

高效 Li-CO₂ 电池用富缺陷 Co-N-C 纳米片电极的制备

雷普英^{1,3}, 李雪莲^{1,2,3*}, 王璇^{1,3}, 郭文奇^{1,3}, 侯凯^{1,2}, 齐凯^{1,3}, 高丽丽^{1,3}

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024;

2. 山西中科华能科技有限公司, 山西太原 030032;

3. 大气复合污染识别与控制山西省重点实验室, 山西太原 030024)

摘要:采用原位生长-模板保护-裂解组装策略,对双金属类沸石咪唑骨架材料(ZIFs)前驱体进行结构调控,成功制备Co-N_x-N-C活性位点及缺陷共存的二维钴-氮-碳纳米片(Co-N-C NFs)催化剂。Co-N-C NFs耦合了内在的Co-N-C的电子结构和外在的富缺陷的二维片层结构,为锂-二氧化碳电池(LCB)提供了有利的气-液-固三相反应界面;纳米薄片彼此交互,构建出有利于CO₂吸脱附、锂离子和电子迁移运输路径以及便于产物寄宿的空间结构。基于Co-N-C NFs催化剂正极构筑LCB电池,电池表现出优异的电化学性能,放电容量达到2 880 μAh/cm²,在100 μA/cm²的大电流密度下,放-充电平台维持在2.60 V和4.40 V,且能稳定工作超1 480 h。

关键词:锂-二氧化碳电池;Co-N-C催化剂;富缺陷;金属-有机骨架材料;双模板

中图分类号:TQ138

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0116-07

DOI:10.16606/j.cnki.iissn0253-4320.2024.S2.022

Preparation of Co-N-C nanosheet cathode with rich defects for efficient Li-CO₂ battery

LEI Pu-ying^{1,3}, LI Xue-lian^{1,2,3*}, WANG Xuan^{1,3}, GUO Wen-qi^{1,3},
HOU Kai^{1,2}, QI Kai^{1,3}, GAO Li-li^{1,3}

(1.College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2.Zhongke Huaneng Technology Co., Ltd., Taiyuan 030032, China;

3.Shanxi Provincial Key Laboratory for Identification and Control of Compound Air Pollution, Taiyuan 030024, China)

Abstract:Taking in-situ growth-template protection-cracking assembly strategy, the precursor of bimetallic zeolite imidazole framework materials (ZIFs) is regulated on its structure to prepare a two-dimensional cobalt nitrogen carbon nanosheet (Co-N-C NFs) catalyst with coexisting of Co-N_x and N-C active sites as well as defects. Co-N-C NFs couple the intrinsic electronic structure of Co-N-C with the extrinsic defect rich two-dimensional layered structure, providing a favorable gas-liquid-solid three-phase reaction interface for lithium carbon dioxide batteries (LCB). Nanosheets interact with each other to construct a spatial structure that facilitates the adsorption and desorption of CO₂, the migration transport pathways for lithium ion and electron, and product hosting. LCB battery constructed on the base of Co-N-C NFs catalyst cathode exhibits excellent electrochemical performance with a discharge capacity of 2 880 μAh/cm². At a high current density of 100 μA/cm², the discharge-charge platform maintains 2.60 V and 4.40 V, and can operate stably for over 1 480 hours.

Key words:Li-CO₂ battery; Co-N-C catalyst; rich defects; MOF material; double template

煤炭、石油等化石燃料的过度消耗造成二氧化碳(CO₂)过量排放,加剧全球能源危机和温室效应^[1-3]。发展可再生清洁能源及CO₂减排和资源化利用技术成为一种必然趋势。锂-二氧化碳电池(LCB)以将CO₂化学能转化为电能并加以存储利

用的技术理念和超高的能量密度(1 876 Wh/kg),成为“后锂离子电池时代”的研究热点^[4-5],有望加速我国能源绿色低碳转型,助力实现“碳达峰碳中和”的双碳目标。

锂-二氧化碳电池打破了传统锂离子电池能量

收稿日期:2024-04-12;修回日期:2024-09-11

基金项目:国家自然科学基金(52103307);中国博士后面上项目(2023M742575);山西省基础研究计划项目(20210302124015)

作者简介:雷普英(1999-),女,硕士生,研究方向为CO₂的电化学还原与利用,leipuying1169@link.tyut.edu.cn;李雪莲(1990-),女,博士,助理研究员,研究方向为储能材料与器件(金属-气氛电池、金属离子电池、超级电容器)和CO₂电催化还原与氧化,通讯联系人,lixuelian@tyut.edu.cn。

密度(387Wh/kg)的限制,满足越来越多电子设备对高能量的需求,反应涉及 CO₂ 电化学还原(CRR)和氧化反应(CER)原理,已实现一次电池向二次电池的迈进,但其广泛应用仍存在放电产物带隙宽、导电性差、反应动力学缓慢、过电位高、电解液易分解以及电池极化严重、容量低、循环性差等瓶颈问题^[6]。CRR-CER 发生在催化剂电极的气-固-液三相界面,作为核心部件,研发高活性催化剂是加速反应过程中 CO₂、Li⁺和中间产物的吸附,加快反应速率,改善电池性能的关键。目前催化剂常采用碳基和过渡金属材料。但是碳基材料自身催化能力有限^[7],反应过程涉及 4 电子转移,产物以晶态 Li₂CO₃ 和无定型 C 为主^[8],需输入高电位克服更多的能垒以实现产物的可逆分解,易引发电解液分解。过渡金属基催化剂凭借独特的电子轨道,能级中存在未成对电子,可与吸附的 CO₂ 和 Li₂C₂O₄ 的 s/p 电子配对,提供丰富的吸附-反应活性中心,进而降低充电电位,提高电池充-放电过程的可逆性^[9-10]。然而,过渡金属易因材料团聚/产物堆积而失去活性,电池的充电电位未显著降低,或维持低过电位运行时间短。

金属有机框架材料(MOF)是一类由金属离子与有机配体通过自组装形成的具有周期性网络结构的晶体多孔材料,具有有序规整孔道、可调孔径、超高孔隙率以及高比表面积的优点^[11-12]。且极易掺杂杂原子、构建缺陷或更换配体的有机端,引发周围电子密度的重构,提高导电性,增强协同效应,以加快电子转移和质子耦合,实现更快的动力学反应和降低电池过电位,成为气体电池的潜在催化剂材料^[13]。目前 MOF 的电导率低,不适合直接作为电极应用于气体电池,需添加一定的导电剂如科琴黑、CNT^[14];而 MOF 衍生物多为三维框架结构,存在部分金属聚集现象,框架内部空间难以有效利用,金属位点难以发挥作用^[15];少数 MOF 衍生物呈二维结构,但是片层较厚,长径比小,或者金属聚集严重,位点暴露不充分^[16-17]。

本论文基于 MOF 规则有序结构,引入 Co、Zn 双金属,调控前驱体颗粒大小及内部结构,降低 Co 相对浓度且 Zn 易挥发,创造出更多缺陷,耦合氮-碳高导电性骨架与金属-氮高活性催化位点,并将位点限域在二维纳米薄片上,避免颗粒和团簇的出现,构筑一种高效电催化 CRR-CER 的二维 Co-N-C NFs 催化剂。受益于 Co-N-C NFs 彼此交互的结构、大比表面积、丰富的催化位点,构建出有利于 CO₂ 吸脱附、锂离子及电子迁移运输路径,以及便于

产物寄宿的空间结构,LCB 表现出较优异的电化学性能,放电容量达到 2 880 μAh/cm²,在 100 μA/cm² 的大电流密度下,放-充电平台维持在 2.60 V 和 4.40 V,且能稳定工作超 1 480 h。

1 实验材料及方法

1.1 材料

六水合硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]、六水合硝酸钴[Co(NO₃)₂·6H₂O]、无水甲醇、氢氧化钠,国药集团化学试剂有限公司生产;2-甲基咪唑,上海麦克林生化科技有限公司生产;原硅酸四乙酯,北京伊诺凯科技有限公司生产;十六烷基三甲基溴化铵,百灵威科技有限公司生产;碳纸,东莞碳复合材料有限公司生产;锂片,贝克(深圳)能源科技有限公司生产。所有试剂均为分析纯试剂,实验所使用的水均为去离子水。

1.2 方法

1.2.1 Zn_xCo_{1-x}-BZIFs 前驱体的制备

称取一定质量的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O、2.32 g 2-甲基咪唑(2-MIM),分别溶于 100 mL 的无水甲醇中,超声分散。将 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 混合溶液逐滴加入 2-MIM/甲醇溶液中,溶液逐渐变成紫色,室温下搅拌 3 h 并离心分离,产物经无水甲醇洗涤 3 次,在 80℃ 下真空干燥 12 h,得到紫色的 ZIFs 前驱体。

1.2.2 Zn_xCo_{1-x}-BZIFs@Si 中间体的制备

称取 0.3 g ZIFs 溶于 150 mL 去离子水,并依次加入 0.056 7 g NaOH 和 0.15 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),持续搅拌。将含 0.6 mL 原硅酸四乙酯的 6 mL 甲醇溶液混合均匀并滴入上述溶液。室温下均匀搅拌 30 min,静置 2 h,离心去除上清液,用去离子水洗涤 3 次,在 80℃ 下真空干燥 12 h,得到硅包覆的 Zn_xCo_{1-x}-BZIFs(即 Zn_xCo_{1-x}-BZIFs@SiO₂)。

1.2.3 Co-N-C 催化剂的制备

将 Zn_xCo_{1-x}-BZIFs@Si 置于瓷舟并移入管式炉,在还原性气氛(H₂/Ar, 10 at%)下,以 5℃/min 的升温速率升至 350℃ 恒温 2 h,再以 2℃/min 的升温速率升至 900℃,恒温碳化 2 h,裂解结束后降至室温,即可得到 Co-N-C@Si。Co-N-C@Si 材料经过 NaOH 溶液刻蚀(3M, 50℃, 12 h),去离子水洗涤至中性,干燥 12 h 得到 Co-N-C 纳米薄片,记为 Co-N-C NFs。

双模板法制备 Co-N-C 纳米片的实验流程如

图 1 所示。

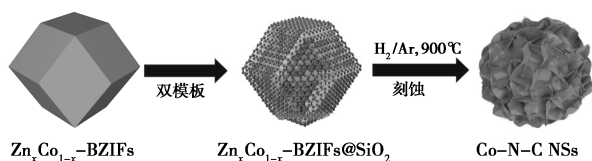


图 1 双模板法制备 Co-N-C 纳米片的流程

1.3 材料表征

采用 N_2 物理吸附-脱附对材料的孔径结构进行表征,分析其比表面积、孔容大小和孔径分布。测试前样品于 Ar 气 120°C 下脱气 10 h 以去除残余的溶剂。样品的微孔孔径分布通过 t-plot 方法分析,介孔分布采用 BJH 方法分析,比表面积通过 BET 方程计算。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 分析材料形貌演变规律,采用 X 射线衍射仪 (XRD) (扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 2θ 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$) 表征材料结构。本文采用 Libra 200FE 型透射电镜 (TEM) 分析物质的微观结构和形貌。

1.4 电池的组装和电化学测试

同传统封闭的锂离子电池体系相比,气体电池是在半开放的环境中工作,故 LCB 采用带孔的型号为 CR 2032 纽扣电池正极壳。称 2mg 的 Co-N-C NFs 催化剂材料喷涂到碳纸 (直径 12 mm) 上,分别充当催化剂正极和气体扩散层,以玻璃纤维 (GF/D1823—025) 作隔膜,电解液由 1 M 的双三氟甲磺酰亚胺锂/四乙二醇二甲醚构成,每个电池的电解液用量为 $80 \mu\text{L}$ 。负极锂片的规格为 $16 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 。在氩气氛围的手套箱中 (水、氧含量均低于 1 ppm) 组装 CR2032 型扣式电池。组装好的电池静置一晚后,转移至气体电池测试箱,箱内通入高纯 CO_2 并保持气压为 1 atm,静置 10 h 后进行电化学测试。

蓝电测试系统对电池进行恒电流充放电测试,全充放测试:电压范围为 2.0~4.5 V,电流密度为 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;倍率测试:截止容量 $100 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$,电流密度从 10、20、40、60、80 增长到 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,每个电流密度下运行 5 圈。循环测试:截止容量 $200 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$,电压范围为 2.0~4.5 V,电流密度为 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,电池运行一圈为 20 h。

2 结果与讨论

2.1 ZIFs 前驱体的表征分析

晶体 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -BZIFs 在不同物质组成下的 SEM 演变过程见图 2。

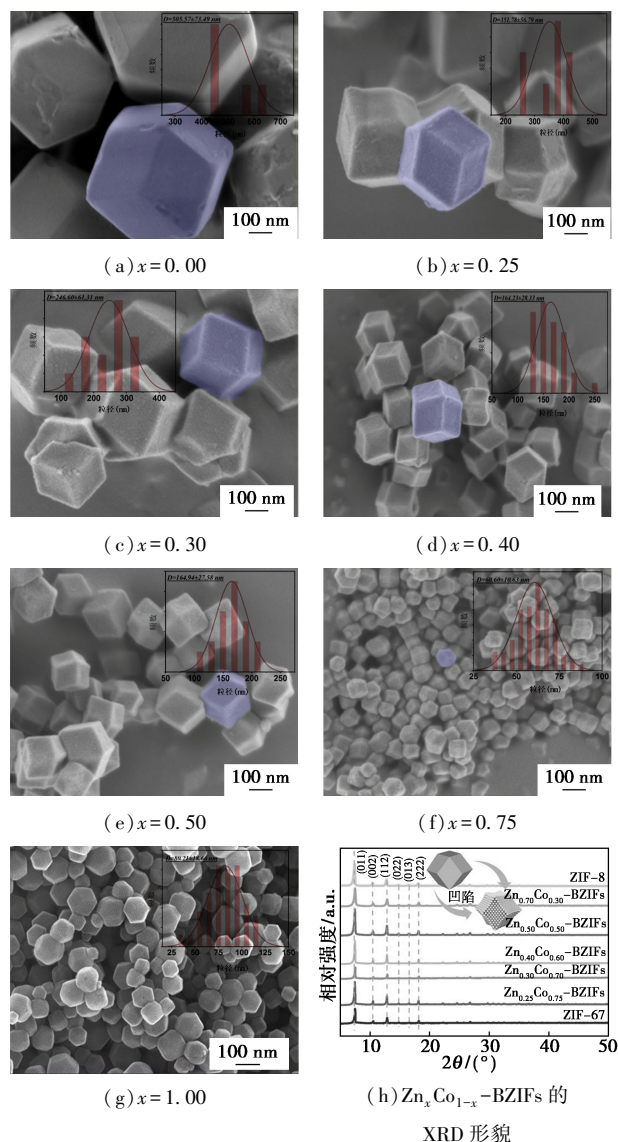


图 2 晶体 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -BZIFs 在不同物质组成下的 SEM 演变过程

由于 ZIF-8 与 ZIF-67 均采用 2-MIM 为有机配体,具有相同的拓扑结构和非常接近的晶胞参数^[18-19],同为菱形十二面体构型,且都为 M-N₄ 配位环境,两者的路易斯酸位点来源于金属物种 (前者来源于 Zn,后者为 Co),碱性部分来源于咪唑配位氮原子^[20],都对催化性能起关键作用。因此,同时原位引进 Zn、Co,和咪唑竞争配位^[21-22],通过调控 Zn^{2+} 与 Co^{2+} 的摩尔比,构建出粒径合适、内部拓扑结构丰富、孔隙率高的 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -BZIFs 前驱体。结果发现,Zn 比例升高并未改变 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -BZIFs 晶体结构,均在 7.57° 、 10.57° 、 12.96° 、 14.90° 、 16.69° 和 18.26° 出现显著的特征衍射峰,分别对应于 ZIF-67 的 (011)、(002)、(112)、(022)、(013) 和 (222) 的晶面^[23]。但是晶粒逐渐变小,晶面开始向内部凹陷皱

缩,边缘模糊,Zn占比高的Zn_{0.75}Co_{0.25}@BZIFs和Zn-ZIFs[图2(f)和图2(g)]边缘高度模糊,颗粒聚集明显。推测是由于Zn-N₄配位与Co-N₄配位的键长、腔体尺寸差异导致的。当 $x \geq 0.50$ 时,随着 x 增长(即Zn含量增加),晶粒尺寸缩小的趋势减缓。Zn_{0.50}Co_{0.50}-BZIFs的表面凹陷严重,在后续高温煅烧过程中Zn²⁺被还原蒸发逃逸,留下空位,空闲出的N与Co重新配位,制造出更多的空位/缺陷,利于催化反应,但结构的缺陷也极易引发ZIF框架凹陷甚至坍塌,进而造成位点堆叠不利于催化反应。Zn_{0.30}Co_{0.70}-BZIFs和Zn_{0.40}Co_{0.60}-BZIFs表面结构规整、晶面均匀、边缘清晰,晶粒大小分别为264、164 nm。

为了进一步判断尺寸相近的Zn_{0.30}Co_{0.70}-BZIFs和Zn_{0.40}Co_{0.60}-BZIFs微介孔的数量和比表面积的大小,进行BET测试。分析Zn_xCo_{1-x}-BZIFs($x=0.30, 0.40$)的N₂吸附-脱附等温曲线(见图3),发现2种材料的吸-脱附曲线属于IUPAC分类中的I型等温线^[24],对N₂的吸附主要发生在低压区。Zn_{0.40}Co_{0.60}-BZIFs对气体的吸附量约580 cm³/g,较Zn_{0.30}Co_{0.70}-BZIFs(430 cm³/g)吸附量更大,总孔体积0.84 cm³/g,孔隙率高,比表面积为1698.73 m²/g,微孔体积达0.74 cm³/g,孔隙和面积各方面都优于Zn_{0.30}Co_{0.70}-BZIFs(见表1)。

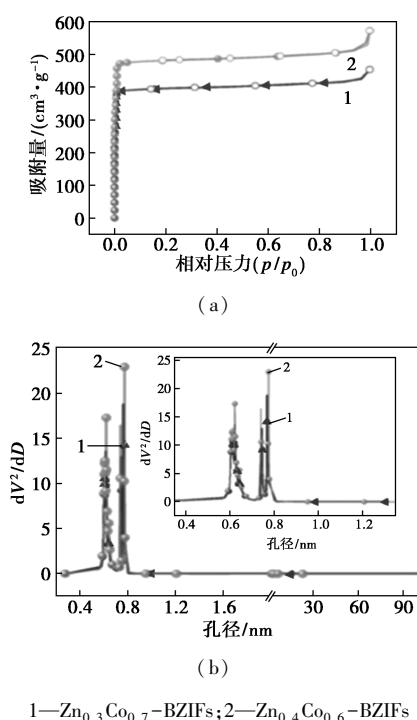


图3 Zn_xCo_{1-x}-BZIFs($x=0.30, 0.40$)的N₂吸附-脱附曲线图以及孔径分布图

表1 Zn_xCo_{1-x}-BZIFs($x=0.30, 0.40$)的多孔性能

ZIFs 种类	$S_{\text{比表面积}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{总孔}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{微孔}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Zn _{0.3} Co _{0.7} -BZIFs	1250.80	0.69	0.60
Zn _{0.4} Co _{0.6} -BZIFs	1698.73	0.84	0.74

由此可见,Zn_{0.4}Co_{0.6}-BZIFs晶体粒径小,且内部拓扑结构更加丰富,孔隙率更高,是适合改性的前驱体材料。

Zn₁Co_{1-x}-BZIFs“稀释”了Co在BZIFs中的浓度,使得Zn₁Co_{1-x}-BZIFs骨架中Co原子之间的距离变大^[25-26],在后续碳化过程可有效避免Co原子发生相互团聚;另外,Zn原子(熔点:420℃;沸点:907℃)会挥发留出更多的氮位点与Co发生配位,形成Co-N-C催化位点。

2.2 Zn_{0.40}Co_{0.60}-BZIFs制备Co-N-C NFs

Zn_{0.40}Co_{0.60}-BZIFs独特的框架结构具有较优异的气体吸附性能,但低电导率和有限的活性位点限制了其在电化学催化中的应用^[27-28]。此外,LCB工作原理是基于产物在电极表面的可逆沉积/分解,反应动力学相对缓慢,ZIFs多面体框架结构的内部难以被充分利用,因此,Zn_{0.40}Co_{0.60}-BZIFs不适用于直接作为LCB的电极材料。Co-N-C NFs的形貌结构见图4。

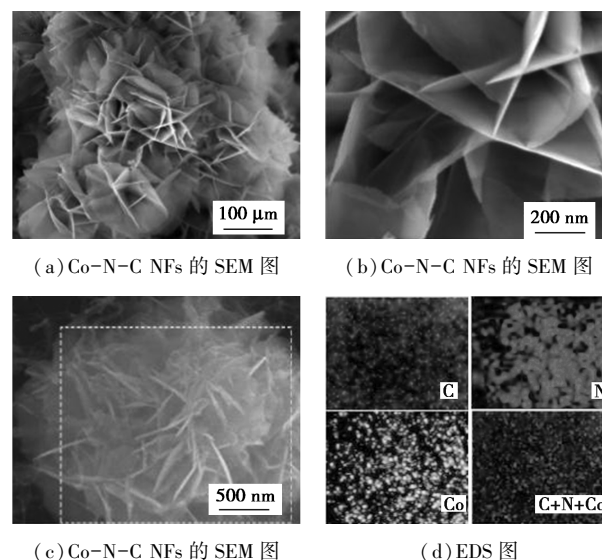


图4 Co-N-C NFs的形貌结构图

我们对其做进一步的煅烧处理,在900℃高温、还原性气氛下,Zn-N₄和Co-N₄发生不同的反应,金属离子会被生成的C原位还原为单质Zn和Co,Zn单质的沸点低^[29],此时BZIFs中的Zn原子在高温煅烧下蒸发逸出,造成缺陷空位,暴露更多活性位

点,打破原电荷平衡,便于电化学反应中 CO_2 及中间体、产物的吸脱附,Co 催化石墨化在其表面形成一层致密的石墨化层而被保护,因此 BZIFs 热处理后的产物仍含有 Co-N_4 。Zn 挥发造成的缺失易引发菱形十二面体的框架结构出现坍塌和表面皱缩等;在 SiO_2 硬模板的保护下,多面体面层没有出现凹陷皱缩,而是发生解体重组,构筑出独特的 Co-N-C 纳米薄片结构[记为 Co-N-C NFs,见图 4(a)],纳米薄片的片长约为 350~550 nm,厚度约为 3~5 nm[图 4(b)]。EDS[图 4(c)、图 4(d)]分析发现,Co-N-C NFs 中 C、N、Co 元素分布均匀。

作为对比,Co₁-BZIFs 经相同煅烧条件处理,没有了 Zn 离子的引入及后续的逃逸,产物呈颗粒状,记为 Co-N-C NPs(见图 5),且表面光滑,存在部分聚集,Co-N-C NPs 的反应界面受限,难以提供充足的产物寄存场所,离子输运通道受阻,不利于 LCB 反应的进行。

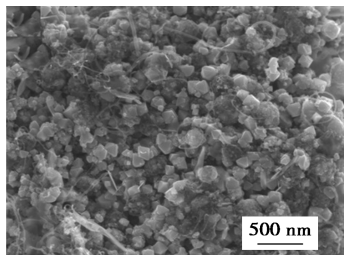


图 5 Co-N-C NPs 的 SEM

经 Zn 离子引入及调控,催化剂材料的 D 峰显著升高, I_D/I_G 由 1.02 增大到 1.13(见图 6),说明 Co-N-C NFs 的缺陷及无序度明显高于 Co-N-C NPs。通过进一步观察 TEM 和 HRTEM(见图 7),Co-N-C NFs 原子结构中晶格存在大量的空位和位错缺陷,这些缺陷会引发局部电荷的非对称分布,可作为活性位点,有利于 LCB 电池的电化学反应。

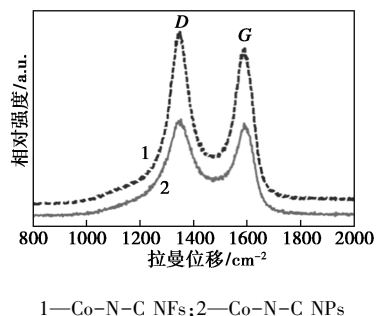


图 6 Co-N-C NFs 和 Co-N-C NPs 的拉曼图谱

通过原位生长-模板保护-裂解组装的策略,成功制备 Co-N_x-N-C 催化活性位点及缺陷共存的

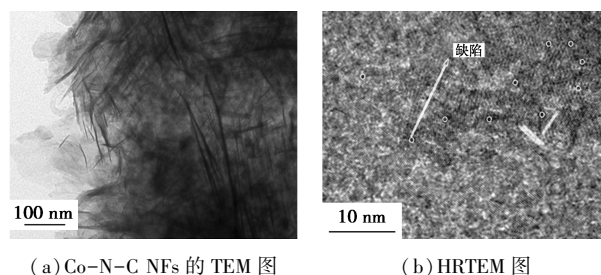
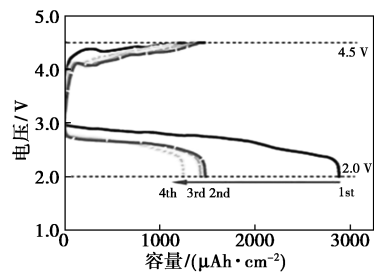


图 7 Co-N-C NFs 的 TEM 及 HRTEM 图

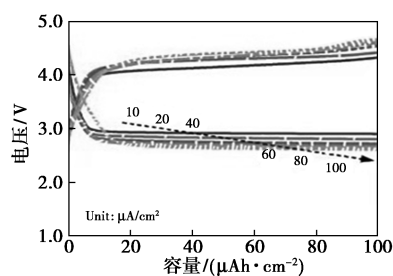
Co-N-C NFs 催化剂,耦合了内在的 Co-N-C 的电子结构和外在的富缺陷的二维片层结构,构建出有利于 CO_2 吸脱附、锂离子及电子迁移运输路径,以及便于产物寄宿的空间结构,为锂-二氧化碳电池(LCB)提供了有利的气-液-固三相反应界面。

2.3 基于 Co-N-C NFs 催化剂正极电池性能测试

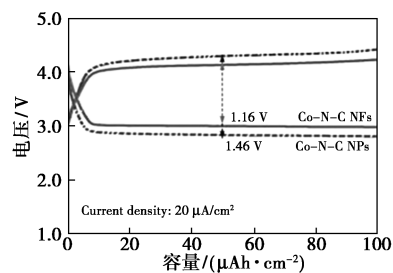
Co-N-C NFs 催化剂耦合了 Co-N-C 的电子结构和富缺陷的二维片层结构,片层之间交织互联,活性位点充分暴露,益于电子传输和放电产物的可逆沉积与分解,为 CO_2 的电化学还原与氧化提供了有利的气-液-固三相反应界面。基于 Co-N-C NFs 催化剂正极的 LCB 电池的电化学性能见图 8。



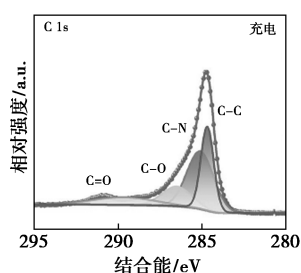
(a) 全充放电曲线



(b) 倍率曲线



(c) Co-N-C NFs 和 Co-N-C NPs 恒流充放电曲线



(e) C 1s 的 XPS 图

图 10 产物的 XRD 和 XPS 图

得益于 Co-N-C NFs 相互交织的二维纳米片、丰富的缺陷以及催化位点,为 CO_2 吸脱附及锂离子迁移提供了可靠路径,为产物的均匀成核和分散堆积提供了良好的寄宿空间,也为产物在充电阶段的完全分解、位点重新暴露提供可能,赋予了 LCB 较大的容量、优异的倍率性能及良好的循环寿命。为进一步开发设计稳定高效的催化剂提供了重要思路。

3 结论

(1) 本研究基于结构可调的 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -BZIFs 前驱体,在还原性气氛下对 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -BZIFs 多面体结构进行重组,在纳米限域范围内,耦合氮-碳高导电性骨架与金属-氮高活性催化位点,并制造丰富的晶格空位和位错缺陷,形成超薄的二维 Co-N-C NFs 催化剂。Co-N-C NFs 具备优异的长径比、较大的比表面积,呈现出丰富的催化位点和缺陷,为 Li- CO_2 电池提供了有利的气-液-固三相反应界面;纳米薄片彼此交互,构建出有利于 CO_2 吸脱附、锂离子及电子迁移运输路径,以及便于产物寄宿的空间结构。

(2) 基于 Co-N-C NFs 催化剂构筑 Li- CO_2 电池,电池具备优异的电化学性能,其放电容量可达 $2880 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$,第二圈全充放的库伦效率高达 94%;电池极化较小,在 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下电位差仅为 1.16 V,当电流密度增大到 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,电位差仍能保持在 1.76 V 内;循环性能优异,能够稳定工作 1480 h 以上。Co-N-C NFs 催化剂的成功制备,为进一步开发设计稳定高效的催化剂提供了重要思路。

参考文献

[1] Parekh A, Chaturvedi G, Dutta A. Sustainability analyses of CO_2 sequestration and CO_2 utilization as competing options for mitigating CO_2 emissions [J]. Sustainable Energy Technologies and Assess-

ments, 2023, 55: 102942.

- [2] Chen S Y, Liu J F, Zhang Q, et al. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 167: 112537.
- [3] Jiang K, Ashworth P, Zhang S, et al. Print media representations of carbon capture utilization and storage (CCUS) technology in China [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 155: 111938.
- [4] Chao D, Zhou W, Xie F, et al. Roadmap for advanced aqueous batteries: From design of materials to applications [J]. Science Advances, 2020, 6(21): 4098.
- [5] Guo W, Wang Y, Yi Q, et al. Research progress of aqueous Zn- CO_2 battery: Design principle and development strategy of a multifunctional catalyst [J]. Frontiers in Energy Research, 2023, 11: 1194674.
- [6] Asadi M, Sayahpour B, Abbasi P, et al. A lithium-oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere [J]. Nature, 2018, 555(7697): 502-506.
- [7] Zhou J, Cheng J, Wang B, et al. Flexible metal-gas batteries: A potential option for next-generation power accessories for wearable electronics [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(7): 1933-1970.
- [8] Qiao Y, Yi J, Wu S, et al. Li- CO_2 electrochemistry: A new strategy for CO_2 fixation and energy storage [J]. Joule, 2017, 1(2): 359-370.
- [9] Chang Z, Xu J, Zhang X. Recent progress in electrocatalyst for Li- O_2 batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(23): 709-718.
- [10] Xie J, Zhou Z, Wang Y. Metal- CO_2 batteries at the crossroad to practical energy storage and CO_2 recycle [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 30(9): 1098285.
- [11] Zhang X, Hu X, Wu H, et al. Persistence and recovery of ZIF-8 and ZIF-67 phytotoxicity [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55: 15301-15312.
- [12] Peng Y, Xu J, Xu J M, et al. Metal-organic framework (MOF) composites as promising materials for energy storage applications [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2022, 307: 102732.
- [13] Mensah-Darkwa K, Ampong D N, Dziku P, et al. Multi-metallic organic framework-derived materials for electrocatalytic CO_2 reduction reaction [J]. Fuel, 2023, 335: 127056.
- [14] Li S, Dong Y, Zhou J, et al. Carbon dioxide in the cage: Manganese metal-organic frameworks for high performance CO_2 electrodes in Li- CO_2 batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11: 1318-1325.
- [15] Li S, Liu Y, Zhou J, et al. Monodispersed MnO nanoparticles in graphene-an interconnected N-doped 3D carbon framework as a highly efficient gas cathode in Li- CO_2 batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(3): 1046-1054.
- [16] Gao J, Hu Y, Wang Y, et al. MOF structure engineering to synthesize Co-N-C catalyst with richer accessible active sites for enhanced oxygen reduction [J]. Small, 2021, 17(49): 2104684.

(下转第 129 页)

- [21] Zhang L H, Zhang M S, You S J, *et al.* Effect of Fe on the sludge properties and microbial community structure in a lab-scale AO process [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146505.
- [22] Ren L J, Tokash J C, Regan J M, *et al.* Current generation in microbial electrolysis cells with addition of amorphous ferric hydroxide, Tween 80, or DNA [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(22): 16943–16950.
- [23] Ge Z B, Wei D Y, Zhang J, *et al.* Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: Three years of pilot study [J]. *Water Research*, 2019, 148: 153–161.
- [24] Carboni M F, Arriaga S, Lens P N L. Effect of copper, arsenic and nickel on pyrite-based autotrophic denitrification [J]. *Biodegradation*, 2024, 35(1): 101–114.
- [25] Sun S S, Zhang M P, Gu X S, *et al.* New insight and enhancement mechanisms for Feammox process by electron shuttles in wastewater treatment—A systematic review [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128495.
- [26] Li J M, Zeng W, Liu H, *et al.* Achieving deep autotrophic nitrogen removal from low strength ammonia nitrogen wastewater in aeration sponge iron biofilter: Simultaneous nitrification, Feammox, NDFO and Anammox [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 460: 141755.
- [27] Gao P, Xu W L, Sontag P, *et al.* Correlating microbial community compositions with environmental factors in activated sludge from four full-scale municipal wastewater treatment plants in Shanghai, China [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2016, 100(10): 4663–4673.
- [28] Li J, Zheng L, Ye C B, *et al.* Evaluation of an intermittent-aeration constructed wetland for removing residual organics and nutrients from secondary effluent: Performance and microbial analysis [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 329: 124897.
- [29] Tran H T, Park Y J, Cho M K, *et al.* Anaerobic ammonium oxidation process in an upflow anaerobic sludge blanket reactor with granular sludge selected from an anaerobic digester [J]. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 2006, 11(3): 199–204.
- [30] Logan B E, Regan J M. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells [J]. *Trends in Microbiology*, 2006, 14(12): 512–518.
- [31] Wei Q, Zhang J S, Luo F Z, *et al.* Molecular mechanisms through which different carbon sources affect denitrification by electron generation, transfer, and competition [J]. *Environment International*, 2022, 170: 107598.
- [32] Zhang Y B, Wang Y L, Li W H, *et al.* Biogas emission from an anaerobic reactor [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, 18(6): 1493–1502.
- [33] Yin Y X, Li Y. Study on the feasibility of enhancing the biodegradation of aniline wastewater by polyvinyl alcohol-sodium alginate gel pellets embedded activated sludge [J]. *Environmental Engineering Science*, 2022, 39(5): 431–440.
- [34] Latocheski E C, Da Rocha M C V, Braga M C B. In wastewater treatment: Applications, opportunities and research gaps [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2022, 21(4): 905–930.
- [35] 张原洁. 微氧升流式膜生物反应器 SNAD 启动与机制研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018. ■
-
- (上接第 122 页)
- [17] Guo Y, Yuan P, Zhang J, *et al.* Carbon nanosheets containing discrete Co-N-B-C active sites for efficient oxygen electrocatalysis and rechargeable Zn-Air batteries [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(2): 1894–1901.
- [18] Park K S, Ni Z, Côté A P, *et al.* Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103(27): 10186–10191.
- [19] Zhang J W, Cai Y, Xie X Y, *et al.* Nomogram for predicting pathological complete response and tumor downstaging in patients with locally advanced rectal cancer on the basis of a randomized clinical trial [J]. *Gastroenterology Report*, 2020, 8(3): 234–241.
- [20] Wan X, Liu Q, Liu J, *et al.* Iron atom-cluster interactions increase activity and improve durability in Fe-N-C fuel cells [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2963.
- [21] Li Y, Zou Q, Li Z, *et al.* MOF derived Ni-Fe based alloy carbon materials for efficient bifunctional electrocatalysts applied in Zn-air battery [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 572: 151286.
- [22] Wan X, Liu X, Li Y, *et al.* Fe-N-C electrocatalyst with dense active sites and efficient mass transport for high-performance proton exchange membrane fuel cells [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2(3): 259–268.
- [23] Saliba D, Ammar M, Rammal M, *et al.* Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 1812–1823.
- [24] Yang J, Zhang F, Lu H, *et al.* Hollow Zn/Co ZIF particles derived from core-shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37): 10889–10893.
- [25] Xia B Y, Yan Y, Li N, *et al.* A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst [J]. *Nature Energy*, 2016, 1(1): 15006.
- [26] Shang L, Yu H, Huang X, *et al.* Well-dispersed ZIF-derived Co, Ni-co-doped carbon nanoframes through mesoporous-silica-protected calcination as efficient oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(8): 1668–1674.
- [27] Yin P, Yao T, Wu Y, *et al.* Single cobalt atoms with precise N-coordination as superior oxygen reduction reaction catalysts [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(36): 10958–10963.
- [28] Zhang L, Wilkinson D P, Liu Y, *et al.* Progress in nanostructured (Fe or Co)/N/C non-noble metal electrocatalysts for fuel cell oxygen reduction reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 262: 326–336.
- [29] Lu J, Xu H, Yu H, *et al.* Ultrafast rectifying counter-directional transport of proton and metal ions in metal-organic framework-based nanochannels [J]. *Science Advances*, 2022, 8(14): eab15070. ■