

银基复合催化剂用于二氧化碳电化学还原性能研究

罗丹洋¹, 刘鑫宇^{1,2}, 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:由可再生能源驱动的二氧化碳电化学还原是碳中和的有效途径,但二氧化碳电化学还原仍存在低选择性、低产率、低稳定性和过电位等问题。二氧化碳电化学还原的性能与催化剂的结构和组成密切相关,因此,设计高活性的催化剂对二氧化碳电化学的商业化应用具有重要意义。利用煅烧三聚氰胺制备的 C_3N_4 作为银纳米颗粒的载体合成均匀分布的 Ag/C_3N_4 ,用于提高二氧化碳电化学还原制备一氧化碳的活性。 C_3N_4 含有富电子氮原子,作为载体能够改性金属 Ag 的电子结构,从而优化复合催化剂的电催化活性;Ag 纳米颗粒均匀分散在 C_3N_4 载体上可以提高活性面积、避免团聚,进而提高反应稳定性。研究结果表明,相比于 Ag/C 催化剂和纯 Ag 纳米催化剂, Ag/C_3N_4 催化剂提高了电催化二氧化碳还原制备一氧化碳的选择性、反应速率和稳定性。在电流密度为 100 mA/cm^2 以上反应 7 h 后,一氧化碳法拉第效率仍维持在 90% 以上。

关键词:二氧化碳电催化还原;金属-载体相互作用;银基催化剂; C_3N_4 ;一氧化碳选择性

中图分类号:TQ15

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)09-0160-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.09.030

Research on performance of silver-based composite catalysts for electrochemical reduction of CO_2

LUO Dan-yang¹, LIU Xin-yu^{1,2}, 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: Electrochemical reduction of carbon dioxide driven by renewable energy is an effective way to achieve carbon neutrality. However, the electrochemical reduction of carbon dioxide still faces problems such as low selectivity, low yield, poor stability and overpotential. The performance of carbon dioxide electrochemical reduction is closely related to the structure and composition of the catalyst, so the design of highly active catalysts is of great significance for the commercial application of carbon dioxide electrochemistry. C_3N_4 prepared through calcining melamine is used as a carrier for silver nanoparticles to synthesize Ag/C_3N_4 with uniform distribution to improve the catalytic activity in carbon monoxide preparation via electrochemical reduction of carbon dioxide. C_3N_4 contains electron-rich nitrogen atoms, which can be used as a support to modify the electronic structure of Ag, thereby optimizing the electrocatalytic activity of the composite catalyst. Secondly, the uniform dispersion of Ag nanoparticles on C_3N_4 support can increase the active area and avoid agglomeration, thereby improving the reaction stability. Study results show that compared with Ag/C catalyst and pure Ag nano-catalyst, Ag/C_3N_4 catalyst presents higher selectivity, reaction rate and stability of carbon monoxide preparation by electrocatalytic carbon dioxide reduction. After the reaction has performed for 7 hours under a current density of more than $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the Faraday efficiency of carbon monoxide still maintains above 90%.

Key words: electrocatalytic reduction of carbon dioxide; metal-support interaction; silver-based catalyst; C_3N_4 ; carbon monoxide selectivity

自工业革命以来,人类对化石能源消耗迅速增长,导致全球二氧化碳体积分数增高。19 世纪早期的大气二氧化碳体积分数约为 $270\text{ }\mu\text{L/L}$,而据世界气象组织在《温室气体公报》中的报道,2020 年达到 $413.2\text{ }\mu\text{L/L}$ 。过量二氧化碳的排放造成全球变暖和海洋 pH 下降等一系列严重的环境问题。为实现人类可持续发展、优化传统能源结构,利用新型清洁

能源和二氧化碳的再利用等势在必行^[1-3]。二氧化碳电化学还原是在可再生能源的驱动下,将二氧化碳转化为具有高附加值的化工原料,主要产物包括一氧化碳、甲烷、甲酸、甲酸盐、甲醇、乙烯^[4-6]、乙醇和丙醇等。二氧化碳在催化剂表面的电化学还原具有反应条件温和、设备成本较低等优势,但反应速率、还原产物的选择性以及稳定性等仍有待

收稿日期:2023-12-13;修回日期:2024-07-07

基金项目:上海市自然科学基金面上项目(22ZR1434200)

作者简介:罗丹洋(1999-),女,硕士生,研究方向为二氧化碳电化学还原,813174545@qq.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@sju.edu.cn。

提高^[7-14]。

金属及金属基纳米材料如金、银、铅、钴、铜、锡、锌、钢或铋等广泛应用于二氧化碳电化学还原反应。此外,这些金属或金属基催化剂通常会与其他材料如石墨烯、碳纳米管等结合形成复合材料以进一步提高其反应性能。碳基材料广泛用于金属基催化剂改性^[15-22],石墨氮化碳(C_3N_4)框架中含有富电子氮原子,能够作为载体改性金属中心的电子结构,从而优化复合催化剂的电催化活性^[23]。银基催化剂在二氧化碳电化学转化为一氧化碳过程中表现出优异的产物选择性,但纯银催化剂存在容易团聚、稳定性较差、反应速率较低等问题。因此将银基催化剂与石墨氮化碳材料结合形成复合材料不仅能保护银纳米颗粒免受聚集失活,还能提高二氧化碳电催化反应的活性。除此之外,石墨氮化碳为多孔材料,有利于二氧化碳气体和产物的扩散^[24]。

C_3N_4 广泛应用于电催化和光催化等领域^[24-26],但目前以流动电解池作为反应器,在大电流条件下, Ag/C_3N_4 用于提高二氧化碳电化学反应性能的研究仍未被报道。因此,笔者以三聚氰胺为前驱体并通过热解制备 C_3N_4 ,再通过硼氢化钠液相还原的方法制备纳米颗粒尺寸小、分散均匀的 Ag/C_3N_4 复合催化剂,用于二氧化碳电化学还原选择性制备一氧化碳。利用TEM、SEM、XPS和XRD等表征手段和电化学测试,分析 C_3N_4 载体和Ag金属纳米颗粒之间的相互作用及其对二氧化碳电催化性能的影响。

1 实验材料与方法

1.1 材料与试剂

柠檬酸钠($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, 99%)、硝酸银($AgNO_3$, 99.95%),国药集团化学试剂有限公司生产;硼氢化钠($NaBH_4$, 99%),ACROS公司生产;三聚氰胺($C_3H_6N_6$, $\geq 99.9\%$)、乙醇(C_2H_5OH , 99.5%)、异丙醇(C_3H_8O , 99.5%)和氢氧化钾(KOH, 85%),上海阿拉丁生化科技生产;炭黑(Ketjen black EC-300J),广州烛光新能源科技有限公司生产;碳纸(SGL29BC),苏州晟尔诺科技有限公司生产;二氧化碳气体(CO_2 , 99.99%)和氮气(N_2 , 99.99%),上海伟创标准气体有限公司生产;质子交换膜(Nafion-N117),美国杜邦公司生产;铂片电极和参比电极($Ag/AgCl$),上海蓬源公司生产;去离子水电阻率为 $18.2 M\Omega/cm$ 。所有化学试剂直接使用,不进行纯化。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 C_3N_4 的制备

将10 g三聚氰胺放入瓷舟并置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 $3^\circ C/min$ 的升温速率加热至 $550^\circ C$,随后维持 $550^\circ C$ 煅烧2 h。随炉自然冷却至室温,得到黄色粉末即为 C_3N_4 。

1.2.2 Ag/C_3N_4 的制备

将18.5 mL 50 mmol/L柠檬酸钠溶液倒入100 mL圆底烧瓶中,然后加入18.5 mL 10 mmol/L硝酸银溶液,再向上述混合溶液中加入19.98 mg的 C_3N_4 黄色粉末,使Ag和 C_3N_4 的质量比为1:1,充分混合30 min,直到溶液呈均匀淡黄色,且不存在黄色石墨氮化碳大颗粒。然后在剧烈搅拌下滴加25 mL 7.4 mmol/L硼氢化钠溶液。随着硼氢化钠溶液的滴加,烧杯中的混合液由淡黄色变成黄褐色再变成黑色,即得到 Ag/C_3N_4 胶体。最后,用去离子水和乙醇分别离心洗涤3次得到 Ag/C_3N_4 催化剂。随后在 $60^\circ C$ 下真空干燥20 h,得到 Ag/C_3N_4 颗粒^[23]。

1.2.3 Ag/C 和 Ag 的制备

Ag/C 的制备与制备 Ag/C_3N_4 的方法相似,仅将加入的19.98 mg的 C_3N_4 黄色粉末换成19.98 mg的黑色科琴黑碳粉。而纯Ag催化剂则不加载体,其他步骤相同。

1.3 气体扩散电极的制备

为保证活性中心Ag的负载量相同,将4 mg Ag、8 mg Ag/C 和8 mg Ag/C_3N_4 催化剂分别溶解于2 mL异丙醇中,超声分散1 h形成均匀浆液,再加入(0.5% $\times 2$ mL)0.05%的Nafion膜溶液,将混合液再次超声30 min。将碳纸置于恒温加热台上,取1 mL浆液转移到喷枪装液腔中,采用“S”型喷法在碳纸上(2 cm \times 2 cm, SGL 29BC)喷涂浆液。喷涂完成后将制备好的电极片封闭干燥6 h以上再用于后续电化学测试。

1.4 催化剂表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini 300)、X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)、X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250xi)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR, IRTracer-100)、透射电子显微镜(TEM, Talos F200x G2)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, Talos F200x G2)对产物进行表征分析。

1.5 二氧化碳电催化还原测试

实验测试均在上海辰华电化学工作站上(CHI 760E CH Instruments Ins.)进行,反应池采用上海楚

今实业有限公司定制的三腔室流动电解池,三腔室分别为 CO_2 气体腔室和阴阳极电解液腔室,如图 1 所示。

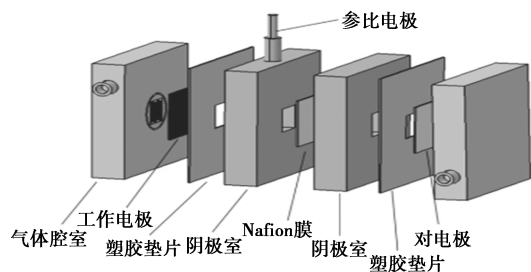


图 1 流动池结构

以喷涂有催化剂的碳纸为工作电极(阴极),铂片为对电极,由于连接两腔室的通道面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$,电极实际参与反应的面积也为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。参比电极为配有鲁金毛细管盐桥的饱和 KCl 溶液的银/氯化银电极(Ag/AgCl , sat.),参比电极插入阴极电解液腔室。阴极与阳极电解液腔室通过 Nafion 117 阳离子交换膜隔离。测试时,电解液为 1 mol/L KOH 溶液,电解液通过蠕动泵分别在阴阳电解液腔室循环,每个电解液储瓶中加入 40 mL 电解液。二氧化碳气体通过流量计将流量控制为 10 mL/min 持续通入 CO_2 气体。主要采用的测试技术包括循环伏安法(Cycle voltammetry, CV)、线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)和恒电位测试法($I-t$)等。气相产物通过 GC 进行在线测试分析。

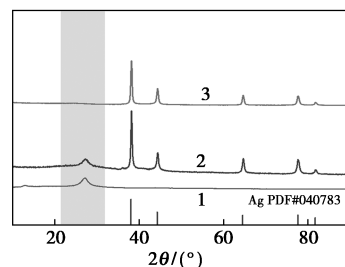
2 实验结果与分析

2.1 催化剂表征结果

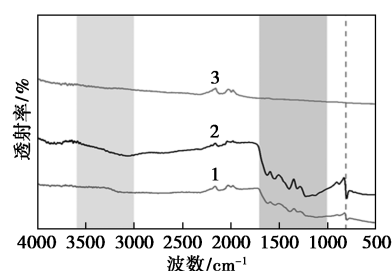
$\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 、 Ag/C 和 C_3N_4 的 XRD 和 FT-IR 谱图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,通过与 Ag 的面心立方结构(FCC)标准卡片对比可知,在 2θ 为 38.1° 、 44.3° 、 64.4° 、 77.5° 、 81.5° 处的衍射峰分别对应 Ag 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面, $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 和 Ag/C 中都显示有 Ag 衍射峰的存在。与标准卡片中 Ag 的(111)峰与(200)峰的相对强度对比可以发现,合成的 2 种碳载 Ag 都具有更高的(111)/(200)强度比,为 $100/40$,意味着 Ag/C 和 $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 中会呈现更多的(111)晶面。 $2\theta = 27.6^\circ$ 处的附加衍射峰是 C_3N_4 的特征峰,在载体 C_3N_4 和 $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 中都可以观察到该衍射峰的存在,而在 Ag/C 中则没有观察到。结果表明通过硼氢化钠液相还原的方法成功合成了 $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 和 Ag/C 。

从图 2(b)可知, $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 和 C_3N_4 中显示出

$3\ 000 \sim 3\ 600 \text{ cm}^{-1}$ 的胺基宽峰,在 $1\ 000 \sim 1\ 700 \text{ cm}^{-1}$ 和 810 cm^{-1} 处的特征峰归属于芳香族碳氮杂环单元的拉伸特征峰和三嗪类单元的特征峰^[27]。



(a) XRD 图

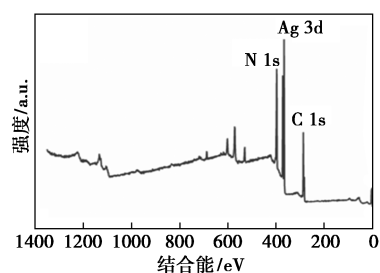


(b) FT-IR 图

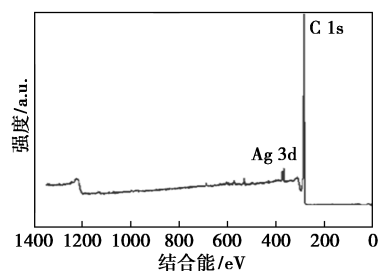
1— C_3N_4 ; 2— $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$; 3— Ag/C

图 2 $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 、 Ag/C 和 C_3N_4 的 XRD 和 FT-IR 谱图

$\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 和 Ag/C 催化剂的 XPS 谱图如图 3 所示。由图 3 可知, $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 含有 Ag、C、N 三种元素, Ag/C 含有 Ag 和 C 两种元素。说明通过对三聚氰胺进行煅烧可以得到含氮掺杂碳的载体材料。



(a) $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$

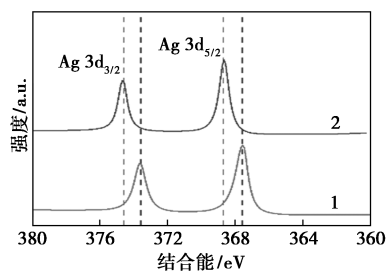


(b) Ag/C

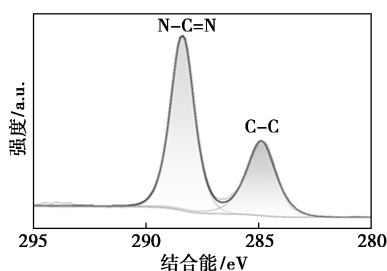
图 3 $\text{Ag}/\text{C}_3\text{N}_4$ 和 Ag/C 催化剂的 XPS 谱图

对 Ag、C 和 N 元素分别进行拟合分峰处理,结

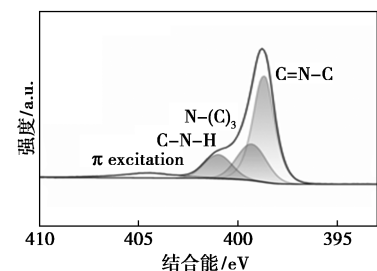
果如图4所示。从图4(a)中可以看出,Ag/C中Ag 3d_{3/2}和Ag 3d_{5/2}分别位于374.6 eV和386.6 eV,而Ag/C₃N₄中则分别位于373.6 eV和367.6 eV。与Ag/C相比较,Ag/C₃N₄中Ag 3d_{3/2}和Ag 3d_{5/2}的峰向更低结合能的方向偏移,这是由于Ag/C₃N₄中的Ag受到C₃N₄的供电子作用影响导致表面富含电子。



1—Ag/C₃N₄; 2—Ag/C
(a) Ag/C₃N₄和Ag/C的Ag 3d



(b) Ag/C₃N₄的C 1s



(c) Ag/C₃N₄的N 1s

图4 Ag/C₃N₄的XPS分峰拟合结果

从图4(b)、图4(c)中可以看出,Ag/C₃N₄的C 1s结合能为288.4 eV的峰对应于N—C=N,结合能284.8 eV的峰则对应于C—C。Ag/C₃N₄的N 1s光谱中398.6、399.3、400.9 eV和404.5 eV分别对应于C=N—C、N—(C)₃、C—N—H和激发态π结构^[23],证实了C₃N₄的存在。为了更好地观察催化剂的形貌结构和微观特征,利用扫描电子显微镜(SEM)对Ag/C₃N₄和Ag/C进行测试,结果如图5所示。从图5中可以看出,C₃N₄为尺寸较大的片状材料,Ag/C₃N₄中的Ag均匀分散在C₃N₄上。而Ag/C中的Ag随机在碳纳米颗粒中,尺寸不一。

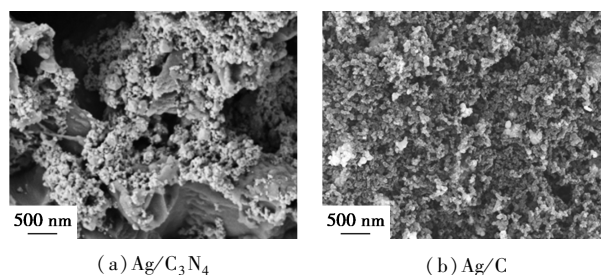


图5 Ag/C₃N₄和Ag/C的SEM图

Ag/C₃N₄的SEM-EDS-mapping图如图6所示。由图6可知,Ag/C₃N₄由Ag、C、N三种元素组成,C和N分布情况基本一致,验证了C₃N₄材料的形成,而Ag与C和N在分布上大体重合,同时部分区域有聚集成团簇的现象。通过EDS能谱数据分析可知,Ag、C、N三种元素在Ag/C₃N₄表面占有的质量分数分别为31.9%、22.5%和36.3%。

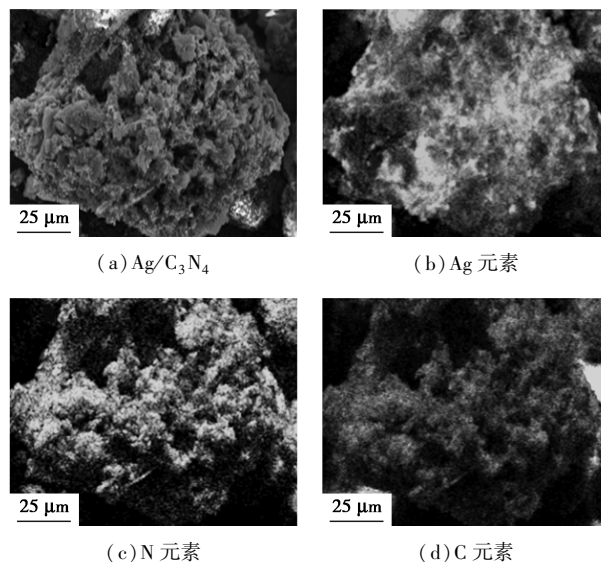


图6 Ag/C₃N₄的SEM-EDS-mapping图

通过透射电子显微镜(TEM)对所制备的Ag、Ag/C和Ag/C₃N₄纳米颗粒进行尺寸和形貌表征,结果如图7所示。从图7(a)中可以看出,通过硼氢化钠还原法制备的Ag纳米颗粒为球形结构,颗粒尺寸大约在50~100 nm,并且出现团聚的现象。从图7(b)和图7(c)中可以看出,Ag/C和Ag/C₃N₄都是通过将硝酸银前驱体和载体混合均匀后再用硼氢化钠还原使银纳米颗粒在载体上生长形成金属负载的结构。相较于Ag/C,Ag/C₃N₄中的Ag纳米颗粒尺寸更小,为30 nm左右,而且分散更加均匀,有利于提高催化剂比表面积和反应稳定性。而Ag/C中Ag纳米颗粒在碳粉上分布不均匀且发生了团聚现象。

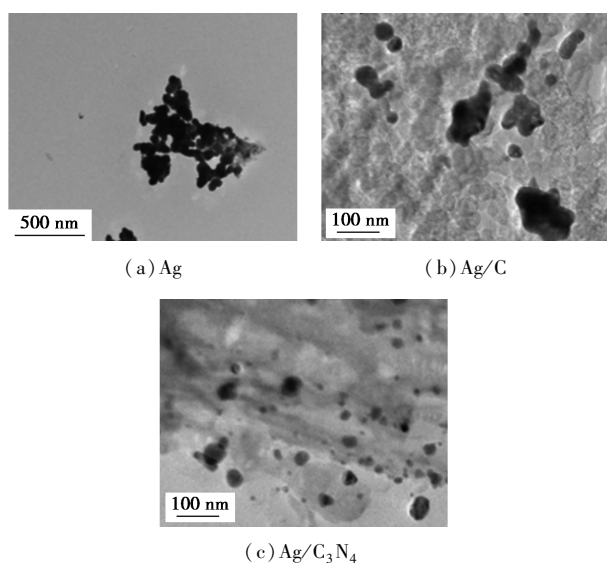


图 7 Ag、Ag/C 和 Ag/C₃N₄ 的 TEM 图

Ag/C 和 Ag/C₃N₄ 的 HRTEM 表征图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,Ag/C 和 Ag/C₃N₄ 中 Ag 的晶格间距均为 2.36 Å,对应于面心立方结构中的 Ag (111) 晶面,这也与 XRD 中 (111) 晶面较强的信号强度相吻合。

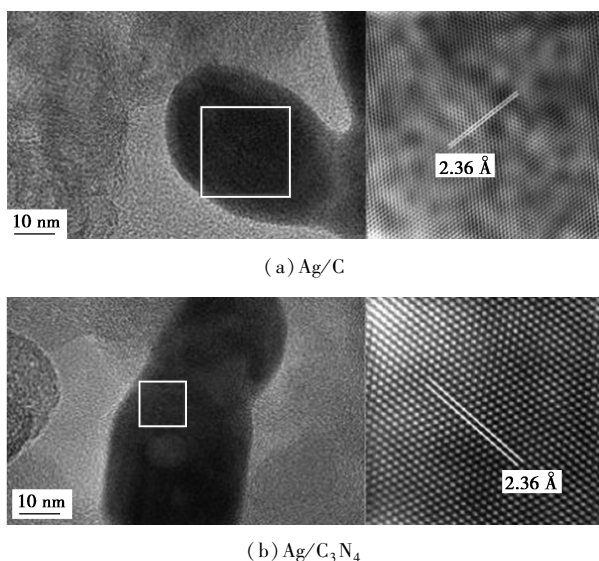


图 8 Ag/C 和 Ag/C₃N₄ 的 HRTEM 图

2.2 电催化还原二氧化碳性能测试

将喷涂 Ag、Ag/C₃N₄ 和 Ag/C 催化剂的碳纸分别作为工作电极、铂片为对电极、Ag/AgCl 电极为参比电极,在三腔室流动电解池进行二氧化碳电催化还原测试,结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,扫描速度为 50 mV/s,当电位为 -0.976 V vs. RHE 时,Ag、Ag/C₃N₄ 和 Ag/C 的电流密度分别为 194、222 mA/cm² 和 185 mA/cm²。其中,Ag/C₃N₄ 的电流密度最大,表明其反应速率最大,即通过引入

C₃N₄ 为载体有效提高了催化剂的比表面积,反应活性得到提高。从图 9(b)中可以看出,Ag/C₃N₄ 催化活性高、反应速率快。

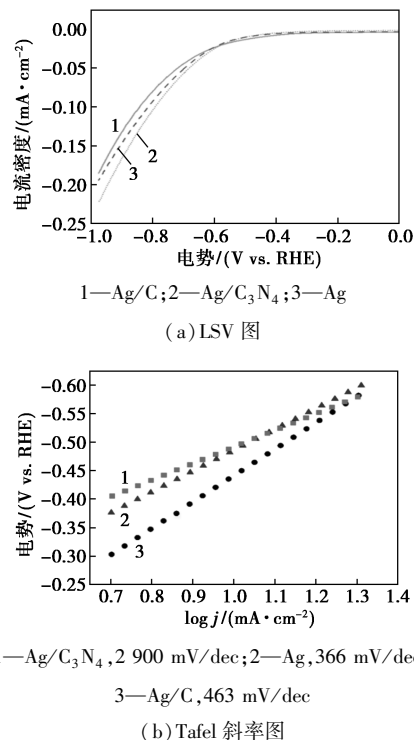


图 9 Ag、Ag/C₃N₄ 和 Ag/C 电化学测试结果

Ag、Ag/C₃N₄ 和 Ag/C 催化剂还原产物的法拉第效率随时间变化图如图 10 所示。从图 10 中可以看出,2 种催化剂还原后的主要气体产物为一氧化碳和氢气。电位为 -0.8 V vs. RHE 时,二氧化碳电

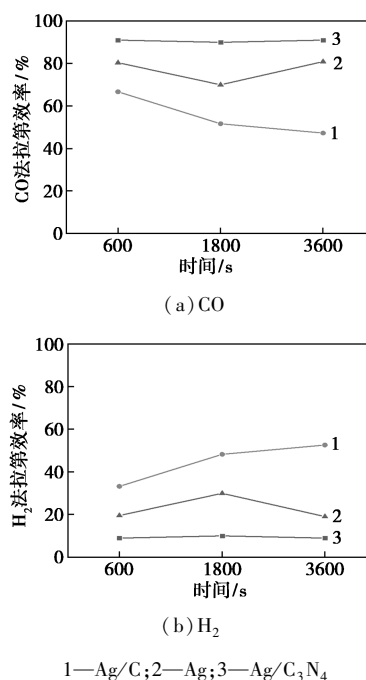


图 10 Ag、Ag/C₃N₄ 和 Ag/C 产物的法拉第效率

化学测试稳定 600 s 后测试得到 Ag、Ag/C₃N₄ 和 Ag/C 催化剂还原产物中一氧化碳的选择性分别为 80.4%、91.0% 和 66.7%。

实验表明,Ag/C₃N₄ 的氢气的法拉第效率远低于 Ag/C,这是由于 Ag/C₃N₄ 相较于 Ag/C 接触角更大,疏水性更强,有利于抑制竞争反应即析氢反应的发生,如图 11 所示。

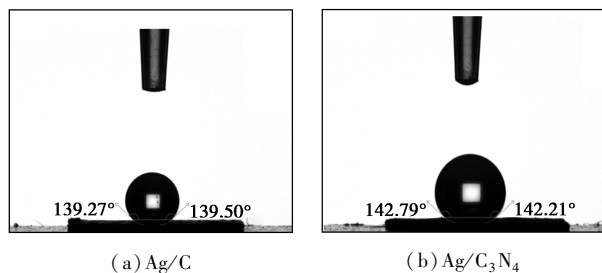
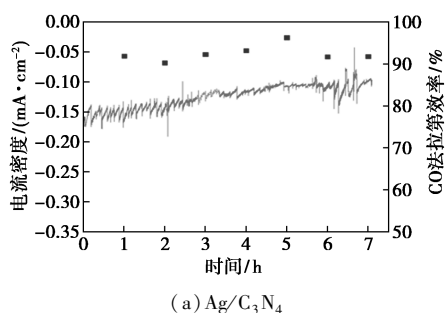
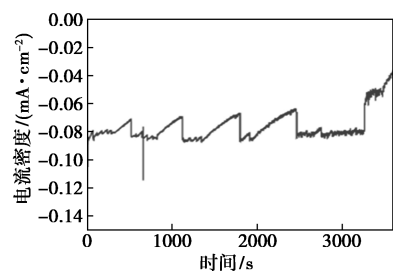


图 11 Ag/C 和 Ag/C₃N₄ 的接触角测试结果

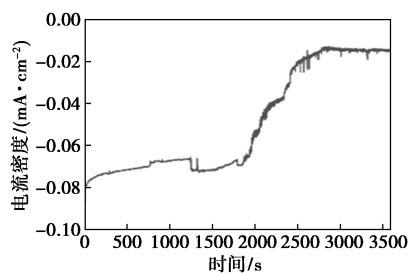
电流密度随时间的变化能够体现反应过程中的稳定性,3 种催化剂稳定性测试结果如图 12 所示。由图 12 可知,在电位为 -0.8 V vs.RHE 的稳定性测试中,Ag/C₃N₄ 在 7 h 的测试过程中,电流密度稳定



(a) Ag/C₃N₄



(b) Ag/C



(c) Ag

图 12 3 种催化剂稳定性测试结果

在 100 mA/cm² 以上,法拉第效率维持在 90% 以上,表现出优异的稳定性。而 Ag/C 在反应 2 000 s 后,电流密度迅速衰减,这是由于 Ag/C 中碳材料疏水性差,在测试过程中发生一定程度的水淹现象,H₂O 分子大量进入气体扩散电极孔道中,严重抑制 CO₂ 气体的传质过程,促使析氢反应的发生,最后气体扩散电极完全被水浸没,电解液直接与 CO₂ 气体接触发生更为严重的盐析现象。

3 结论

通过硼氢化钠液相还原的方法制备了 Ag/C₃N₄、Ag/C 和 Ag 三种催化剂,并用于二氧化碳电化学还原制备一氧化碳。

(1) 通过比较 3 种催化剂 TEM 图中的尺寸形貌可知,Ag/C₃N₄ 中 Ag 均匀分布在 C₃N₄ 上,颗粒尺寸小、比表面积大。相较于 Ag/C,Ag/C₃N₄ 的疏水性更强,有利于抑制析氢反应,提高一氧化碳选择性。

(2) 结合表征和电化学测试可知,Ag/C₃N₄ 中 Ag 和 C₃N₄ 之间的相互作用有效提高了催化剂反应活性,增大反应速率。

(3) Ag/C₃N₄ 还表现出高稳定性,在电位为 -0.8 V vs.RHE 下,电流在 7 h 内稳定在 100 mA/cm² 以上,一氧化碳法拉第效率保持在 90% 以上。

参考文献

- [1] Cheng H, Wu X, Li X, *et al.* Construction of atomically dispersed Cu-N₄ sites via engineered coordination environment for high-efficient CO₂ electroreduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, (407): 126842.
- [2] Feng J, Zheng L, Jiang C, *et al.* Constructing single Cu-N₃ sites for CO₂ electrochemical reduction over a wide potential range [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(15): 5461-5466.
- [3] Wang Y R, Liu M, Gao G K, *et al.* Implanting numerous hydrogen-bonding networks in a Cu-porphyrin-based nanosheet to boost CH₄ selectivity in neutral-media CO₂ electroreduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(40): 21952-21958.
- [4] Chen X, Chen J, Alghoraibi N M, *et al.* Electrochemical CO₂-to-ethylene conversion on polyamine-incorporated Cu electrodes [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 4(1): 20-27.
- [5] Ma W, Xie S, Liu T, *et al.* Electrocatalytic reduction of CO₂ to ethylene and ethanol through hydrogen-assisted C-C coupling over fluorine-modified copper [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3(6): 478-487.
- [6] Zhang B, Zhang J, Hua M, *et al.* Highly electrocatalytic ethylene production from CO₂ on nanodeficient Cu nanosheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(31): 13606-13613.
- [7] Zhang X Y, Li W J, Wu X F, *et al.* Selective methane electrosynthesis enabled by a hydrophobic carbon coated copper

- core-shell architecture[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(1): 234–243.
- [8] Daiyan R, Chen R, Kumar P, *et al.* Tunable syngas production through CO₂ electroreduction on cobalt-carbon composite electrocatalyst[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(8): 9307–9315.
- [9] Delafontaine L, Asset T, Atanassov P. Metal-nitrogen-carbon electrocatalysts for CO₂ reduction towards syngas generation[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13(7): 1688–1698.
- [10] Guo Z, Zhang Q, Shen F, *et al.* Boosting electron transport over controllable N ligand doping for electrochemical conversion of CO₂ to syngas[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 388: 138647.
- [11] Zhang Z, Wen G, Luo D, *et al.* “Two Ships in a Bottle” design for Zn-Ag-O catalyst enabling selective and long-lasting CO₂ electroreduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, 143(18): 6855–6864.
- [12] He Q, Liu D, Lee J H, *et al.* Electrochemical conversion of CO₂ to syngas with controllable CO/H₂ ratios over Co and Ni single-atom catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(8): 3033–3037.
- [13] Liu Y, Tian D, Biswas A N, *et al.* Transition metal nitrides as promising catalyst supports for tuning CO/H₂ syngas production from electrochemical CO₂ reduction [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(28): 11345–11348.
- [14] Lv K, Teng C, Shi M, *et al.* Hydrophobic and electronic properties of the E-MoS₂ nanosheets induced by FAS for the CO₂ electroreduction to syngas with a wide range of CO/H₂ ratios[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(49): 1802339.
- [15] Gao J, Wang H, Feng K, *et al.* Cu atomic clusters on N-doped porous carbon with tunable oxidation state for the highly-selective electroreduction of CO₂ [J]. *Materials Advances*, 2020, 1(7): 2286–2292.
- [16] Hong J, Park K T, Kim Y E, *et al.* Ag/C composite catalysts derived from spray pyrolysis for efficient electrochemical CO₂ reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133384.
- [17] Lim C, Lee W H, Won J H, *et al.* Enhancement of catalytic activity and selectivity for the gaseous electroreduction of CO₂ to CO: Guidelines for the selection of carbon supports[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 5(12): 2100216.
- [18] Marepally B C, Ampelli C, Genovese C, *et al.* Role of small Cu nanoparticles in the behaviour of nanocarbon-based electrodes for the electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 534–542.
- [19] Shi J, Zhang L, Sun N, *et al.* Facile and rapid preparation of Ag@ZIF-8 for carboxylation of terminal alkynes with CO₂ in mild conditions [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(32): 28858–28867.
- [20] Sun J, Xu J, Jiang H, *et al.* Roles of oxygen functional groups in carbon nanotubes-supported Ag catalysts for electrochemical conversion of CO₂ to CO [J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(8): 1869–1876.
- [21] 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.
- [22] Han J, Deng X, Chen K, *et al.* Electrochemical conversion of CO₂ into tunable syngas on a B, P, N tri-doped carbon [J]. *Renewable Energy*, 2021, 177: 636–642.
- [23] Zhang L, Mao F, Zheng L R, *et al.* Tuning metal catalyst with metal-C₃N₄ interaction for efficient CO₂ electroreduction[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(12): 11035–11041.
- [24] Zhang H, Ouyang T, Li J, *et al.* Dual 2D CuSe/g-C₃N₄ heterostructure for boosting electrocatalytic reduction of CO₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 390: 138766.
- [25] Zhang S, Mo Z, Wang J, *et al.* Ultra-stable oxygen species in Ag nanoparticles anchored on g-C₃N₄ for enhanced electrochemical reduction of CO₂ [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 390: 138831.
- [26] Wen J, Xie J, Chen X, *et al.* A review on g-C₃N₄-based photocatalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 391: 72–123.
- [27] Liang Q, Li Z, Yu X, *et al.* Macroscopic 3D porous graphitic carbon nitride monolith for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Adv Mater*, 2015, 27(31): 4634–4639. ■
-
- (上接第 159 页)
- [16] Zhang C, Wang F. Catalytic lignin depolymerization to aromatic chemicals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(2): 470–484.
- [17] Liu W, Chen W, Hou Q, *et al.* Effects of combined pretreatment of dilute acid pre-extraction and chemical-assisted mechanical refining on enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(19): 10207–10214.
- [18] Deng W, Feng Y, Fu J, *et al.* Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(1): 10–114.
- [19] Zhou Z, Liu D, Zhao X. Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 146: 111169.
- [20] Li M, Wilkins M. Lignin bioconversion into valuable products: Fractionation, depolymerization, aromatic compound conversion, and bio-product formation[J]. *Systems Microbiology and Biomanufacturing*, 2021, 1: 166–185.
- [21] Álvarez C, González A, Negro M J, *et al.* Optimized use of hemicellulose within a biorefinery for processing high value-added xylooligosaccharides[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 99: 41–48.
- [22] 王雪, 徐期勇, 张超. 木质纤维素类生物质水热炭化机理及水热炭应用进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(5): 2536–2545.
- [23] Beig B, Riaz M, Naqvi S R, *et al.* Current challenges and innovative developments in pretreatment of lignocellulosic residues for biofuel production: A review[J]. *Fuel*, 2021, 287: 119670.
- [24] Reis C E R, Junior N L, Bento H B S, *et al.* Process strategies to reduce cellulase enzyme loading for renewable sugar production in biorefineries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138690.
- [25] Zhu X R, Li H, Xu J L, *et al.* Prediction of cooling effect of constant temperature community bin based on BP neural network[J]. *International Journal of Biometeorology*, 2023, 67(4): 587–596. ■