98%),广州佳途科技股份有限公司生产;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,99.9%),美国阿法埃莎化学有限公司生产;乙醇、超纯水、氮气(99.99%)、二氧化碳(99.99%),北京氮普气体有限公司生产。

### 1.2 实验设备

YG-100 型研钵,河北塞克赛斯科技有限公司生产;ZC-100 型管式电阻炉,山东中辰电炉有限公司生产;HH-M8 型八孔水浴锅,江苏新春兰科学仪器有限公司生产;DZF-6091-T 型防爆真空干燥箱,上海丙林电子科技有限公司生产;XD-2500 型真空泵,北京京北汇通真空设备有限公司生产;UC-9000 型超声波清洗机,深圳市朗杰超声电器有限公司生产。

### 1.3 碳载体制备过程

将摩尔比为 1:4 的 L-丙氨酸和碳酸钠在研钵中充分研磨,将研磨充分的混合物转移至管式炉中,

在氮气氛围下以 20℃/min 的升温速率升至 980℃,保持 1 min,高温快速焙烧结束后,在 40 min 内将管式炉快速冷却至室温,完成高温快速焙烧过程。之后,用超纯水多次清洗高温快速焙烧后的产物,以去除碳酸钠和未碳化的 L-丙氨酸,清洗结束后,将黑色粉末转移至 80℃ 的真空干燥箱中干燥 5 h,干燥结束后,将样品转移至管式炉中,在氮气氛围下以 3℃/min 的速率升至一定温度焙烧 3 h,焙烧结束后,完成二次碳化。用超纯水和乙醇多次清洗完成二次碳化的碳材料,并在 50℃ 的真空干燥箱中干燥 5 h,得到碳载体。为方便叙述,将在 400℃ 和 600℃ 下二次碳化的碳载体分别标记为“C-a”和“C-b”。

### 1.4 催化剂制备过程

将质量比为 5:4 的碳载体和卟啉铁分别分散于一定量的 DMF 溶液中,室温下超声 1 h 后,分别形成溶液 A 和溶液 B。将溶液 A 逐滴加入溶液 B 中,并在室温下进一步搅拌 24 h。经真空过滤后,用 DMF 多次洗涤混合物至清洗溶液无色,将黑色粉末转移至 60℃ 的真空烘箱中干燥 12 h。干燥结束后,置于氮气氛围的管式炉中,以 3℃/min 的速率升至 400℃,保持 2 h,焙烧结束,待管式炉自然冷却至室温后,即可得到催化剂。将“C-a”和“C-b”碳载体制备的催化剂分别标记为“CAT-a”和“CAT-b”。

### 1.5 催化剂结构表征

利用日立公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜对催化剂进行表征;利用日立公司生产的 7700 型电子显微镜对催化剂进行 TEM 表征;利用配备探针球差校正器的 Titan 80-300 扫描/透射电子显微镜对高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)进行表征;利用 Thermo Fisher 公司生产的 IRIS Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对催化剂进行分析;利用 Rigaku D/max 2500Pc X 射线粉末衍射仪对催化剂进行 XRD 分析;利用 ULVAC Quantera 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂进行 XPS 分析。通过将测得的 C 1s 结合能设定为 284.8 eV 来矫正其他结合能(BE)。利用 HR-800 型拉曼光谱仪对催化剂进行 Raman 分析。利用 Quantachrome SI-MP 型物理吸附仪对催化剂进行 BET 分析。

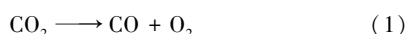
### 1.6 催化剂性能测试方法

利用 H 型电解槽,在 CO<sub>2</sub> 饱和的 0.1 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中,通过线性扫描伏安法(LSV)进行 CO<sub>2</sub> 电化学还原反应测试。测试时,阳极室和阴极室之间被 Nafion 117 膜隔开。在 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液中

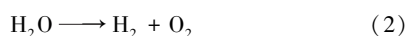
过夜鼓泡  $\text{CO}_2$  气体,得到  $\text{CO}_2$  饱和的  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液。为了制备工作电极,将  $4 \text{ mg}$  样品和  $60 \mu\text{L}$  Nafion 溶液分散到  $0.94 \text{ mL}$  乙醇溶液中制备  $100 \mu\text{L}$  油墨。然后将  $12.5 \mu\text{L}$  催化剂油墨涂覆到面积为  $0.5 \text{ cm}^2$  的碳纸上。用 Pt 线和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  分别作对电极和参比电极。 $\text{CO}_2$  流量由质量流量计控制,并设置为  $27.4 \text{ sccm}$ 。采用普林斯顿 PMC-500 电化学工作站进行 LSV 测试,扫描速率为  $10 \text{ mV/s}$ 。其中电位值进行了可逆氢电极 (RHE) 矫正。根据文献[3]所述方法,采用了自动补偿(85%)。在每个电位上进行  $15 \text{ min}$  的计时安培测试。利用岛津 2010 气相色谱仪和 ST100/120 填充柱的气相色谱仪对气体产物进行检测分析。采用高纯氮(99.999%)作为色谱载气。利用 Bruker Avance III HD 400 NMR 对相关液相产物进行分析。

在二氧化碳还原反应进行过程中,常常面临着竞争性析氢反应的影响,具体反应方程式为:

主反应:



副反应:



## 2 结果与讨论

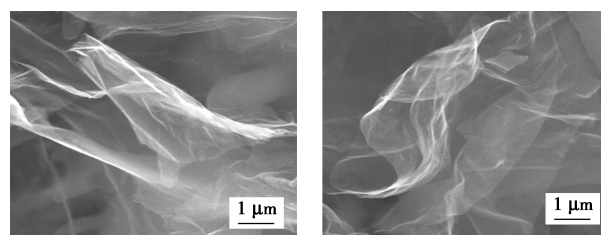
为研究氧配位对二氧化碳还原铁系电催化剂的影响,通过快速焙烧结合可控诱导的方式制备出富含氧元素的碳载体。之后将浸渍卟啉铁的铁物种在惰性氛围下焙烧,通过高温焙烧方式诱导铁基前驱体中的铁物种与碳载体中的氧元素配位,用以调控铁基活性中心电子性质,进而达到提升催化剂性能的目的。在此过程中,通过扫描电子显微镜 (SEM)、 $\text{N}_2$  吸附-脱附实验 (BET) 等表征手段考察了载体及催化剂的形貌和孔道结构等;利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 等表征方法验证 Fe—O 键的生成,并对铁物种电子性质进行了考察。最后,借助于性能测试装置对氧配位与催化剂性能之间的关系进行了分析和总结。

### 2.1 碳载体的制备与表征

碳载体的导电性影响反应过程中的电子传输效率,进而影响催化剂性能<sup>[14]</sup>。为提升碳载体的导电性,往往需要将碳载体的前驱体在高温下碳化,以提升碳载体的石墨化程度。但是,当焙烧温度超过  $500^\circ\text{C}$  时,容易造成碳材料中氧元素的流失<sup>[15]</sup>。为了避免氧元素的流失,同时又能制备出导电性较好的碳载体,选择富含氧元素的 L-丙氨酸作为碳载体

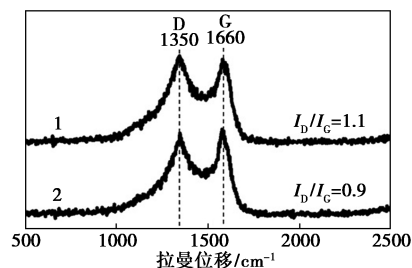
的前驱体,并将 L-丙氨酸在  $980^\circ\text{C}$  的高温下快速焙烧。为消除焙烧时间过短对碳载体石墨化程度的影响,又将高温快速焙烧后的碳材料在  $400^\circ\text{C}$  的温度下进行了二次碳化,从而制备出富含氧元素且高度石墨化的 C-a 样品。为了更好地研究碳载体中的氧元素对催化剂的影响,还将高温快速焙烧后的碳材料在  $600^\circ\text{C}$  的温度下进行了二次碳化,用以去除碳载体中的氧元素,从而制备出石墨化程度较高但氧元素含量较少的 C-b 样品。

由于载体的表面形貌影响催化剂活性位点的生成<sup>[16]</sup>,所以,借助扫描电子显微镜 (SEM) 对 C-a 和 C-b 的表面形貌进行了考察,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,C-a 和 C-b 均呈现出片状二维材料,而且 C-a 和 C-b 的表面形貌没有明显差异,说明通过快速焙烧结合二次碳化的方法可成功碳化 L-丙氨酸,而且二次碳化温度的变化对碳载体的形貌影响较小。随后,利用拉曼光谱 (Raman) 对碳载体的石墨化程度进行了考察,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,C-a 和 C-b 均在  $1350 \text{ cm}^{-1}$  和  $1660 \text{ cm}^{-1}$  处分别为碳材料缺陷的 D 峰和碳材料石墨化程度的 G 峰<sup>[17]</sup>。通过计算得知,C-a 和 C-b 的  $I_D/I_G$  值分别为 1.1 和 0.9,说明通过快速焙烧结合二次碳化的方法制备的碳材料具有较高的石墨化程度,而且二次碳化温度的升高进一步提升了碳载体的石墨化程度。为考察碳载体中氧元素种类及含量,利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对碳载体中的氧元素进行了表征,结果如图 3 所示。从图 3 中可以



(a) 载体 C-a (b) 载体 C-b

图 1 载体 C-a 和 C-b 的扫描电镜图



1—C-a; 2—C-b

图 2 载体 C-a 和 C-b 的拉曼图谱

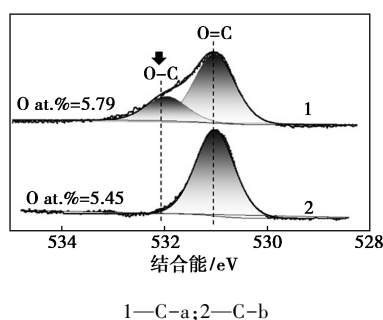


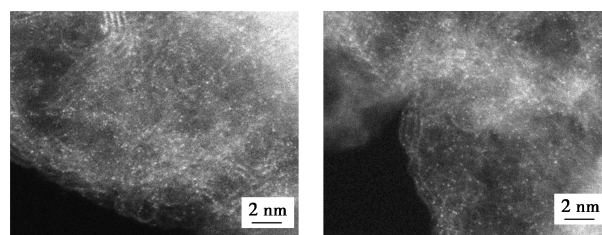
图 3 载体 C-a 和 C-b 的 O 1s XPS 图谱

看出, C-a 和 C-b 载体中氧元素的质量分数分别为 5.79% 和 5.45%。进一步分析后发现, 虽然 C-a 和 C-b 载体均在 531.13 eV 的结合能位置呈现出归属于 O=C 的特征峰<sup>[18]</sup>, 但仅有 C-a 载体在 532.12 eV 的位置呈现出归属于 O—C 的特征峰<sup>[19]</sup>。查阅文献<sup>[20]</sup>得知, O=C 特征峰主要来源于材料表面吸附的游离氧, O—C 特征峰主要来源于碳材料中的晶格氧。结果表明, 将快速焙烧制备的碳材料在 400℃ 的温度下二次焙烧后, 碳载体中依然保留部分晶格氧, 而在 600℃ 的温度下二次焙烧后, 碳载体中的晶格氧会有明显的流失。

## 2.2 催化剂的制备与表征

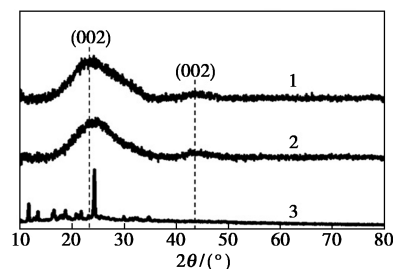
为制备出氧配位修饰的铁基催化剂, 选择具备平面 Fe-N<sub>4</sub> 结构位点的卟啉铁作为铁基前驱体, 并将浸渍卟啉铁的碳材料在 400℃ 的惰性氛围中焙烧, 以诱导铁物种与碳载体中的氧元素配位。借助于电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-OES) 分析出, CAT-a 和 CAT-b 催化剂中的铁元素质量分数分别为 3.56% 和 3.71%。为考察催化剂表面铁基活性中心的分散情况, 利用高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 考察了催化剂的表面形貌, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, CAT-a 和 CAT-b 催化剂表面的铁元素均以单原子的形式存在。结果表明, 催化剂表面的铁物种结构稳定, 在 400℃ 的惰性氛围中焙烧没有引起铁原子的聚集。随后, 利用 X 射线衍射 (XRD) 考察了催化剂的晶体类型, 结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出, CAT-a 和 CAT-b 催化剂均在 25.2° 和 44.3° 处呈现出对应于碳材料 (002) 晶面的特征峰<sup>[21]</sup>, 且均没有 Fe-Por 的特征峰<sup>[22]</sup>。结果表明, CAT-a 和 CAT-b 催化剂表面没有以卟啉铁的形式存在的铁物种, 而且, CAT-a 和 CAT-b 催化剂表面没有产生粒径较大的铁颗粒, 这也与 HAADF-STEM 表征结果相对应。为考察催化剂的导电性, 利用拉曼 (Raman) 光谱对

催化剂的石墨化程度进行了表征, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 催化剂 CAT-a 和 CAT-b 分别在 1350 cm<sup>-1</sup> 和 1660 cm<sup>-1</sup> 的位置呈现出碳材料缺陷的 D 峰和碳材料石墨化程度的 G 峰<sup>[23]</sup>, 没有出现卟啉铁等物质的特征峰。通过计算得知, 催化剂 CAT-a 和 CAT-b 的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 分别为 1.2 和 1.0。结果表明快速焙烧结合可控诱导的策略制备的催化剂具有较高的石墨化程度和较好的导电性, 同时, 也说明碳载体中氧元素类型的变化对催化剂的石墨化程度影响较小。



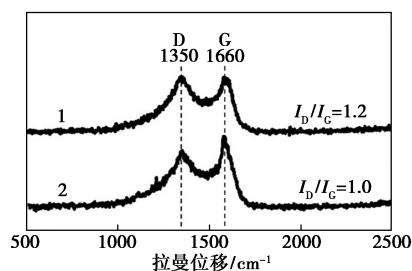
(a) 催化剂 CAT-a (b) 催化剂 CAT-b

图 4 催化剂 CAT-a、CAT-b 的 HAADF-STEM 照片



1—CAT-a; 2—CAT-b; 3—Fe-Por

图 5 催化剂 CAT-a 和 CAT-b 的 XRD 图谱



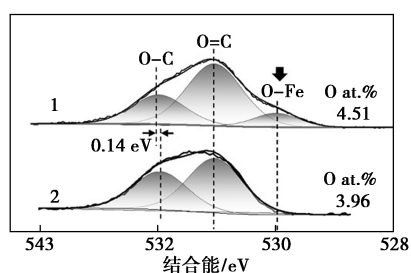
1—C-a; 2—C-b

图 6 催化剂 CAT-a 和 CAT-b 的拉曼图谱

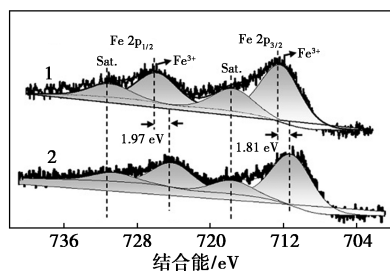
## 2.3 氧配位对催化剂电子性质的影响

Wu 等<sup>[24]</sup>利用碳载体中的氮元素可有效调控卟啉铁中的平面 Fe-N<sub>4</sub> 位点的电子性质, 进而提升催化剂性能。为了更好地调控铁基活性位点的电子性质, 利用电负性更高的氧元素来调控卟啉铁中的 Fe-N<sub>4</sub> 位点的电子性质。为了验证氧配位对催化剂

电子性质的影响,利用 X 射线光电子能谱(XPS)考察了催化剂中氧元素的种类及含量<sup>[25]</sup>,结果如图 7(a)所示。从图 7(a)中可以看出,CAT-a 和 CAT-b 样品中氧元素的质量分数分别为 4.51% 和 4.96%。进一步分析后发现,CAT-a 样品在 529.82、531.13 eV 和 532.17 eV 的结合能处分别呈现出对应于 O—Fe 键、O=C 键和 O—C 键的特征峰<sup>[26]</sup>。CAT-a 样品的 O 1s XPS 测试结果表明,利用含有 O—C 键的 C-a 载体可成功制备出氧配位修饰的铁基催化剂。相比较而言,CAT-b 样品仅在 531.13 eV 和 532.03 eV 的结合能处分别呈现出对应于 O=C 键和 O—C 键的特征峰<sup>[27]</sup>。结果表明碳载体中氧物种类型影响催化剂中 O—Fe 键的生成。随后,利用 XPS 对氧配位与铁基活性中心电子性质之间的联系进行了考察,结果如图。从图 7(b)中可以看出,CAT-a 样品在 712.32 eV 和 726.85 eV 处分别呈现出对应于 Fe<sup>3+</sup>物种的特征峰<sup>[20]</sup>,且在 717.51 eV 和 731.92 eV 处分别呈现出对应的附属峰。与 CAT-a 样品类似,CAT-b 样品在 710.51 eV 和 724.88 eV 处分别呈现出对应于 Fe<sup>3+</sup>物种的特征峰,在 717.51 eV 和 731.92 eV 处分别呈现出对应的附属峰<sup>[21]</sup>。但是,与 CAT-b 样品相比,CAT-a 样品中的 Fe<sup>3+</sup>物种在 Fe 2p<sub>3/2</sub>轨道和 Fe 2p<sub>1/2</sub>轨道的特征峰分别向高结合能 1.81 eV 和 1.97 eV 的方向偏移。结果表明氧配位可有效调控铁基活性位点的电子性质,并使铁物种的结合能向高能量方向偏移。



(a) 催化剂 CAT-a 和 CAT-b 的 O 1s XPS 图谱



(b) 催化剂 CAT-a 和 CAT-b 的 Fe 2p XPS 图谱

1—CAT-a;2—CAT-b

图 7 催化剂电子性质表征

## 2.4 氧配位对催化剂性能的影响

通过催化剂的结构表征发现,利用含有 O—C 键的碳材料可制备出氧配位修饰的铁基催化剂,而且氧配位可有效调控铁基活性位点的电子性质。由于活性位点电子性质影响催化剂性能<sup>[22]</sup>。所以,测试了催化剂 CAT-a 和 CAT-b 的性能,在此基础上,分析并总结了氧配位对二氧化碳还原铁基电催化剂性能的影响。二氧化碳制一氧化碳法拉第效率测试结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,在催化剂 CAT-a 的作用下,二氧化碳制一氧化碳的法拉第效率可在-0.56 V 至-0.97 V 的宽电势范围内持续保持接近 100% 的高水平。作为对比,在 CAT-b 和 Fe-Por 的作用下,二氧化碳制一氧化碳的法拉第效率仅可在-0.85 V 的电压下分别达到 64% 和 27% 的峰值。测试结果表明,氧配位修饰有效提升了二氧化碳制一氧化碳铁基电催化剂的法拉第效率。不同催化剂的电流密度测试结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,当测试电压为-0.82 V 时,在 CAT-a、CAT-b 和卟啉铁作用下,反应的电流密度分别为 11.23、4.97 mA/cm<sup>2</sup> 和 1.27 mA/cm<sup>2</sup>。相比较而言,CAT-a 样品的电流密度分别是 CAT-b 样品和卟啉铁的 2.26 倍和 8.84 倍。结果表明,氧配位有效提升了二氧化碳制一氧化碳铁基电催化剂的导电性和电子转移效率。随后,通过拟合-0.45 ~ -0.48 V

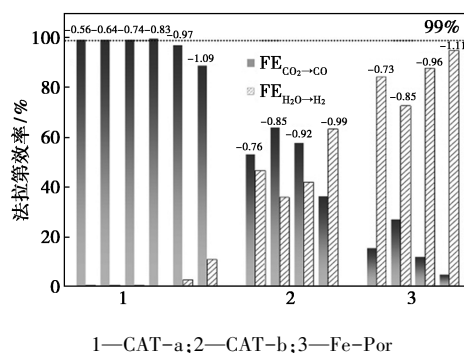
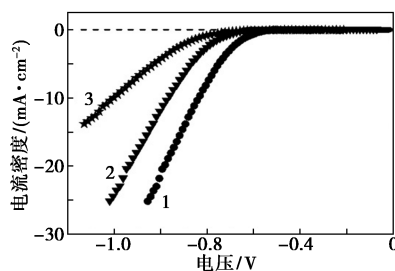


图 8 不同催化剂的法拉第效率测试结果



1—CAT-a;2—CAT-b;3—Fe-Por

图 9 不同催化剂的电流密度测试结果

的电流密度,计算了催化剂 CAT-a、CAT-b 和卟啉铁的塔菲尔斜率<sup>[23]</sup>。随后,在-0.82 V 的电压下,测试了 CAT-a 催化剂的稳定性,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,经过 12 h 的稳定性测试后,二氧化碳制一氧化碳的法拉第效率和反应的电流密度均没有明显降低,说明具备氧配位修饰的铁基催化剂具有优异的稳定性。

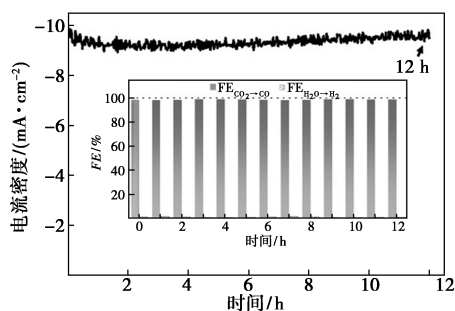


图 10 催化剂 CAT-a 的稳定性测试结果

### 3 结论

利用快速焙烧结合可控诱导的策略制备出氧配位修饰的二氧化碳制氧气反应铁基单原子催化剂。通过对碳载体的表征发现,以 L-丙氨酸为碳载体前驱体,利用快速焙烧结合二次碳化的策略可制备出富含氧元素且高度石墨化的碳载体。借助于 X 射线光电子能谱(XPS)等表征发现,采用在惰性氛围中焙烧的策略,可有效诱导卟啉铁中的铁物种与碳材料中的氧原子成键,制备出氧配位修饰铁基催化剂。通过对催化剂性能的测试发现,在氧配位修饰的铁基催化剂的作用下,二氧化碳制氧气的法拉第效率可在-0.56~-0.97 V 的宽电势范围内持续保持接近 100% 的高水平。而且,当测试电压为-0.82 V 时,反应的电流密度可达 11.23 mA/cm<sup>2</sup>。更为重要的是,在-0.82 V 的电压条件下,氧配位修饰的铁基催化剂经过 12 h 稳定性测试后,性能没有明显降低。证明氧配位的修饰可有效提升二氧化碳还原铁基电催化剂性能,但是对于相关机理还需进一步探究。

### 参考文献

[1] Zhao R Y, Wang Y D, Ji G P, *et al.* Partially nitrated Ni nanoclusters achieve energy-efficient electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CO at ultralow overpotential[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35 (5): 2205262.  
 [2] Zhang Y Y, Wang Y, Han L, *et al.* Nitrite electroreduction to ammonia promoted by molecular carbon dioxide with near-unity faradaic efficiency[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62

(3): e202213711.  
 [3] Gu J, Hsu C S, Bai L C, *et al.* Atomically dispersed Fe<sup>3+</sup> sites catalyze efficient CO<sub>2</sub> electroreduction to CO[J]. *Science*, 2019, 364 (6445): 1091-1094.  
 [4] Zheng T T, Jiang K, Ta N, *et al.* Large-scale and highly selective CO<sub>2</sub> electrocatalytic reduction on nickel single-atom catalyst[J]. *Joule*, 2019, 3(1): 265-278.  
 [5] Lu Y B, Zhang Z H, Wang H M, *et al.* Toward efficient single-atom catalysts for renewable fuels and chemicals production from biomass and CO<sub>2</sub> [J]. *Applied Catalysis: B: Environmental*, 2021, 292 (1): 120162.  
 [6] Chen S, Chen J L, Li Y Z, *et al.* Fe-N<sub>4</sub>O-C nanoplates covalently bonding on graphene for efficient CO<sub>2</sub> electroreduction and Zn-CO<sub>2</sub> batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33 (27): 2300801.  
 [7] Gong L Y, Zhang H, Wang Y, *et al.* Bridge bonded oxygen ligands between approximated FeN<sub>4</sub> sites confer catalysts with high ORR performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(33): 13923-13928.  
 [8] Li Y G, Wu Z S, Lu P F, *et al.* High-valence nickel single-atom catalysts coordinated to oxygen sites for extraordinarily activating oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Science*, 2020, 7 (5): 1903089.  
 [9] Yue P T, Zhong L Y, Deng Y H, *et al.* Microstructure design strategy for molecularly dispersed cobalt phthalocyanine and efficient mass transport in CO<sub>2</sub> electroreduction [J]. *Small*, 2023, 19 (24): 2370176.  
 [10] Zhou S, Zhang L J, Zhu L, *et al.* Amphiphilic cobalt phthalocyanine boosts carbon dioxide reduction[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35 (41): 2300923.  
 [11] Rong X, Wang H J, Lu X L, *et al.* Controlled synthesis of a vacancy-defect single-atom catalyst for boosting CO<sub>2</sub> Electroreduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (5): 1961-1965.  
 [12] Yu X Z, Lai S J, Xin S S, *et al.* Coupling of iron phthalocyanine at carbon defect site via π-π stacking for enhanced oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119437.  
 [13] Mao Y Y, Zhang M H, Si S H, *et al.* Electronic structure manipulation via site-selective atomically dispersed Ni for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13 (13): 8362-8371.  
 [14] Wang L J, Lai X F, Xu Y F, *et al.* Fabricating penta-coordinated Fe single atoms for electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to syngas[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(13): 3946-3952.  
 [15] Li Z H, Tian E Z, Wang S L, *et al.* Single-atom catalysts: Promoters of highly sensitive and selective sensors[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(15): 5088-5134.  
 [16] Zhang H N, Li J, Xi S B, *et al.* A graphene-supported single-atom FeN<sub>5</sub> catalytic site for efficient electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(42): 14871-14876.

(下转第 174 页)

- lytic separation membrane based on single-component seaweed-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(23): 2213974.
- [11] Wang X C, Maeda K, Thomas A, *et al.* A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light [J]. *Nat Mater*, 2009, 8(1): 76–80.
- [12] Jiang J, Cao S W, Hu C L, *et al.* A comparison study of alkali metal-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chin J Catal*, 2017, 38(12): 1981–1989.
- [13] Yuan Y J, Wang F, Hu B, *et al.* Significant enhancement in photocatalytic hydrogen evolution from water using a MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated ZnO heterostructure photocatalyst [J]. *Dalton T*, 2015, 44(24): 10997–11003.
- [14] He K, Xie J, Luo X, *et al.* Enhanced visible light photocatalytic H<sub>2</sub> production over Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets/WO<sub>3</sub> nanorods nanocomposites loaded with Ni(OH)<sub>x</sub> cocatalysts [J]. *Chin J Catal*, 2017, 38(2): 240–252.
- [15] Ong W J, Tan L L, Ng Y H, *et al.* Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: Are we a step closer to achieving sustainability [J]. *Chem Rev*, 2016, 116(12): 7159–7329.
- [16] Yu X, Ng S F, Putri L K, *et al.* Point-defect engineering: Leveraging imperfections in graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) photocatalysts toward artificial photosynthesis [J]. *Small*, 2021, 17(48): 2006851.
- [17] Shakeel M, Arif M, Yasin G, *et al.* Layered by layered Ni-Mn-LDH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanohybrid for multi-purpose photo/electrocatalysis: Morphology controlled strategy for effective charge carriers separation [J]. *Appl Catal B Environ*, 2019, 242: 485–498.
- [18] Liu Y Y, Zheng Y M, Zhang W J, *et al.* Template-free preparation of non-metal (B, P, S) doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tubes with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> generation [J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 95: 127–135.
- [19] Zhou Y F, Yu M C, Zhan R N, *et al.* Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene-induced interface electron separation in g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene/MoSe<sub>2</sub> Z-scheme heterojunction for enhancing visible light-irradiated enoxacin degradation [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 275: 119194.
- [20] Mo Z, Xu H, Chen Z G, *et al.* Self-assembled synthesis of defect-engineered graphitic carbon nitride nanotubes for efficient conversion of solar energy [J]. *Appl Catal B*, 2018, 225: 154–161.
- [21] Hou J H, Wei R, Wu X G, *et al.* Lantern-like bismuth oxyiodide embedded typha-based carbon via in situ self-template and ion exchange-recrystallization for high-performance photocatalysis [J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(19): 6692–6701.
- [22] Hou J H, Yang M Y, Dou Q, *et al.* Defect engineering in polymeric carbon nitride with accordion structure for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction and H<sub>2</sub> production [J]. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138425.
- [23] 于海标. 氧化石墨烯的还原与纳米纤维素复合材料的制备及导热性能研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2021.
- [24] She X J, Liu L, Ji H Y, *et al.* Template-free synthesis of 2D Porous ultrathin nonmetal-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets with highly efficient photocatalytic H<sub>2</sub> evolution from water under visible light [J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 187: 144–153.
- [25] Ding Z X, Chen X F, Antonietti M, *et al.* Synthesis of transition metal-modified carbon nitride polymers for selective hydrocarbon oxidation [J]. *Chem Sus Chem*, 2011, 4: 274–281.
- [26] Wang X C, Chen X F, Thomas A, *et al.* Metal-containing carbon nitride compounds; A new functional organic-metal hybrid material [J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 1609–1612.
- [27] Li Y, Zhang Q, Lu Y, *et al.* Surface hydroxylation of TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst for photo-Fenton degradation of tetracycline [J]. *Ceram Int*, 2022, 48: 1306–1313. ■
- .....
- (上接第 168 页)
- [17] Fu H Q, Liu J X, Bedford N M, *et al.* Synergistic Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Ag heterostructure enhanced electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CO [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(29): 2202854.
- [18] Yang M Q, Zhou K L, Wang C, *et al.* Iridium single-atom catalyst coupled with lattice oxygen activated CoNiO<sub>2</sub> for accelerating the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(48): 25692–25700.
- [19] Wang M, Nikolaou V, Loiudice A, *et al.* Tandem electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with Fe-porphyrins and Cu nanocubes enhances ethylene production [J]. *Chemical Science*, 2022, 13(43): 12673–12680.
- [20] Chen C B, Li Y F, Yu S M, *et al.* Cu-Ag tandem catalysts for high-rate CO<sub>2</sub> electrolysis toward multicarbons [J]. *Joule*, 2020, 4(8): 1688–1699.
- [21] Li Y X, Wang S Y, Wang X S, *et al.* Facile top-down strategy for direct metal atomization and coordination achieving a high turnover number in CO<sub>2</sub> photoreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(45): 19259–19267.
- [22] Li Z T, Wei L Q, Jiang W J, *et al.* Chemical state of surrounding iron species affects the activity of Fe-N<sub>x</sub> for electrocatalytic oxygen reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 251: 240–246.
- [23] Xu H J, Cai H Z, Cui L X, *et al.* Molecular modulating of cobalt phthalocyanines on amino-functionalized carbon nanotubes for enhanced electrocatalytic CO<sub>2</sub> conversion [J]. *Nano Research*, 2023, 16: 3649–3657.
- [24] Wu X F, Zhao J Y, Sun J W, *et al.* Isolation of highly reactive cobalt phthalocyanine via electrochemical activation for enhanced CO<sub>2</sub> reduction reaction [J]. *Small*, 2023, 19(23): 2207037.
- [25] 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, 31(41): 1903470.
- [26] Li H D, Pan Y, Wang Z C, *et al.* Coordination engineering of cobalt phthalocyanine by functionalized carbon nanotube for efficient and highly stable carbon dioxide reduction at high current density [J]. *Nano Research*, 2022, 15: 3056–3064.
- [27] Gong S H, Wang W B, Xiao X X, *et al.* Elucidating influence of the existence formation of anchored cobalt phthalocyanine on electrocatalytic CO<sub>2</sub>-to-CO conversion [J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105904. ■