

分 类 号: O646

密 级: 公开

单位代码: 10363

学 号: 2210610121

题 目 功能化过渡金属基催化剂的可控合成及其电
化学性能研究

题 目 Controllable synthesis and electrochemical
properties of functionalized transition
metal-based catalysts

学生姓名: 王 杰

指导教师: 沈凤翠（副教授）

专 业: 化 学

研究方向: 洁净能源与光电转化化学

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 

日期： 2024 年 5 月 28 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：王杰

指导教师签名：沈同军

日期：2024 年 5 月 28 日

日期：2024 年 5 月 28 日

功能化过渡金属基催化剂的可控合成及其电化学应用研究

摘 要

过度使用化石燃料等不可再生能源导致能源短缺和环境污染等问题凸显，因此迫切需要开发具有优良性质的能源转化催化剂，生成清洁能源以缓解能源危机。过渡金属因其储量丰富、成本低廉及独特的电子结构而备受青睐，成为研究的热点。本文选取常见的过渡金属元素为原料制备了过渡金属氧化物催化剂，并通过界面工程、掺杂非金属元素、金属有机骨架化合物(MOFs)修饰等有效的策略合理设计催化剂结构，增加了催化剂活性位点的数量，提高了催化剂活性。本论文具体研究内容如下：

(1) 制备了用于电解水的磷掺杂双金属氧化物 P-CoMoO₄/CF。以过渡金属硝酸盐、多酸和尿素为原料，使用水热、浸渍和退火的方法在泡沫钴(CF)上制备了具有不同形貌的双功能催化剂 P-CoMoO₄。探究了金属摩尔比、不同金属源和溶剂对催化剂形貌和性能的影响。P-CoMoO₄/CF-1 在 1 M KOH 中用于析氧反应时，当电流密度为 100 mA cm⁻² 时，过电位为 292 mV，在析氢反应中当电流密度为 10 mA cm⁻² 时，过电位为 28 mV。作全解水的电极材料时，在 1.66 V 的电压下电流密度接近 100 mA cm⁻²，并且材料能稳定运行 24 小时以上。复合催化剂的高催化活性归因于其特殊的空心纳米管结构和具有较多的活性位点，该工作为制备可控形貌和具有高比表面积的电解水电极材料提供了思路。

(2) 鉴于前一个工作中泡沫钴的成本较高, 使用价格低廉的泡沫铜(CF)为基底制备了用于电化学析氧(OER)的双金属氧化物-MOFs 复合物 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF}$ 。以过渡金属硝酸盐、多酸和尿素为原料, 先通过水热反应在泡沫铜表面原位生长前驱体, 然后在 N_2 氛围下退火得到 CuMoO_x , 最后在其表面生长铜基金属有机框架材料 (HKUST-1), 制备了 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF}$ 。探究了不同水热时间、水热温度、金属摩尔比、双金属元素协同作用和复合 HKUST-1 对电化学性能的影响。 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 在 1 M KOH 中进行 OER 反应, 电流密度为 50 和 100 mA cm^{-2} 时的过电位分别为 290 和 368 mV。此外, 催化剂在循环 2000 圈后表现出良好的稳定性。双金属氧化物 CuMoO_x 提高了催化剂的电导率, HKUST-1 的生长使催化剂具有更大的比表面积, 二者的协同效应调节了界面上的电子相互作用, 加速了电子转移速率, 提高了反应动力学。这项工作为设计高性能低成本的电极材料以实现高效析氧提供了方法。

(3) 在第二项工作中鉴于铜基催化剂较差的析氢性能, 考虑使用铜基催化剂用于析氢的竞争反应电催化二氧化碳还原反应(CO_2RR)。采取简易的合成方法制备了负载离子液体并具有疏水界面的铜基氧化物复合催化剂用于 CO_2RR 。探究了不同组分、离子液体种类、离子液体用量和 PTFE 的添加量对催化剂性能的影响。制备的 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1\text{/PTFE}$ 催化剂在 -1.7 V vs. RHE 时对 C_1 产物的法拉第效率(FE)高达 96.5%, 并对一氧化碳(CO)有优异的选择性($\text{FE}_{\text{CO}} = 92.7\%$)。此外, 在 CO_2RR 反应 20 小时后, 活性和选择性几乎保持不

变。 Cu_2O -HKUST-1 具有较强的吸附能力和较多的活性位点，离子液体(ILs)有利于提高 CO_2RR 的选择性，疏水材料聚四氟乙烯(PTFE)的加入可以构建良好的疏水界面，有效抑制析氢副反应。该工作为设计具有大比表面积、高吸附量 and 多活性位点的 MOFs 铜基催化剂用于 CO_2RR 提供了方法。

关键词：电催化，过渡金属基催化剂，电解水，析氢反应，析氧反应，二氧化碳电还原

CONTROLLABLE SYNTHESIS AND ELECTRO CHEMICAL PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED TRANSITION METAL-BASED CATALYSTS

ABSTRACT

The excessive use of non-renewable energy sources such as fossil fuels has led to problems such as energy shortage and environmental pollution, so there is an urgent need to develop energy conversion catalysts with excellent properties to generate clean energy to alleviate the energy crisis. Transition metals are favored for their abundant reserves, low cost and unique electronic structures, and have become a hot research topic. In this paper, transition metal oxide catalysts were prepared by selecting common transition metal elements as raw materials, and the catalyst structures were rationally designed through effective strategies such as interface engineering, doping of non-metallic elements, and modification of MOFs, which increased the number of catalyst active sites and improved the catalyst activity. The specific research content of this thesis is as follows:

(1) Phosphorus-doped bimetallic oxides P-CoMoO₄/CF for water splitting were prepared. Bifunctional catalysts P-CoMoO₄ with different morphologies were prepared on cobalt foams using solvothermal

synthesis, impregnation, and annealing methods from transition metal nitrates, polyoxometalates, and urea. The effects of metal molar ratios, different metal sources, and solvents on the morphology and properties of the catalysts were investigated. The catalysts were characterized by the following properties: P-CoMoO₄/CF-1 was used for the oxygen evolution reaction (OER) in 1 M KOH has an overpotential of 292 mV at a current density of 100 mA cm⁻² and it showed an overpotential of 28 mV at a current density of 10 mA cm⁻² for hydrogen evolution reaction (HER). The current density was close to 100 mA cm⁻² at 1.66 V when used as an electrode material for water splitting and the material could be operated stably for more than 24 hours. The high catalytic activity of the composite catalyst is attributed to its special hollow nanotube structure and the high number of active sites, and this work provides an idea for the preparation of electrode materials for water splitting with controllable morphology and high specific surface area.

(2) In view of the high cost of cobalt foam in the previous work, the bimetallic oxide-MOFs composite CuMoO_x-HKUST-1/CF for oxygen evolution reaction (OER) was prepared using low-cost copper foam (CF) as the substrate. The precursor was first grown in-situ on the surface of Cu foam by hydrothermal reaction with transition metal nitrates, polyoxometalates, and urea as raw materials, and then annealed under N₂ atmosphere to obtain CuMoO_x. Finally, CuMoO_x-HKUST-1/CF was

prepared by growing Cu based metal-organic-framework material (HKUST-1) was grown on its surface. The effects of different hydrothermal times, hydrothermal temperatures, metal molar ratios, bimetallic element synergism, and composite HKUST-1 on the electrochemical properties were investigated. The OER test of $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ was carried out in 1 M KOH, and the overpotentials were 290 and 368 mV at current densities of 50 and 100 mA cm^{-2} , respectively. In addition, the catalyst showed good stability after 2000 cycles. The bimetallic oxide CuMoO_x increased the conductivity of the catalyst, and the growth of HKUST-1 gave the catalyst a larger specific surface area, and the synergistic effect of the two modulated the electronic interactions at the interface, accelerated the electron transfer rate, and improved the reaction kinetics. This work provides a method for designing high-performance and low-cost electrode materials for efficient OER.

(3) Due to the poor HER performance of Cu-based catalysts in the second work, we consider the use of Cu-based catalysts for the competing reaction electrocatalytic carbon dioxide reduction reaction (CO_2RR) for HER. Cu-based oxide composite catalysts loaded with ionic liquids(ILs) and having hydrophobic interfaces were prepared for CO_2RR by a facile synthesis method. The effects of different components, ionic liquid types, ionic liquid amounts and polytetrafluoroethylene (PTFE) additions on the

catalyst performance were investigated. The prepared Cu₂O-HKUST-1/IL₁/PTFE catalyst exhibited an faraday efficiency (FE) of up to 96.5% for the C₁ product at -1.7 V vs. RHE and excellent selectivity for carbon monoxide (CO) (FE_{CO} = 92.7%). In addition, the activity and selectivity remained almost unchanged after 20 hours of CO₂RR reaction. Cu₂O-HKUST-1 has strong adsorption capacity and more active sites, ILs are beneficial to improve the selectivity of CO₂RR, and the incorporation of hydrophobic material PTFE can construct good hydrophobic interfaces and effectively inhibit the HER side reaction. This work provides a method for designing Cu-based catalysts with MOFs with large specific surface area, high adsorption capacity and multiple active sites for CO₂RR.

Wang Jie (Chemistry)

Supervised by Shen Fengcui

KEY WORDS: electrocatalysis, transition metal-based catalysts, water splitting, hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, carbon dioxide electroreduction

目录

摘要	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 过渡金属基催化剂在电解水中的应用	1
1.2.1 电催化分解水的简介	1
1.2.2 过渡金属催化剂用于电解水的研究进展	3
1.3 过渡金属基催化剂在二氧化碳电还原中的应用	8
1.3.1 电催化二氧化碳还原的简介	8
1.3.2 过渡金属基催化剂用于二氧化碳电还原的研究进展	10
1.4 本论文选题意义及主要研究内容	15
第 2 章 磷掺杂双金属氧化物阵列 P-CoMoO ₄ /CF 的制备及其电解水性能研究	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	19
2.2.1 实验材料与仪器	19
2.2.2 催化剂的制备	20
2.2.3 催化剂的电化学测试	20
2.3 结果与讨论	21
2.3.1 结构和形貌表征	21
2.3.2 电催化析氢和析氧性能	29
2.3.3 电解水性能	34
2.3.4 结论	35
第 3 章 双金属氧化物复合物 CuMoO _x -HKUST-1/CF 的制备及其析氧性能研究	37
3.1 引言	37
3.2 实验部分	38
3.2.1 实验材料与仪器	38
3.2.2 催化剂的制备	38
3.2.3 催化剂的电化学测试	39
3.3 结果与讨论	39
3.3.1 结构和形貌表征	39
3.3.2 电催化析氧性能	44
3.3.3 结论	49
第 4 章 离子液体功能化 Cu ₂ O-HKUST-1/IL 的制备及其二氧化碳电还原性能的研究	51
4.1 引言	51
4.2 实验部分	52
4.2.1 实验材料与仪器	52
4.2.2 催化剂的制备	53
4.2.3 催化剂的电化学测试	54
4.3 结果与讨论	54

4.3.1 结构和形貌表征	54
4.3.2 电催化二氧化碳还原性能	61
4.3.3 结论	70
第 5 章 总结与展望	71
5.1 总结	71
5.2 展望	72
参考文献	74
攻读硕士学位期间论文发表情况	84
致谢	85

第1章 绪论

1.1 引言

随着社会的发展和人口的增长,全球对能源的需求正在迅速增加。化石能源,如天然气、原油和煤炭等仍然是最重要的组成部分^[1]。然而,化石能源是一种不可再生的能源,不断消耗将会产生能源匮乏和温室效应等相关问题。全球能源短缺和环境危机使得开发高效、经济、环保的能源储存和转换系统迫在眉睫。电催化分解水技术因其高效、可靠和环保而受到广泛关注,电分解水制氢气可以在温和的条件下大规模生产高纯度氢^[2]。电化学二氧化碳还原技术可达到固碳的效果,还能产生高附加值化学燃料,缓解能源危机^[3]。然而在实际电解水中,需要过电位来克服动力学势垒,以足够高的速率生成氢,该过电位增加了能源消耗,降低了电催化水分解的效率。因此,需要开发一种催化性能好、稳定性高的高效电催化剂。贵金属的电催化剂已被广泛使用(基于 Pt 催化剂用于析氢反应,基于 Ir/RuO_x 催化剂用于析氧反应),但由于这些材料成本过高和稀缺性,其商业用途受到了限制^[4],而过渡金属基催化剂具有较高的催化活性和较多的储量,不仅能提高性能,还能降低成本,将其用做电解水催化剂对可再生能源的存储具有重要意义。电化学二氧化碳还原技术由于二氧化碳(CO₂)分子的高键合能和还原过程缓慢的动力学,还原产物的选择性达不到预期。铜基催化剂由于其独特的导电性以及优良的多质子和电子转移能力,在 CO₂ 电还原方面得到了广泛的研究^[5],但铜基催化剂的产品选择性低且对 CO₂ 的吸附能力较差,可通过与其他材料复合,提高 CO₂ 吸附能力,抑制析氢反应活性来提高催化性能。

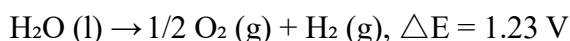
1.2 过渡金属基催化剂在电解水中的应用

1.2.1 电催化分解水的简介

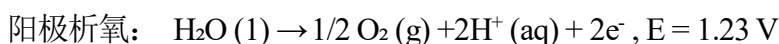
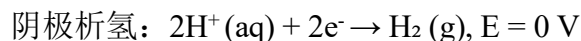
氢被广泛认为是一种很有前途的和潜在的绿色能源载体。氢气目前可以通过化学裂解、太阳光解、电解、水解或利用能够进行光合作用的产氢微生物种群来制备^[6]。在这当中电催化分解水产氢是通过析氢反应电催化生产绿色氢,在温和

的温度和压力下产生高纯度的氢，同时不排放 CO_2 ^[7]。电催化分解水是以水为原料并施加一定的直流电，利用电解水装置(包括阴极、阳极、电解质和质子交换膜)产生氢气和氧气。阴极和阳极形成一个闭合的导电通路，电子通过外部电路传递到阴极，阴极表面的氢质子得到电子产生 H_2 ，水分子在阳极表面氧化产生 O_2 ，即阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)^[8]。

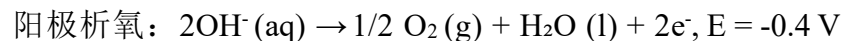
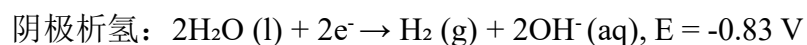
在电催化分解水过程中，纯水的低电离度导致电解质电导率差，电能利用效率低。为了解决这个问题，酸性或碱性的电解质，如氢氧化钠，氢氧化钾，硫酸通常被添加到纯水中作为电解质以提高电导率。不同电解质体系中阴极和阳极的反应步骤不同^[9]，电解水的总反应方程式为：



在酸性电解质中



在碱性电解质中



理论上，在室温和 1 个标准大气压下，电解水的最低电压为 1.23 V。然而，电解水在反应过程中必须克服各种电阻，总是需要高于 1.23 V 的电压。电压超过理论值 1.23 V 的部分为过电位 η ，是为了消除在阴极(η_c)，阳极(η_a)及其他一些方面存在的活化障碍(η_{other})^[10]，所以水分解的实际运行电压如下：

$$E_{\text{op}} = 1.23\text{V} + \eta_c + \eta_a + \eta_{\text{other}}$$

可以观察到，过电位的减小是提高电解水反应效率的关键，因此有必要寻找适当的催化剂来降低反应的过电位。

评估电催化剂在电解水中的主要参数包括过电位、Tafel 斜率、稳定性、法拉第效率、电化学阻抗谱和电化学活性表面积等^[11]。

通常情况下，根据绘制的电流密度和相应的过电位形成的极化曲线来计算在特定电流密度下的过电位值。在电流密度相同的情况下，过电位值越低，则表明电催化剂的性能越优越。

Tafel 斜率的大小是评价催化剂电催化活性的关键指标，在研究电催化剂催

化机理中具有重要意义。Tafel 图一般是根据极化曲线对电流密度取对数并与过电势作图得到的。Tafel 方程 $\eta = b \log(j) + a$, 其中 b 为 Tafel 坡度, j 为电流密度。

稳定性是另一个关键参数, 用于评估催化剂在长期运行过程中维持活性的能力。为了评估其稳定性, 通常比较连续进行 500-10000 次循环伏安前后 LSV 曲线的重合度, 当最终曲线与初始曲线几乎完全重合, 或者过电位相对于初始数值增加不超过 10% 时, 意味着催化剂具有良好的稳定性。还可以通过在计时电流法(恒定电压下的电流-时间曲线)或者计时电位法(恒定电流下的电压-时间曲线)来检测稳定性, 在这期间电流密度保持不衰减或过电位的增加可忽略不计, 则认为该催化剂是稳定的。

法拉第效率(FE)可定义为由外部电路提供的促进电化学反应的电子转移效率。其公式为 $FE(\%) = \alpha n F / Q$, α 表示转移的电子数(HER 时 $\alpha=2$, OER 时 $\alpha=4$), n 表示在一定的电解时间下所产生的气体摩尔量, F 为法拉第常数, Q 表示在电解过程中消耗的总电量。

电化学阻抗谱(EIS)分析可用于评估催化动力学、探索电极/电解质界面反应。利用 EIS 可分析电荷和电子的传输特性, 电化学转移电阻(R_{ct})可通过拟合高频段半圆的直径来获取, R_{ct} 值越小, 反应速度越快。

当评估特定电催化剂在某一特定表面上活性位点的数量时, 电化学活性表面积(ECSA)被广泛运用, 双电层电容值(C_{dl})与 ECSA 成正比, 可通过在不同扫描速率下测得的 CV 电流差值和扫描速率的斜率来计算。

1.2.2 过渡金属催化剂用于电解水的研究进展

金属基电解水电催化剂可分为两类: 一是贵金属基电催化剂, 另一类是在地球上资源丰富的过渡金属基电催化剂。贵金属电催化剂在酸性和碱性溶液中具有较高的活性^[12], 然而这些材料成本昂贵, 储备有限, 稳定性较差, 难以进行大规模生产。因此, 对高性能非贵金属电催化剂的探索人们付出了巨大的努力。令人兴奋的是, 一些非贵金属电催化剂的活性与贵金属基电催化剂相当, 甚至更好。这包括过渡金属磷化物、硫化物、氮化物、碳化物、氢氧化合物、氧化物等^[13-15], 因为它们展现出高效的电催化水分解活性并具有较低的成本, 已经成为研究的热点。

过渡金属磷化物(TMPs)被认为是电催化水分解的有效催化剂, 因其具备适

当的 d-电子结构和丰富的化学价态,同时表现出类似金属的特性,具有良好的导电性和稳定性^[16]。Jiang 等人^[17]利用电化学沉积技术,在铜箔表面成功实现了单金属催化剂磷化钴的片层生长,作为高效碱性 OER 和电解水反应的催化剂。在 HER 和 OER 过程中,Co-P 片层催化剂的过电位 $94 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$ 和 $245 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$,相应的 Tafel 斜率分别为 42 和 47 mV dec^{-1} ,具有良好的电催化特性。Jiao 等人^[18]采用了简便的低温磷化方法,在泡沫镍上成功制备了用于水分解的双金属催化剂钴镍磷化物,如图 1-1 所示,Co_{0.5}Ni_{0.5}P/NC/NF 在碱性条件下展示出优异性能,其 HER 的过电位为 $90 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$,接近于 Pt/C/NF。也展现出良好的 OER 催化活性,其过电位为 $1.56 \text{ V}@50 \text{ mA cm}^{-2}$,超越了 RuO₂ 电极。Co_{0.5}Ni_{0.5}P/NC/NF 作为电解水双功能电极,只需施加 1.49 V 电压即可达到 20 mA cm^{-2} 的电流密度。在碱性条件下的电解水过程中表现了出色的电催化活性和长期稳定性,这是由于磷的引入产生了更多的空位还提高了催化剂的电导率,可作为 OER 的活性位点,显著提高过渡金属催化剂的催化性能^[19]。

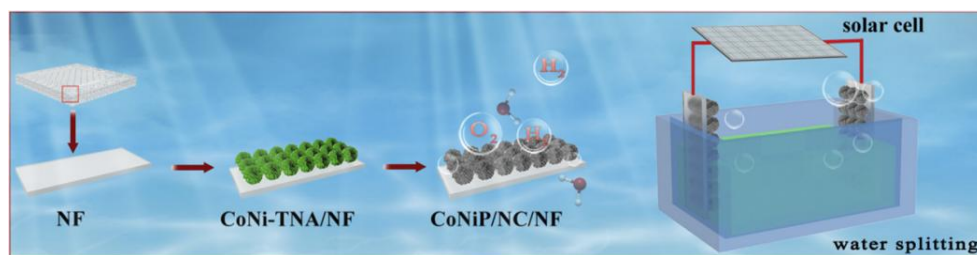


图 1-1 Co_{0.5}Ni_{0.5}P/NC/NF 的合成途径及应用^[18]

Figure 1-1 Synthesis pathways and applications of Co_{0.5}Ni_{0.5}P/NC/NF^[18]

过渡金属硫化物(TMSs)由于其独特的物理和化学性质,作为一种很有前途的双功能催化剂也得到了广泛的应用。TMSs 基的化合物通常具有良好的导电性,因为它们的价带和导电带之间的间隙相对较窄^[20]。过渡金属硫化物 Co_xS_y、Ni_xS_y、Fe_xS_y、Mo_xS_y 和 W_xS_y 等在碱性介质中具有良好的电解水催化活性。Gong 等人^[21]提出了一种简便的方法,通过水热合成法制备栗状 Ni₃S₂/NF、海胆状 NiS@Ni_{0.96}S/NF、金刚石状 Mo-Ni₃S₂/NF、纳米球状 Mn-NiS@Ni_{0.96}S/NF 和颗粒状 Mo/MnNi_xS_y/NF,然后在 Ar 气氛下用升华硫进行煅烧(图 1-2)。Mo/MnNi_xS_y/NF 催化剂在 1.0 M KOH 中 HER 的过电位为 $44 \text{ mV}@10 \text{ mA/cm}^2$,OER 的过电位为 $162 \text{ mV}@50 \text{ mA/cm}^2$ 。当 Mo/MnNi_xS_y/NF 在电解水过程中仅需 1.39 V 的电压即可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度,并且能保持 24 小时以上的长期稳定性。这是由

于硫具有较强的电负性,与过渡金属化合物结合后增加了材料的导电性和催化位点的数量,具有较高的电子传导率和优良稳定性。

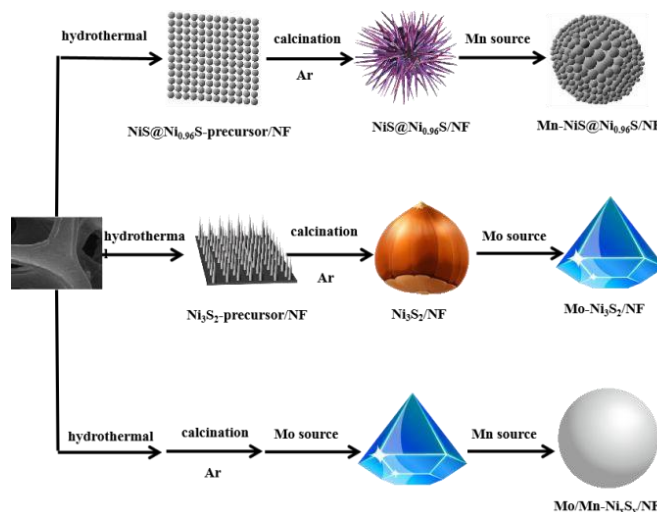


图 1-2 不同双金属硫化物的合成过程^[21]

Figure 1-2 General synthesis process of different bimetallic sulfides^[21]

对于钴基过渡金属硫化物的电催化反应,硫原子掺杂到金属晶格中形成化合物,导致金属原子间距离增大,d带间隙变窄^[22]。Wang 等人^[23]使用钼原子分散在金属 Co_9S_8 纳米片得到 $\text{Mo-Co}_9\text{S}_8@\text{C}$ 作为高效的非贵金属双功能电解水催化剂(图 1-3),纳米片阵列电极对 HER 和 OER 均表现出卓越的反应活性。在酸性、碱性和中性介质中,当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时,它对 HER 的过电位分别为 98, 113 和 140 mV, OER 起始电位值也分别低至 200, 90 和 290 mV。该催化剂在酸性电解质溶液中需要 1.68 V,在碱性电解质溶液中需要 1.56 V 可达到 100 mA cm^{-2} 的电流密度,并能在 $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中保持 24 h 和 1 M KOH 中保持 72 h 的稳定性测试。DFT 计算表明,原子分散的 Mo 与含 Co 底物的协同效应可以有效地改变吸附的中间物种的结合能,并降低电解水的过电位。

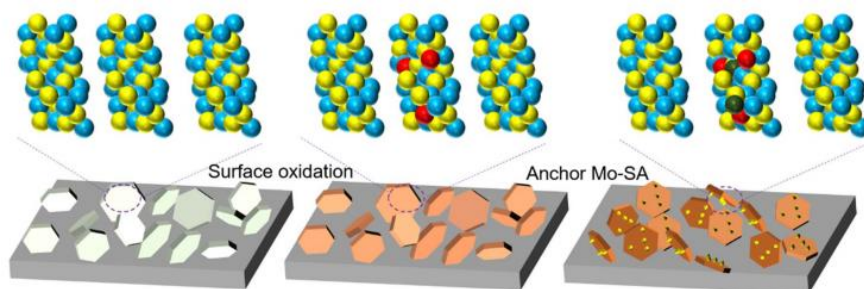


图 1-3 $\text{Mo-Co}_9\text{S}_8@\text{C}$ 样品的合成工艺示意图^[23]

Figure 1-3 Schematic illustration of the synthetic process for $\text{Mo-Co}_9\text{S}_8@\text{C}$ ^[23]

过渡金属氮化物(TMNs)是具有面心立方、六方堆积和简单立方排列的化合物,同时表现出共价化合物、离子化合物和过渡金属的性质。过渡金属氮化物具有独特的电子结构、高稳定性、高催化活性、更高的机械耐腐蚀稳健性和改进的表面形貌等好处^[24]。Fang 等^[25]提出了制备石墨烯封装氮化钴纳米片($\text{CoN}_x\text{@GDYNS}$)的方法,催化剂在 1.0 M KOH 中 HER 的过电位为 $70 \text{ mV}@10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, OER 的过电位为 $160 \text{ mV}@50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。当将其作为双功能催化剂用于电解水时,在 1.48 V 的电压下电流密度可达到 10 mA cm^{-2} 并保持稳定超过 20 小时。Wu 等人^[26]将具有 OER 活性的 Ni_3N 和具有 HER 活性的 NiMoN 催化剂与异质结构耦合,用于有效的电催化水分解。 Ni_3N - NiMoN 催化剂在碱性电解液中展现出优异的催化效果,HER 的过电位为 $31 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$, OER 的过电位为 $77 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$ 。在用于全解水时,只需 1.44 V 的电压就能提供 10 mA cm^{-2} 的电流密度。其优异性能归因于同时存在的 Ni_3N 和 NiMoN 成分及其片状结构中大量活性位点的暴露。

过渡金属碳化物因其耐腐蚀性、高导电性、极好的稳定性和低成本等特点,在全解水领域广受关注^[27]。Li 等人^[28]通过简便、低成本的电纺丝工艺和可控碳化工艺,合成了氮掺杂碳纳米纤维(NCNFs)双金属复合物 $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}$ -NCNFs,其制备过程和样品形貌如图 1-4 所示。使用制备的 $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}$ -NCNFs 用作 HER 的过电位为 $53 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$, OER 的过电位为 $188 \text{ mV}@50 \text{ mA cm}^{-2}$ 。作为催化剂在碱性溶液中进行水分解在 1.64 V 电压下电流密度为 50 mA cm^{-2} 并且可持续测试 100 小时。优异的 HER 和 OER 性能可归因于 Ni 和 Mo_2C 之间的协同效应及 NCNFs 的大电化学活性表面积、高电导率。

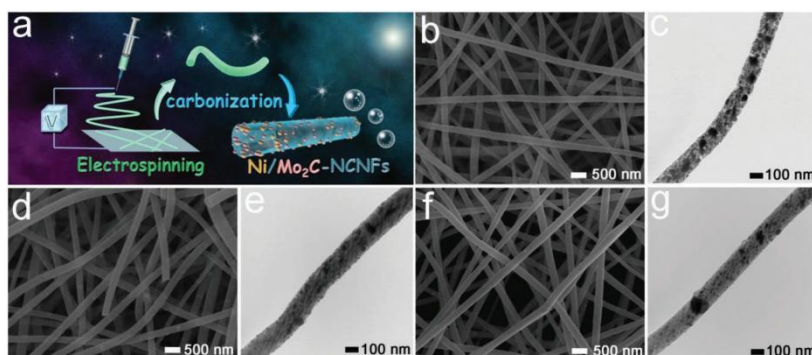


图 1-4 $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}$ -NCNFs 纳米杂化物的制备工艺示意图和样品的扫描电镜,透射电镜图^[28]

Figure 1-4 Schematic of the preparation process of $\text{Ni}/\text{Mo}_2\text{C}$ -NCNFs nanohybrids and SEM, TEM images of the samples^[28]

过渡金属氢氧化物是一种具有优异性能的 OER 催化剂, Yu 等人^[29]制备了三维核 Cu@NiFe LDH 电催化剂(图 1-5), 在这种独特的三维核壳电极中, 生长在泡沫铜上的铜纳米线核确保了良好的电接触和机械稳定性, 而外层镍铁合金壳则暴露出丰富的催化活性位点。得益于具有大表面积、快速电子传递的三维分层纳米结构, 复合的催化剂在碱性介质中表现出优异的 OER 和 HER 活性, 将 Cu@NiFe LDH 作为阳极和阴极用于电解水, 其电流密度在电压分别为 1.54 和 1.69V 时电流密度达到 10 和 100 mA cm⁻²。氢氧化物中氢氧根的存在使其对水友好, 它促进了中间产物的生成, 在碱性条件下具有较强的催化性能^[30]。

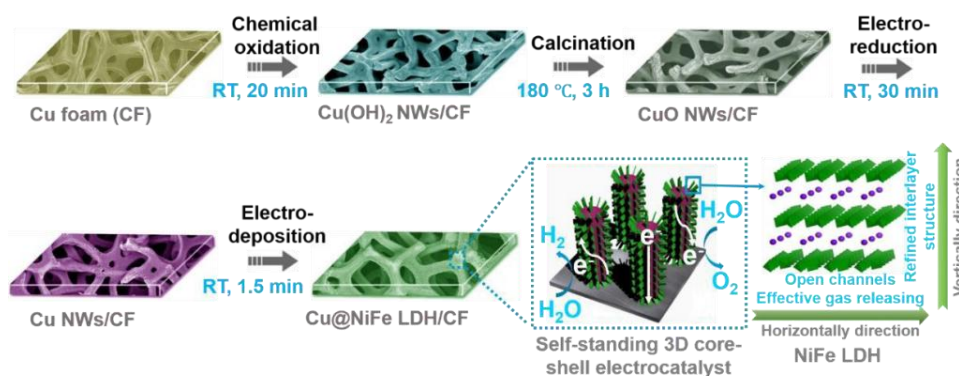


图 1-5 三维核壳 Cu@NiFe LDH 电催化剂的制备工艺示意图^[29]

Figure 1-5 Schematic diagram of the preparation process of three-dimensional core-shell

Cu@NiFe LDH electrocatalysts^[29]

过渡金属氧化物因其高稳定性和独特的 3d 电子构型受到了广泛关注。过渡金属氧化物在碱性介质中表现出优异的 OER 活性, 其优异性能得益于催化剂表面 OER 中间产物(*O、*OH、*OOH)的强结合能、在碱性溶液中的耐腐蚀性以及独特的氧化还原特性^[31]。Liu 等人^[32]在泡沫镍上沉积 Mo-NiCo₂O₄/Co_{5.47}N 异质结构生成二维纳米片阵列 Mo-NiCo₂O₄/Co_{5.47}N/NF, 合成的催化剂具有大量暴露的活性位点。Mo-NiCo₂O₄/Co_{5.47}N/NF 的 HER 的过电位为 170 mV@50 mA cm⁻², OER 的过电位为 310 mV@100 mA cm⁻²。当 Mo-NiCo₂O₄/Co_{5.47}N/NF 作为电极进行电解水时, 在 1.56 V 电压下即可达到 50 mA cm⁻²。Gao 等人^[33]开发了一种可扩展的自下而上的制备方法, 在泡沫铜上制备混合金属氧化物催化剂, 如图 1-6 所示, 利用氧化钴、氧化钨和氧化铜构建了混合金属氧化物复合材料, 并作为高性能 OER 和 HER 催化剂进行应用。当 Co:W:Cu 原子比为 1:1.5:8 时, 催化剂在 0.1 M KOH 中显示出优良的 HER 和 OER 活性, 其过电位分别为 103 mV@50 mA

cm^{-2} 和 $313 \text{ mV}@100 \text{ mA cm}^{-2}$ 。该催化剂用作电解水时，在电压为 1.588 V 时电流密度可达到 50 mA cm^{-2} ，并且长时间而不失去活性。双功能金属氧化物复合材料有利于氧空位的构建，提高了催化性能，并且氧化物具有制备相对简单，合成可控性和更少的污染等优势^[34]。

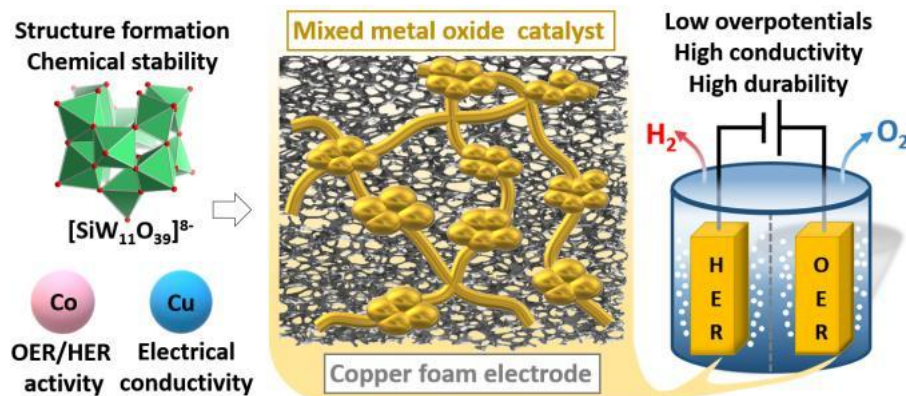


图 1-6 复合金属氧化物催化剂材料的设计和合成^[33]

Figure 1-6 Design and synthesis of composite metal oxide catalyst materials^[33]

1.3 过渡金属基催化剂在二氧化碳电还原中的应用

1.3.1 电催化二氧化碳还原的简介

CO_2 大量排放引发的温室效应会带来不可逆的生态环境问题。将 CO_2 转化为高附加值的燃料和化学品，可以降低其在大气中的积累并减轻其有害影响。以电能为动力的 CO_2RR 是一种极具吸引力的方法，这项能源储存与转化技术具有广阔的应用前景^[35]。然而，对于 CO_2RR 的基础研究和工业应用依然存在着许多困难和挑战。首先，由于 CO_2 分子的键能较高，需要较高的过电位。其次是副反应 HER 的竞争，与 CO_2 还原成碳氢化合物和含氧产物相比，在较低过电位下将 H^+ 还原成 H_2 比较容易。此外，各种还原产物的平衡电势非常相近，产物的选择性难以达到预期^[36]。

CO_2RR 反应通常包括四个主要的步骤^[37]：(1) CO_2 在电催化剂表面的化学吸附；(2) 发生电子转移或质子耦合，将 CO_2 活化为 $\text{CO}_2^{\bullet-}$ 中间体；(3) 电子和质子转移形成不同的碳氢化合物和含氧化合物；(4) 重新排列产物构型，产物从催化剂表面解吸并扩散到电解质溶液中。

以 CO_2RR 制 CO 为例^[38]，如图 1-7 所示，在化学反应中发生电子和质子的

转移,可能通过两条不同的路径来进行。第一种路径是: CO_2 分子首先会被吸附在催化剂的表面,然后与一个化合物和一个 e^- 结合形成 $^*\text{COOH}$ 中间体,接下来与 H^+ 和另一个 e^- 结合生成 $^*\text{CO}$ 和水,最终 $^*\text{CO}$ 会从催化剂表面脱附,释放出 CO 气体。第二种路径是 CO_2 分子在被吸附时,先与一个 e^- 结合形成二氧化碳阴离子自由基($^*\text{CO}_2^-$),接着与一个 H^+ 结合形成 $^*\text{COOH}$ 中间体,释放出 CO 。

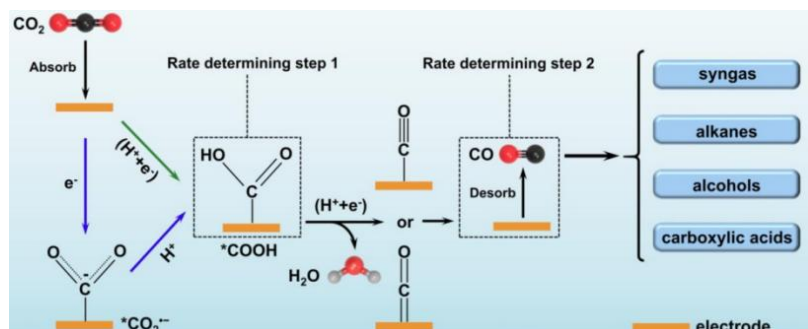


图 1-7 CO_2 电化学还原为 CO 可能的反应途径^[38]

Figure 1-7 Possible reaction pathways for the electrochemical reduction of CO_2 to CO ^[38]

在评估催化剂的 CO_2RR 性能时,电解池的影响是巨大的甚至是决定性的。电解池的运行涉及流体力学、结构力学、化学传质和电子工程^[39]。目前,实验室通常使用以下三种电解池装置发生 CO_2RR ,如图 1-8 所示,分别为 H 型电解池、流动型电解池和膜电极组件反应器^[40]。

H 型电解池(图 1-8 a)在实验室中比较常用,装置是由中间的离子交换膜隔开,阳极和阴极完全浸没在电解液中。在 CO_2 电还原过程中, CO_2 会持续进入阴极溶液中。阴极室的气体出口连接到气相色谱仪(GC)来检测气体成分。气体混合物包含 CO_2 还原的气体产物以及竞争的 HER 反应中未反应的 CO_2 和 H_2 。阳极通常是发生 OER 反应。在 H 型电解池中往往 CO_2 电还原反应的动力学较慢,这是由于 CO_2 在电解质中的溶解度很低,传质受到了阻碍^[41]。

在流动型电解池(图 1-8 b)中,气体扩散电极的一侧可以接触进料的 CO_2 气体,另一侧可以接触电解质,从而使气相、液相和固相共存。进料的 CO_2 可通过气体扩散电极的微孔层扩散到催化剂表面来参与 CO_2RR 过程,从而有效避免了电解质溶液中 CO_2 的传质限制。此外,流动池可以在强碱性电解质中进行,强碱性电解质可抑制 HER 副反应的发生。在含有碱性电解质的流动型电解池中, CO_2RR 的电流密度可达到 A/cm^2 , CO 和 C_{2+} 产物的最高 FE 分别接近 100%和 90%^[42]。

在流动型电解池结构的基础上, 进行进一步优化得到膜电极组件反应器(图 1-8 c), 夹层结构形成于离子交换膜的一侧, 其阳极和阴极直接接触, 无隔层存在。将催化剂直接涂在膜表面或将其压在膜上, 可以减小膜电极组件反应器中两个电极之间的距离, 最大限度地减少能量损耗。将湿润的 CO_2 气体持续输送到阴极, 不仅能避免杂质沉积在催化剂表面还能减少 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的产生。因此, 膜电极组件反应器可显著降低电解池电阻, 减少总能量输入, 并简化了电解槽的结构^[43]。

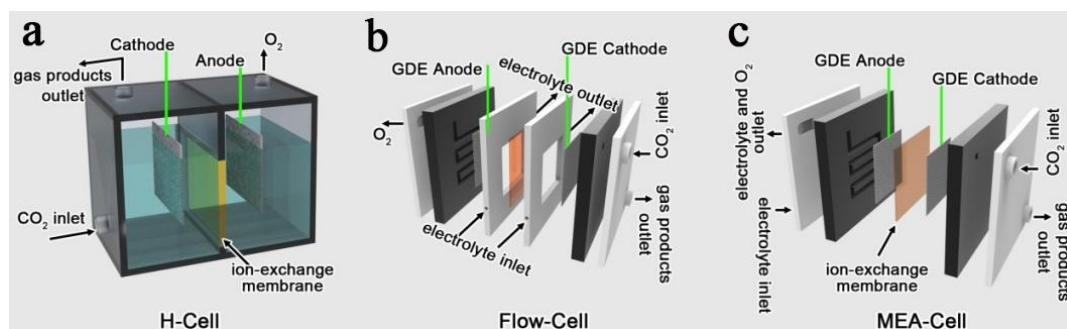


图 1-8 (a) H 型电解池, (b) 流动型电解池, (c) 膜电极组件反应器^[39]

Figure 1-8 (a) H-Type electrolytic cell, (b) flow-type electrolytic cell, (c) membrane electrode module reactor^[39]

1.3.2 过渡金属基催化剂用于二氧化碳电还原的研究进展

在过去的一段时间, 人们投入了大量精力研究设计、开发和利用各种过渡金属电催化剂用于将 CO_2 还原为碳氢化合物和含氧化合物^[44]。贵金属基材料在 CO_2RR 方面表现出较高的活性, 如 Au 和 Ag 这类贵金属催化剂有利于将 CO_2 还原为 CO, 它们对 CO 的高选择性归因于这些催化剂表面对 *CO 中间体具有较弱的吸附性, 中间体易发生脱附生成 CO 为主要产物^[45]。具有不同尺寸和形态的金属团簇和纳米颗粒表现出高的选择性和活性。Kauffman 等人^[46]的研究表明, Au_{25} 簇在 -1 V vs. RHE 时能有效地将 CO_2 还原成 CO, FE 值接近 100%。但是高昂的价格和稀缺性使得金基电催化剂的商业化应用变得不可行, 这也刺激了对低成本过渡金属基电催化剂的需求^[47]。

铜被广泛用作 CO_2RR 的催化剂, 可将 CO_2 转化为高附加值的碳氢化合物和含氧化合物^[48]。铜基催化剂与 CO 等重要中间产物的结合能适中, 有利于形成随后的重要中间产物, 在将 CO_2 还原成多碳产品方面引起了极大关注。然而, 使

用铜进行 CO_2RR 会引起一系列副反应，并且需要很大的过电位^[49]。发现通过对铜基材料进行掺杂、表面改性和结构工程等方法可提高 CO_2RR 活性^[50-53]。

Cuenya 等人^[54]使用 O_2 等离子体处理合成了一种 Cu_2O 材料。在 -0.9 V vs. RHE 时，合成样品对乙烯具有良好的活性和选择性($\text{FE} = 60\%$)。在中间产物的生成中，催化表面的形态和粗糙度起着至关重要的作用。采用 H_2 等离子体处理可减少催化剂表面的氧化物种类，其粗糙度得以保留但性能却降低了近两倍，这表明电催化性能是由氧化物层决定的。XAFS 和 STEM-EDS 等一系列表征技术进一步证实了要实现乙烯的高产，通过氧等离子体处理的 Cu_2O 中必须存在 Cu-O 物种。通过调节等离子体处理环境，改变催化剂表面的粗糙度，可以控制乙烯和甲烷之间的产物选择性(图 1-9)。这项工作证明了 Cu^+ 物种可以控制电催化反应途径，并揭示了对 CO_2 选择性还原的重要见解。Chou 等人^[55]证实了 Cu^+ 和 Cu^0 之间的协同效应是高效和高选择性实现乙烯生产的关键因素。他们制备了具有不同氧化态的 Cu^0 和 Cu^+ 混合催化剂，利用原位红外吸收光谱研究了中间产物在不同催化剂表面的吸附情况。结果表明， Cu^0 和 Cu^+ 的存在对于生成桥吸附的 $\text{CO}_{\text{bridge}}$ 和顶吸附的 CO_{top} 中间体至关重要，这有利于乙烯的合成。

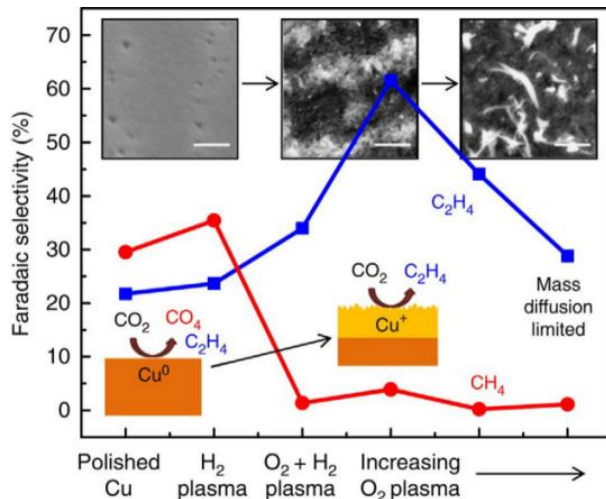


图 1-9 从左到右为原始铜箔，用 H_2 等离子体反应后， O_2 等离子体反应后铜箔的扫描电镜图像和产物的法拉第效率^[54]

Figure 1-9 SEM images of pristine copper foil, after reaction with H_2 plasma, and O_2 plasma reaction of copper foil and Faraday efficiency of the product^[54]

Yang 等人合成了一种具有纳米空腔的 Cu_2O 催化剂，该结构可防止 Cu^+ 被还原^[56]。所制备的电催化剂使用了盐酸作为腐蚀试剂，产生了均匀分散的纳米空腔

Cu₂O。在-0.61 V vs. RHE 条件下,在 CO₂RR 后对 C₂₊产物的法拉第效率为 75.2%, C₂₊与 C₁的比例为 7:2,是未腐蚀 Cu₂O 电催化剂的 9 倍。此外,电催化后材料结构保持稳定,纳米空腔 Cu₂O 催化剂在三小时后还持续产生多碳产品,且 FE 保持不变,这说明其良好的稳定性。此外,拉曼光谱显示中间产物*CO 被限制在 Cu₂O 催化剂的空心结构中,并通过 Cu⁺位点与 Cu₂O 结合,从而覆盖它们并阻止其还原,这些作用也有助于随后的 C-C 耦合,从而促进高选择性 C₂₊产物的形成。通过对电催化剂结构的保护性设计, Cu₂O 活性物种可以保持稳定从而有利于 CO₂RR 合成多碳产品。Han 等人^[57]利用原位电还原和电沉积方法开发出了三维树枝状 Cu-Cu₂O/Cu 电极,合成的 Cu-Cu₂O/Cu 在-0.4 V vs. RHE 下进行原位电还原,乙烯的 FE 可达到 60%。这种电极合成方法可使基底和电催化剂紧密结合。由于氧空位、晶界等活性位点的增加,过电位和电荷转移电阻会大大降低,电还原后转变成的树枝状三维结构也促进了 C₂产物的形成。

除了合成不同的形貌, Cu₂O 也可以嵌入碳纳米管(MWCNTs)上合成相应的复合材料。Abussaud 等人^[58]报道了将 Cu₂O 嵌入 MWCNTs 合成复合材料 (Cu₂O-MWCNTs)。所制备的复合材料 Cu₂O 的含量从 10 %到 50 %不等,被用作 CO₂RR 电催化剂。与纯的 MWCNTs 和 Cu₂O 相比,所有的 Cu₂O-MWCNTs 复合材料都提高了催化活性,当 Cu₂O 含量调整为 30%时复合材料活性最高,在-0.8 V vs. RHE 下甲醇的法拉第效率最大可达到 38 %。在 MWCNTs 上引入 Cu₂O 不仅增加了表面积,增强了对 CO₂的吸附,而且 MWCNTs 的存在还稳定了孔隙中的 Cu⁺位点,防止它们转化为活性较低的物种(Cu⁰和 Cu²⁺)。此外,由于 MWCNTs 的高导电性,还能促进电子转移从而促进反应动力学。在 Cu₂O-MWCNTs 中两种成分之间的协同作用共同提高了 CO₂RR 的性能和稳定性。

在金属氧化物上掺杂其他金属元素也可有效提高 CO₂RR 的性能。Lee 等人还通过电化学共沉积方法将 Ag 合并到 Cu₂O 中^[59]。为了更深入地研究 Ag-Cu₂O 系统的 CO₂RR 机理,在合成过程中使用了不同的溶液合成了两种具有不同结构排列的 Ag-Cu₂O 催化剂。先利用 KCN 溶液制备了一种相混合的 Ag-Cu₂O_{PB},其中 Cu₂O 和 Ag 相均匀分布,又利用 NH₃ 溶液开发了一种相分离的 Ag-Cu₂O_{PS},其中 Cu₂O 和 Ag 相互相连接。通过 STEM-EDX(图 1-10)可以清楚地观察这两种催化剂的结构和成分。两种 Ag-Cu₂O 催化剂都具有更高的乙醇生产效率,乙醇

选择性的提高归因于银的掺杂，这有利于 CO_2RR 过程中 CO 的形成，而 CO 的形成又会插入吸附在 Cu 位点上的 CH_2^* ，从而促进 CH_2CO^* 的形成，最终产生乙醇。与 $\text{Ag-Cu}_2\text{O}_{\text{PS}}$ 相比， $\text{Ag-Cu}_2\text{O}_{\text{PB}}$ 显示出更高的乙醇选择性，相应的 FE 分别为 34.15 % ($\text{Ag-Cu}_2\text{O}_{\text{PB}}$) 和 20.1 % ($\text{Ag-Cu}_2\text{O}_{\text{PS}}$)，这归因于其表面上更多的 Ag-Cu 双相边界， Ag-Cu 双相边界越多， CO 插入 Cu 上 CH_2^* 的效率就越高，生成乙醇的选择性就越高。这说明金属氧化物和金属之间的协同作用简化了 CO_2 在电催化剂表面的吸附^[66,61]，从而提高 CO_2RR 活性。

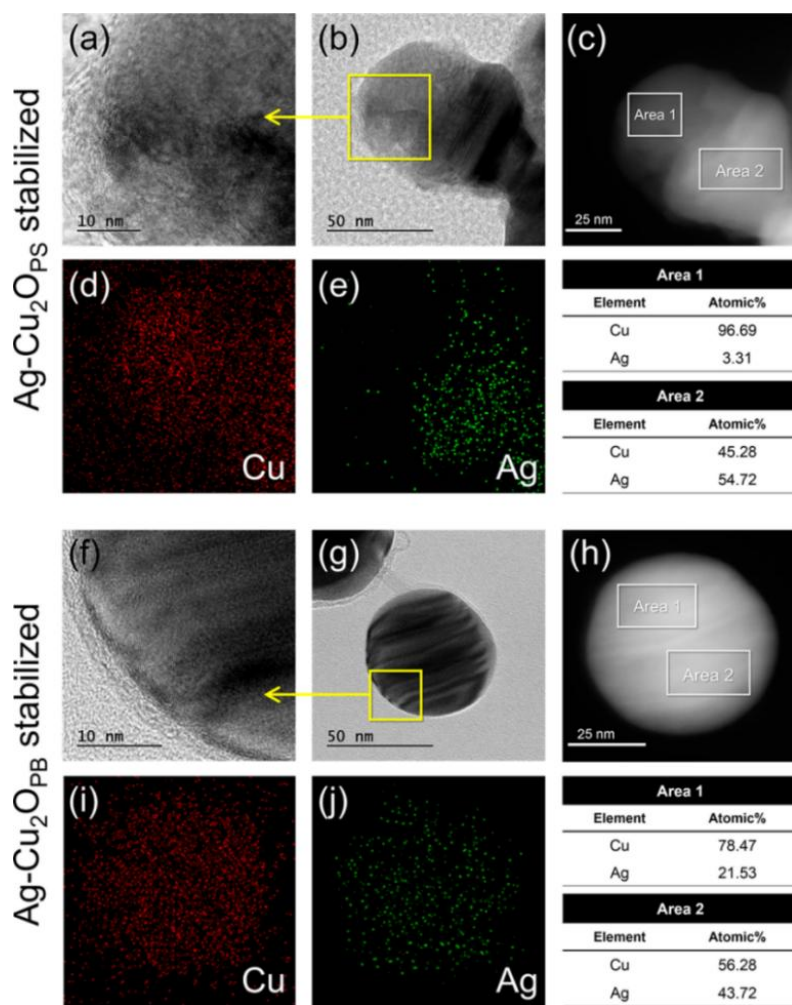


图 1-10 $\text{AgCu}_2\text{O}_{\text{PS}}$ 和 $\text{Ag-Cu}_2\text{O}_{\text{PB}}$ 的 TEM 和 EDX 图像^[59]

Figure 1-10 TEM and EDX images of $\text{AgCu}_2\text{O}_{\text{PS}}$ and $\text{Ag-Cu}_2\text{O}_{\text{PB}}$ ^[59]

CO_2RR 产物选择性还可通过界面工程策略来改善过渡金属的催化性能，其中两个相相互作用在催化剂上形成一个界面，该界面有助于纳米颗粒的高分散性和稳定性^[62]。Chang 等人^[63]通过将铜纳米颗粒分散在 Cu_2O 膜表面，合成了一个结构可控的 $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$ 界面，与纯 Cu 和 Cu_2O 相比，该界面为高效实现甲醇生产(FE

= 53.6 %)提供了明显更多活性位点。理论计算表明, Cu 纳米颗粒通过减弱 CO^* 对催化界面的吸收, 增加了 H^* 强度, 这是有利于生产甲醇的重要特征。

MOFs 是一种高多孔性晶体材料, 多孔结构使其具有强大的 CO_2 吸附能力^[64, 65], 经常用于 CO_2RR 。Yao 等人^[66]通过空气煅烧改变了催化剂的形貌和氧化状态, 合成了一种由金属有机框架(Cu-MOF)衍生的铜基催化剂, 制备过程如图 1-11 所示。当煅烧温度为 265°C 时, 所有 MOF 均转化为氧化铜和氧化亚铜, 混合相引起了晶粒的高度扭曲, 促进了 CO_2 分子的活化。合成的 $\text{Cu}@\text{Cu}_x\text{O}$ 催化剂 $\text{FE}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ 和 FE_{C_2+} 分别为 51% 和 70%, 在 H 型电解池中乙烯的部分电流密度为 150 mA cm^{-2} , 并且可稳定运行性 20 小时。XRD、XPS 和 XAS 分析表明, 催化剂在 CO_2RR 过程中经历了氧化态的转变和表面重构, 形成了 $\text{Cu}@\text{Cu}_x\text{O}$ 结构, 这可能会降低 CO_2 活化的能垒。 Cu^+/Cu^0 界面有利于 $^*\text{CO}-\text{CO}$ 二聚化, 从而促进 C_{2+} 产物的转化, 抑制 C_1 产物的转化, 导致对 C_2H_4 的高选择性。Ahmad 等^[67]用溶剂热法制备了 Cu^{2+} 掺杂 ZIF-8 材料, 利用 ZIF-8 中不同 Cu^{2+} 掺杂含量来了解其对催化剂二氧化碳电化学还原性能的影响。制备的 $\text{Cu}30\%\text{ZIF-8}$ 在 -2.1 V vs. RHE 时的电流密度达到 40 mA cm^{-2} , 在 -1.6 V vs. RHE 具有最高的 $\text{FE}_{(\text{CH}_4)} = 35.21 \%$ 。制备的 $\text{Cu}10\%\text{ZIF-8}$ 在 -1.5 V vs. RHE 时具有最高的 $\text{FE}_{(\text{CO})} = 62.26 \%$ 。掺铜的 ZIF-8 催化剂复合材料中有足够的铜活性金属位点和较高的 N 元素含量, 介孔结构和沸石咪唑框架的高比表面积导致其在 CO_2RR 中具有良好的活性。

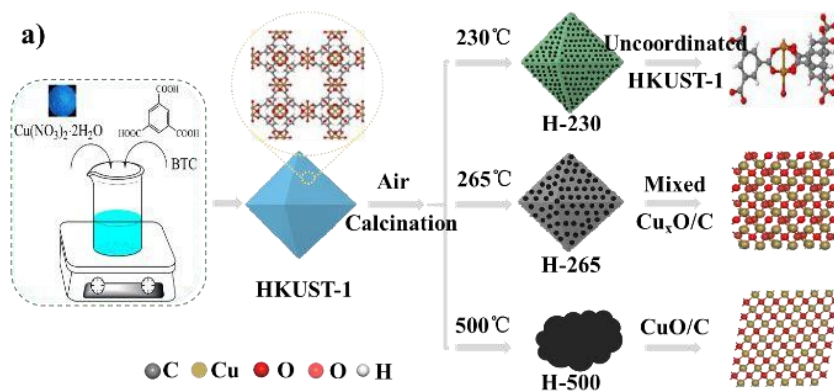


图 1-11 不同温度下煅烧样品的合成过程示意图^[66]

Figure 1-11 Schematic diagram of the synthesis process of calcined samples at different temperatures^[66]

金属氧化物复合材料也被大量运用在 CO_2RR 中。Tan 等人^[68]最近开发了一种结合 Cu_2O 的铜基 MOF 复合材料($\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$)探索了 MOFs 的重要性。如

图 1-12 所示, 这种复合材料能充分利用 Cu_2O 材料的活性表面, 在含有 1,3,5-苯三甲酸配体的溶液中, 通过部分氧化 Cu_2O 得到 Cu^{2+} , 然后通过重构和蚀刻策略将 Cu_2O 转化合成为 Cu-MOF , 并进一步嵌入 Cu_2O 纳米颗粒最后形成 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 催化剂。在 -1.71 V vs. RHE 下, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 生成碳氢化合物的 FE 为 79.4%, $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$ 比率为 3.89, 其中 CH_4 的 FE 最高可达到 63.2%。相比之下, Cu_2O 和纯 Cu-MOF 由于对 CO_2 的吸附能力较弱, 生产碳氢化合物的选择性和活性较低, 从而使反应转向 HER 副反应。吸附等温线显示 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 的 CO_2 吸附能力分别比 Cu_2O 和 Cu-MOF 分别高了 10 倍和 1.3 倍。此外, $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 在 -1.71 V vs. RHE 的电压下电流密度可以保持 3 小时的稳定性, 而 Cu_2O 和 Cu-MOF 在 30 分钟后活性明显下降。 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 复合材料的优异性能归因于 Cu-MOF 和 Cu_2O 之间的协同效应, Cu-MOF 具有高比表面积和多孔结构, 能显著促进 CO_2 吸附, 与 Cu_2O 复合后增强了与电解质的相互作用, 有效阻止了 HER 副反应的活化。

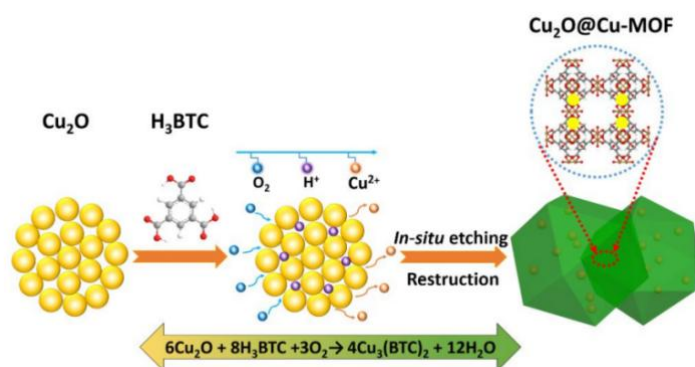


图 1-12 合成 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ 的工艺示意图^[68]

Figure 1-12 Schematic of the process for synthesizing $\text{Cu}_2\text{O}@\text{Cu-MOF}$ ^[68]

1.4 本论文选题意义及主要研究内容

化石能源的不断消耗将会产生能源匮乏和环境污染等问题, 全球能源短缺和环境危机使得开发高效、经济、环保的能源储存和转换系统迫在眉睫。氢由于其高能量密度和无污染特性, 是传统化石燃料一种有前途的替代品。电解水产氢的优势包括原料充足、可循环利用、产物清洁无污染、能耗低、产率高等。虽然贵金属基材料被认为是最有效的电解水催化剂, 但其成本高和稀缺性是限制其大规模应用的主要原因。因此, 大量低成本的过渡金属基材料被作为电解水催化剂,

但在其制备过程会对环境产生有害的副产物,不利于绿色化学的发展,探索并优化过渡金属电催化剂复合材料对实现绿色生产和可持续发展具有重要意义。此外,化石能源燃烧产生大量 CO_2 带来的温室效应问题急需解决,将 CO_2 电化学还原为其他燃料和化学品等物质具有降低 CO_2 水平和促进可再生能源存储的双重优势。然而,在催化过程中如高过电位、低选择性和稳定性差等问题仍有待解决。将金属氧化物与其他材料结合,如具有大比表面积的 MOFs 材料,是提高过渡金属催化剂催化性能的一种新策略。铜被作为 CO_2RR 研究较多的材料,可以将 CO_2 还原为 C_1 产物,并具有良好的活性。

基于以上现状,选择过渡金属作为催化剂的重点研究对象,用于电解水,电化学析氧和二氧化碳电化学还原,本论文的主要研究内容如下:

(1) 采用水热法在泡沫钴基底合成前驱体,再经过浸渍和空烧得到 $\text{P-CoMoO}_4/\text{Co}$ 电催化剂。通过设计实验探究金属摩尔比、金属源种类及溶剂对催化剂形貌和性能的影响。优化后的 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 在 HER 和 OER 过程具有较高的活性,在 HER 过程的过电位为 $28 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$,在 OER 过程的过电位为 $292 \text{ mV}@100 \text{ mA cm}^{-2}$ 。作为电解水的催化剂在 1.66V 的电压下电流密度可达到 100 mA cm^{-2} ,呈现出电催化水分解的特殊活性。合成的催化剂具有优良的性能,空心纳米管形貌使其具有较高的比表面积和较多的活性位点,具有丰富的能量界面活性,降低了 HER 和 OER 过电位。该工作为制备具有可控表面形貌和具有较高比表面积的电极材料提供了新思路。

(2) 通过水热和在 N_2 下退火在泡沫铜基底原位合成 CuMoO_x 前驱体,并在其表面生长 MOFs 材料合成双金属氧化物复合物 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF}$ 。设计实验探究了水热时间、水热温度、金属摩尔比、双金属协同作用和复合 MOFs 材料对电化学性能的影响。 CuMoO_x 纳米球上生长 MOFs 材料使催化剂具有更大的比表面积,二者的协同效应可有效调节界面上的电子相互作用,提高反应动力学。制备的 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 在 OER 中表现出良好的活性,在 50 和 100 mA cm^{-2} 时的过电位分别为 290 和 368 mV ,并在循环 2000 圈后具有良好的稳定性。这项作为设计高效低成本的铜基电极材料实现高效析氧提供了可行的方法。

(3) 使用简便的合成方法制备了一种离子液体修饰的具有疏水界面的铜基复合催化剂($\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1\text{/PTFE}$)用于 CO_2RR 反应。探究了不同组分、离子

液体种类、离子液体用量和疏水材料的添加量对催化剂性能的影响。MOFs 材料的复合增强了吸附能力，增加了活性位点，离子液体的负载有利于 CO₂ 的高选择性捕获，疏水材料的添加构建了良好的疏水界面，可阻止质子向电极传输，有效抑制 HER 副反应。离子液体与疏水材料的协同作用有利于提高催化剂的活性，制备的 Cu₂O-HKUST-1/IL₁/PTFE 催化剂 C₁ 法拉第效率高达 96.5%，在 -1.7 V vs. RHE 时对 CO 具有很好的选择性(FE_{CO} = 92.7%)。该工作为设计具有大比表面积、高吸附量和多活性位点的 MOFs 基复合催化剂提供了新方法。

第2章 磷掺杂双金属氧化物阵列P-CoMoO₄/CF的制备及其电 解水性能研究

2.1 引言

过去几十年,由于能源短缺和环境污染,电化学水分解为清洁的可再生能源引起了人们的广泛关注^[69,70]。这种有前途的方法可以通过构建析氢反应和析氧反应的高活性电极来实现。人们开发了各种高活性的非贵金属催化剂,如过渡金属基氧化物、氢氧化物、硫化物、氮化物等^[71-73],作为替代贵金属 Pt 用于 HER 或 RuO₂/IrO₂ 用于 OER 的催化剂。目前,具有独特内在活性和界面效应的界面工程受到了广泛关注,它们能够很好地调节反应中间产物在活性位点上的化学吸附和解吸,有效地加速反应动力学,以提高电催化性能。此外,暴露更多的活性表面可以提高催化剂的内在活性^[74-76]。考虑到这些因素,精心设计具有规则形貌和界面效应的催化剂具有建设性意义。

过渡金属氧化物,由于其资源丰富、易合成、成本低、稳定性好,被认为是优异的 OER 催化剂^[77,78],在碱性电解质中可表现出较高的催化活性和良好的稳定性。双金属氧化物 CoMoO₄ 具有导电性好、氧化还原速度快、耐碱性强等特点,在碱性介质中具有很大的潜力,在 OER 反应中表现出较低的过电位,是一种有前景的 OER 电催化剂^[79]。然而,上述双金属氧化物在电解质与电极之间的界面存在较大的转移电阻,对 HER 的电催化活性还不能令人满意^[80]。在此,通过构建界面工程、优化双金属氧化物电催化剂的形貌及掺杂其他非金属元素,可以增加材料的活性位点数量,提高电解质扩散和离子传输的速率,从而提高材料的催化活性^[81,82]。

MOFs 是一种以金属为中心与桥连的有机配体自组装相互连接形成的材料,具有多孔径、高比表面积、多样的化学成分和可设计的形态等特点^[83-85]。由于 MOFs 的多孔结构, O₂ 和 H₂ 能够快速逸出,从而为 OER 和 HER 电催化反应提供了独特的优势。为了进一步优化 MOFs 的性能,并开发其在能量转换中的作用,MOFs 在三维过渡金属基材料表面的生长受到广泛关注^[86,87],这将暴露更多的活

性位点，产生更强的相互作用促进界面电子耦合，提高催化剂的活性和稳定性。这种策略由于强电子的相互作用可有效促进电子转移并降低反应中间体的能量。使用具有三维纳米结构的沸石咪唑有机框架(ZIFs)构建自支撑电极，并在其表面进行改性，具有良好的电荷转移动力学性能和优异的电催化活性^[88, 89]。

这项工作在泡沫钴上制备了 C、N 和 P 掺杂的 P-CoMoO₄/CF-1。先加入磷钼酸(PMo₁₂)和硝酸钴作为金属源在泡沫钴上原位合成前驱体阵列，PMo₁₂ 作为 Keggin 型多酸，可以直接引入磷原子，还具有一定的酸性和良好的水溶性^[90]。然后将前驱体浸入 2-甲基咪唑溶液中浸渍，形成的 ZIF-67 呈现出尖锥棒状结构增加了催化剂的比表面积，在前驱体表面生长后使其活性位点更加丰富^[91]。最后在管式炉中退火，得到三维自支撑电极材料。P-CoMoO₄/CF-1 在碱性条件下具有优异的 HER 和 OER 性能，可作为一种高效、低成本的电解水电极材料。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料与仪器

表 2-1 化学试剂

Table 2-1 Chemical reagents

药品名称	级别	生产厂家
泡沫钴	/	苏州泰立泡沫金属厂
尿素	分析纯	国药集团
六水合硝酸钴	分析纯	国药集团
磷钼酸	分析纯	国药集团
磷钨酸	分析纯	国药集团
氢氧化钾	分析纯	麦克林
无水乙醇	分析纯	国药集团
丙酮	分析纯	国药集团

表 2-2 仪器

Table 2-2 Instrument

仪器名称	生产厂家
超纯水机	上海和泰仪器有限公司
烘箱	上海精宏实验设备有限公司
电化学工作站	上海辰华仪器有限公司
分析天平	赛多利斯科学仪器有限
超声波清洗器	芜湖科标仪器设备有限公司
管式炉	合肥科晶材料技术有限公司

2.2.2 催化剂的制备

P-CoMoO₄/CF-1 的制备：首先，使用丙酮、蒸馏水和乙醇对泡沫钴(CF)进行清洗，然后在 60 °C 的烘箱中烘干。将 0.1 mmol PMo₁₂、0.4 mmol 硝酸钴六水合物(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) (Mo/Co=3:1)和 1 mmol 尿素(CO(NH₂)₂)分散在 3 mL 去离子水和 6 mL 无水乙醇的混合溶液中，超声并搅拌 10 分钟。将该溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中，并将一块 CF 浸入其中，在 180 °C 烘箱中保持 24 小时，自然冷却至室温。得到紫色的前驱体用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次然后在 60 °C 烘箱中烘干。然后，称量 0.02 mol 的 2-甲基咪唑溶于 5 mL 无水乙醇和 5 mL 去离子水，搅拌均匀配成溶液，将干燥的前驱体浸泡在此溶液中 48 小时，取出后用去离子水和无水乙醇洗涤并干燥。最后，取出浸泡后的样品在管式炉中于 400 °C 的空气氛围中退火 2 小时得到最终样品 P-CoMoO₄/CF-1。

P-CoMoO₄/CF-2、3 的制备方法与 P-CoMoO₄/CF-1 类似，但将 Mo/Co 的原子比调整为 2:1 和 4:1。P-CoMoO₄/CF-4 是在第一步水热时将 3 mL 去离子水和 6mL 无水乙醇换为 9 mL 的去离子水，后续操作与 P-CoMoO₄/CF-1 的制备相同。P-CoWO₄/CF-1 是在第一步采用磷钨酸水合物(PW₁₂)代替 PMo₁₂ 制备前驱体，其余药品的数量和比例与合成 P-CoMoO₄/CF-1 完全相同。

2.2.3 催化剂的电化学测试

电化学测试均是在室温下，使用辰华电化学工作站的三电极系统中进行。采

用碳棒作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 以制备的样品作为工作电极在 1 M 的 KOH 溶液中进行测试。

利用扫描速率为 5 mV s^{-1} 在电化学工作站测试获得了 HER 和 OER 的 LSV 极化曲线。LSV 数据采集为多次 CV 循环后的稳态偏振曲线。所有电位均调整为可逆氢电极(RHE)。

Tafel 斜率是根据 Tafel 方程计算得到。HER、OER 和电解水的稳定性是在相应的过电位下通过计时电流法进行测试的, 测试时间为 24 小时。

电化学阻抗谱测试是在 0.01Hz - 100000Hz 的频率下测试得到, 振幅为 5mV s^{-1} 。

电化学双层电容采用 CV 法在 $1.2\text{-}1.3 \text{ V vs. RHE}$ 的电势范围内, 使用以下不同的扫速 20 、 40 、 20 、 40 、 80 、 80 、 100 、 100 、 120 、 140 、 160 mV s^{-1} 。在 1.25 V vs. RHE 下绘制 ΔJ 与扫描速率之间的关系, 使用斜率 C_{dl} 来表示电化学活性表面积。

2.3 结果与讨论

2.3.1 结构和形貌表征

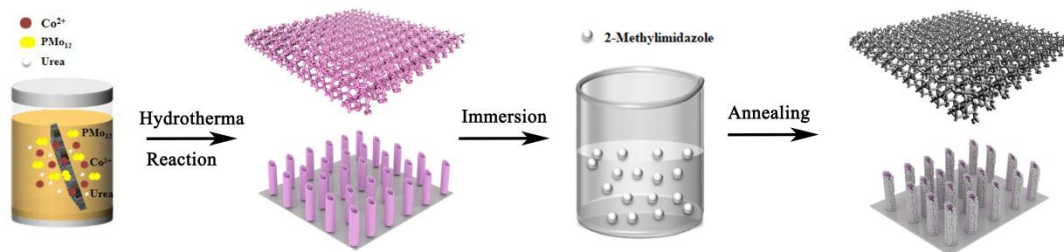


图 2-1 纳米管阵列 P-CoMoO₄/CF-1 复合材料的合成工艺示意图

Figure 2-1 Schematic diagram of the synthesis process of the nanotube array P-CoMoO₄/CF-1 composite

采用三步法制备电催化剂, 合成方案如图 2-1 所示。第一步是选用不同摩尔比的磷钼酸, 硝酸钴及尿素作为原料配成溶液, 转移至反应釜, 放入一块 $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的泡沫钴, 使用烘箱将反应釜加热至 180°C 保持 24 小时, 制备出钴钼双金属氧化物前驱体阵列。第二步, 将干燥的前驱体浸泡在 2-甲基咪唑溶液中 48 小时, 使 ZIF-67 均匀的生长在前驱体阵列表面。最后, 浸泡后的复合材料干燥后放入管式炉中, 在 400°C 的空气氛围中退火 2 小时, 形成了 C、N 和 P 掺杂的

空管状 CoMoO_4 纳米阵列, 记为 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 。为了研究金属摩尔比对电化学性能的影响, 制备了 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-2}$ ($n_{\text{Mo}}/n_{\text{Co}} = 2:1$) 和 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-3}$ ($n_{\text{Mo}}/n_{\text{Co}} = 4:1$) 样品。为了研究不同溶剂对电化学特性的影响, 制备了 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-4}$ ($n_{\text{Mo}}/n_{\text{Co}} = 3:1$) 样品。为了研究金属钼源对性能的积极影响, 使用 PW_{12} 作为金属源制备了 $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ ($n_{\text{W}}/n_{\text{Co}} = 3:1$)。

通过 XRD 验证了 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 复合材料的合成。图 2-2 a 的 XRD 图谱显示第一步水热后钴钼氧化物前驱体 $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{O}$ 其表面结晶程度较低, 在第二步浸泡 2-甲基咪唑溶液后的 $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{O}/\text{ZIF-67}$ 显示出与 ZIF-67 的模拟峰基本一致 (7.4° 、 10.4° 、 12.7° 、 16.5° 、 18.1° 、 26.8°)。在图 2-2 b 中的 XRD 结果表明, 第三步空烧后合成的 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 与 21-868- CoMoO_4 的特征峰一致, 所得催化剂的 XRD 图谱显示了 CoMoO_4 (JCPDS 21-868) 的特征峰 (19.1° 、 23.4° 、 26.5° 、 28.5° 、 32.0° 和 33.6°)。通过 XRD 也验证了对比样 $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$, 如图 2-2 c 所示, 与 CoWO_4 (JCPDS 72-479) 的特征峰一致 (19.0° 、 23.8° 、 24.7° 、 30.8° 、 36.3° 、 41.4° 、 54.0° 、 64.1°)。证实了 CoWO_4 在泡沫钴上的成功合成。

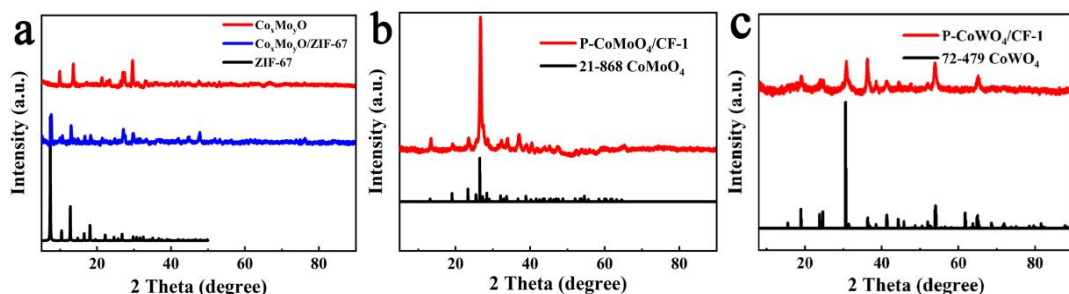


图 2-2 (a) 钴钼氧化物前驱体和浸泡过 2-甲基咪唑后, (b) $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 阵列, (c)

$\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ 阵列的 XRD 图谱

Figure 2-2 (a) XRD patterns of Co-Mo oxide precursors and soaked 2-methylimidazole, (b)

$\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ arrays (c) $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ arrays

使用扫描电子显微镜对不同合成步骤的电催化剂的形态进行了进一步研究。 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 在第一步水热后的形貌如图 2-3 a, b 所示, 纳米管结构均匀排列在泡沫钴上, 长度约为 $10\text{-}20\ \mu\text{m}$, 表面比较光滑。通过浸入 2-甲基咪唑溶液后在图 2-3 c, d 中可以看到阵列逐渐变得粗糙, 这是由于管状阵列表面均匀生长了 ZIF-67。在空烧之后(图 2-3 e, f)可看出催化剂表面仍保持良好的管状结构, 纳米

管之间存在大小不一的空隙，纳米管表面分布着均匀的孔径，这种多孔结构可以暴露大量活性位点，促进电催化剂与电解液充分接触，帮助气体产物溢出。这种纳米管的结构展现出极佳的机械性能，使其在快速的氧化还原反应和长时间极化过程中不易崩塌，确保性能维持稳定，从而赋予电催化剂出色的稳定性。

从SEM图像观察了其他金属摩尔比对形貌的影响，在图2-4中看出当 $\text{Mo/Co} = 2/1$ 时， $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-2}$ 显示出严重聚集的纳米棒形态，它们呈横向排列，厚度和大小都不均匀，这可能是由于 Co^{2+} 浓度过量导致晶体生长受阻，纳米管难以形成。当 $\text{Mo/Co} = 4/1$ 时， $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-3}$ 的前驱体具有相对光滑的纳米管状特征，但是其长短都不均匀，在浸泡后 ZIF-67 也没有均匀分布在泡沫钴表面(图2-5)，这可能由于 Co^{2+} 浓度的降低， CoMoO_4 的密度在泡沫钴界面减小，在溶液中降低了管状结构的生长速度和晶体结构的形成。

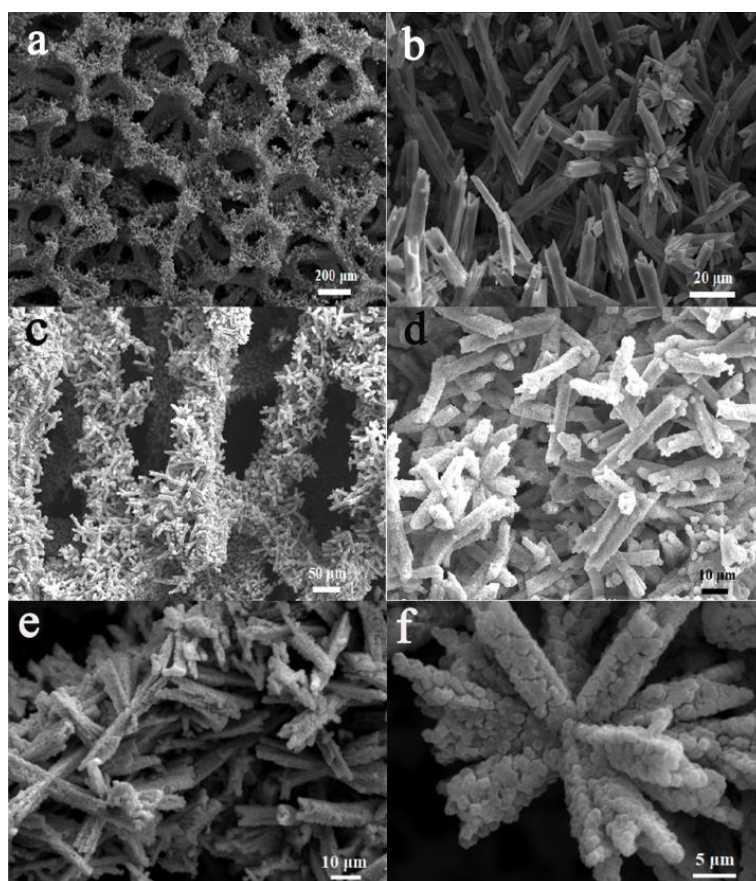


图 2-3 (a, b) $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 前驱体的扫描电镜图像, (c, d) 前驱体在 2-甲基咪唑中浸泡后的扫描电镜图像, (e, f) 空烧后的扫描电镜图像

Figure 2-3 (a, b) SEM images of $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ precursors at different magnifications, (c, d) precursors after immersion in 2-methylimidazole, (e, f) after the air-fired

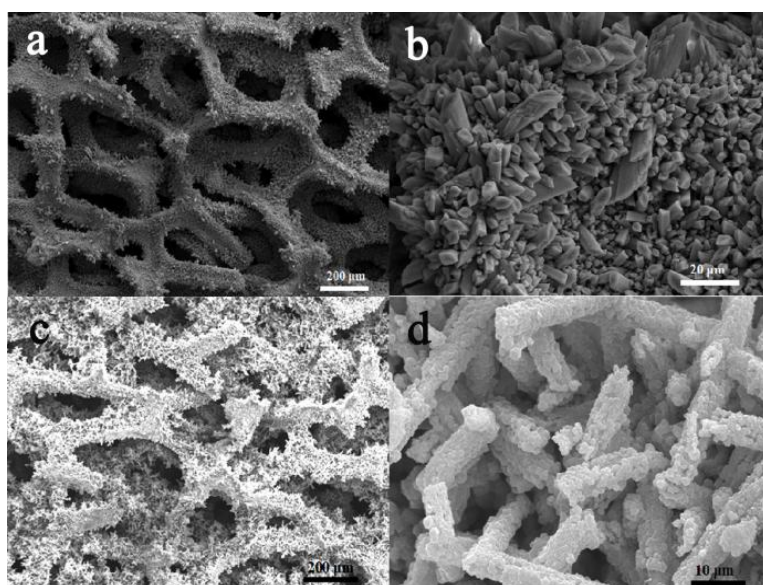


图 2-4 (a, b) P-CoMoO₄/CF-2 前驱体的扫描电镜图像, (c, d) 前驱体在 2-甲基咪唑中浸泡后的扫描电镜图像

Figure 2-4 (a, b) SEM images of P-CoMoO₄/CF-2 precursors, (c, d) precursors after immersion in 2-methylimidazole

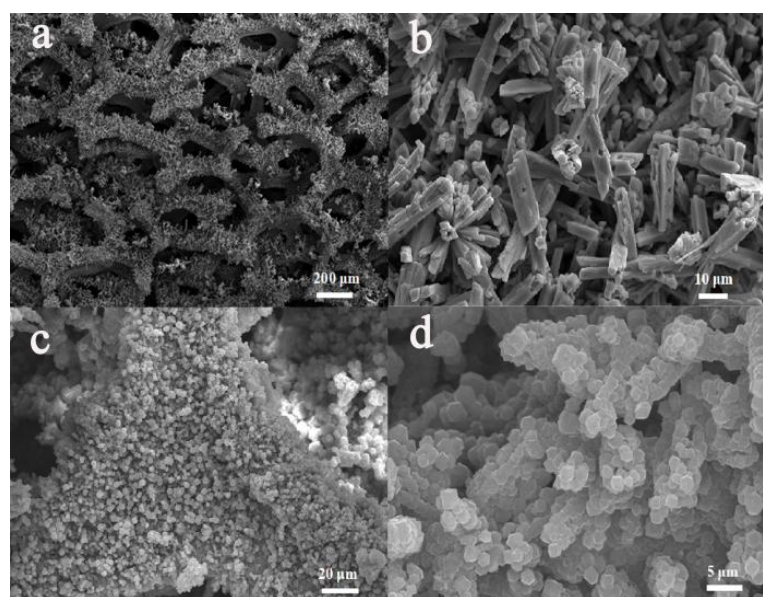


图 2-5 (a, b) P-CoMoO₄/CF-3 前驱体的扫描电镜图像, (c, d) 前驱体在 2-甲基咪唑中浸泡后的扫描电镜图像

Figure 2-5 (a, b) SEM images of P-CoMoO₄/CF-3 precursors, (c, d) precursors after immersion in 2-methylimidazole

图 2-6 显示了使用去离子水作为溶剂生成的 P-CoMoO₄/CF-4 前驱体形貌,

在泡沫钴上呈现出不均匀的颗粒状物质在泡沫钴表面，与 P-CoMoO₄/CF-1 的形貌差别很大。这说明乙醇作为一种极性溶剂，在反应过程中控制晶体的生长，得到具有优良形貌的催化剂。随着 2-甲基咪唑溶液的浸渍，颗粒虽然变得粗糙，但整体仍然是不规则的球状聚集物，这不利于电催化的进行。

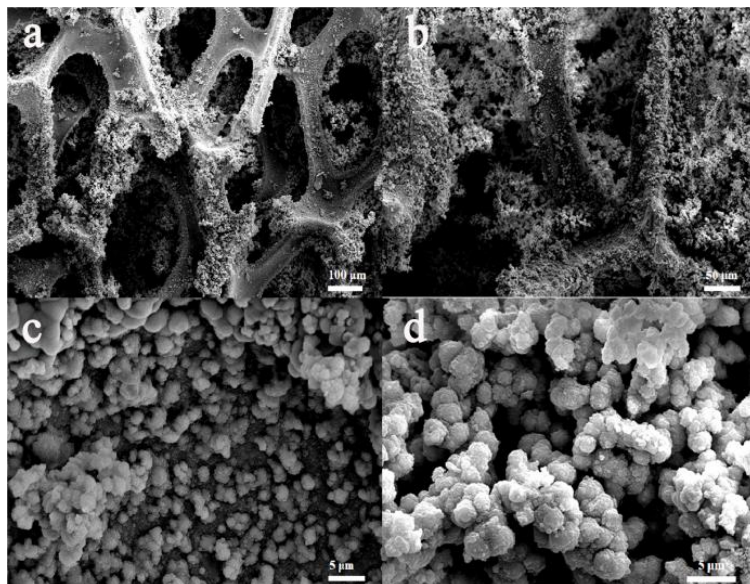


图 2-6 (a, b) P-CoMoO₄/CF-4 前驱体的扫描电镜图像, (c, d) 前驱体在 2-甲基咪唑中浸泡后的扫描电镜图像

Figure 2-6 (a, b) SEM images of P-CoMoO₄/CF-4 precursors, (c, d) precursors after immersion in 2-methylimidazole

使用透射电子显微镜(TEM)进一步证实了 P-CoMoO₄/CF-1 独特的管状结构，图 2-7 a 显示了 P-CoMoO₄/CF-1 在低倍放大时的 TEM 图像，显示了典型的纳米管结构，该结构具有较大的比表面积和更多的活性位点，对电化学反应中电子的传输和扩散十分有利。此外，图 2-7 b 的高分辨透射电子显微镜图像(HRTEM)表明，催化剂上 0.335 nm 的晶格条纹对应于 CoMoO₄ (JCPDS 21-868)的(002)晶面。

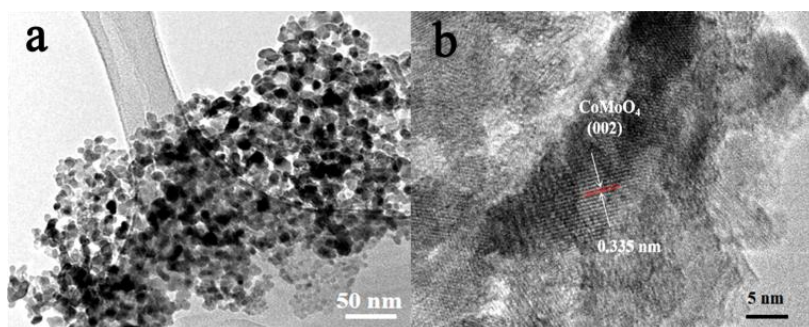


图 2-7 (a) P-CoMoO₄/CF-1 的 TEM 图像, (b) HRTEM 图像

Figure 2-7 (a) TEM image of P-CoMoO₄/CF-1, (b) HRTEM image

在图 2-8 a-f 中的元素映射图像进一步表明, Co、Mo、O、N、P 这些元素均匀地分布在 P-CoMoO₄/CF-1 上。

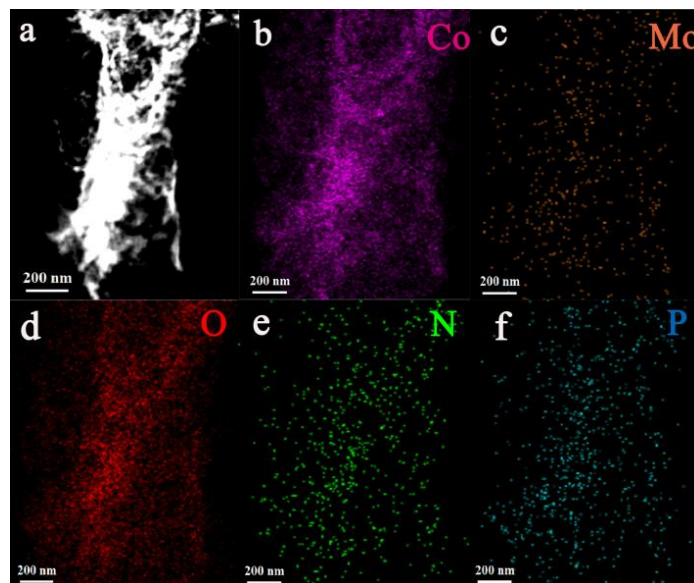


图 2-8 纳米管阵列 P-CoMoO₄/CF-1 的元素映射图像

Figure 2-8 EDX elemental mapping images of nanotube array P-CoMoO₄/CF-1

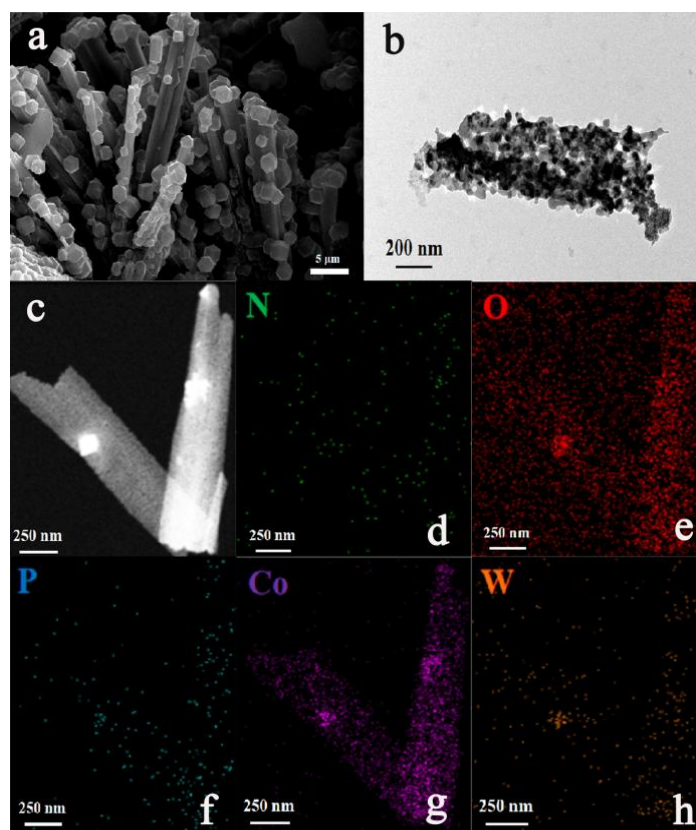


图 2-9 (a) P-CoWO₄/CF-1 的 SEM 图像, (b) TEM 图像, (c-h) EDX 元素映射图像

Figure 2-9 (a) SEM image of the P-CoWO₄/CF-1 material, (b) TEM image, (c-h) EDX elemental mapping image

用 PW_{12} 制备的催化剂 $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ 的 SEM 形态如图 2-9 a 所示，可以看出呈纳米棒状，并且棒上还附着有小的颗粒。图 2-9 b 的 TEM 图像也证明了其棒状结构。图 2-9 c-h 中的元素映射图像进一步表明，Co、W、O、N、P 这些元素均匀地分布在 $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ 上。

还对 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 和 $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ 催化剂进行了能量色散 x 射线光谱测量，图 2-10 中的 EDS 测试证实了 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 电化学催化剂中 C、N、O、P、Co、Mo 元素的存在， $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ 电化学催化剂中 C、N、O、P、Co、W 元素的存在。

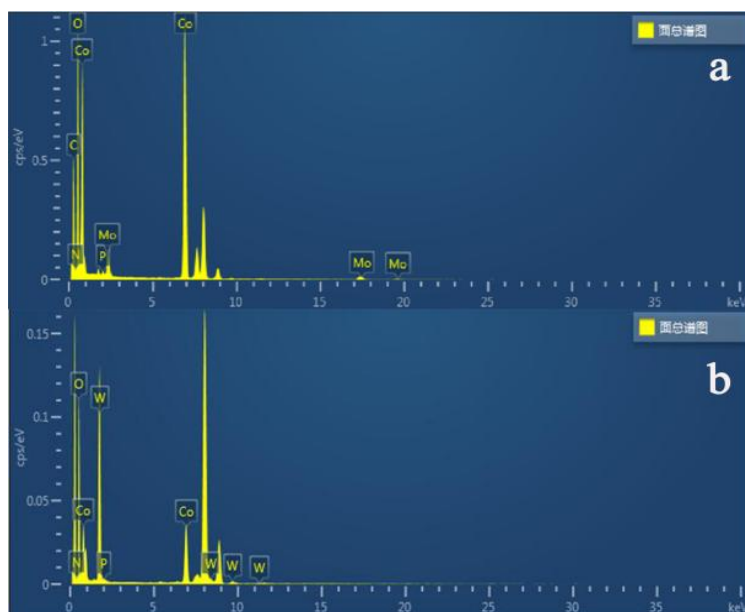


图 2-10 (a) $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 和 (b) $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ 的能谱图

Figure 2-10 (a) Energy dispersion spectra of $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ and (b) $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$

利用 BET 测试分析了 $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 等几个主要样品的表面积和孔径分布。图 2-11a 分析了样品的 N_2 吸脱附曲线， $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ ， $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-2}$ ， $\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-3}$ ， $\text{P-CoWO}_4/\text{CF-1}$ 的 BET 比表面积分别为 71.55，39.05，36.91 和 30.39 m^2/g 。当 $\text{Mo/Co}=2/1$ 时($\text{P-CoMoO}_4/\text{CF-1}$)具有最大的 BET 比表面积，这是由于催化剂表面的管状结构有序生长在泡沫钴表面，大的 BET 比表面积可以暴露大量活性位点，因此表现出更优越的催化性能。图 3.8b 是根据计算得到的孔径分布图，孔径分布图如图 2-11b 所示，合成样品孔径在 15 至 50 nm 之间，表明其为介孔材料。

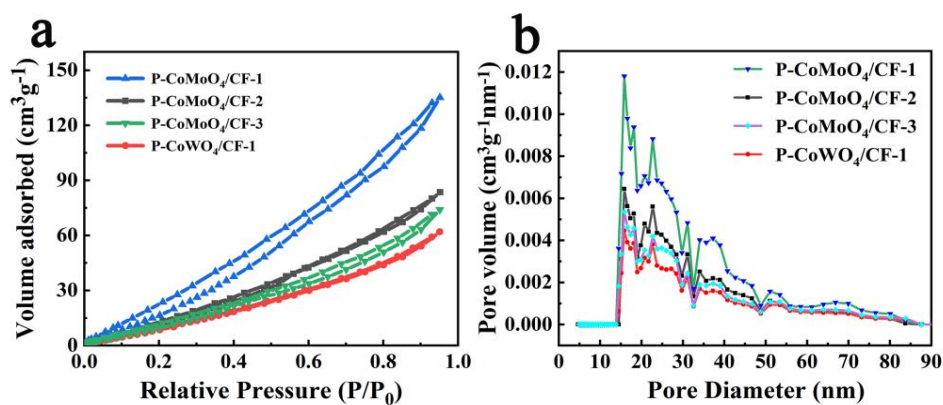


图 2-11 (a) 样品的 N₂ 吸脱附等温线, (b) 样品的孔径分布图

Figure 2-11 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of the samples

通过利用 XPS 表征, 进一步了解了 P-CoMoO₄/CF-1 催化剂表面的化学成分和元素价态。

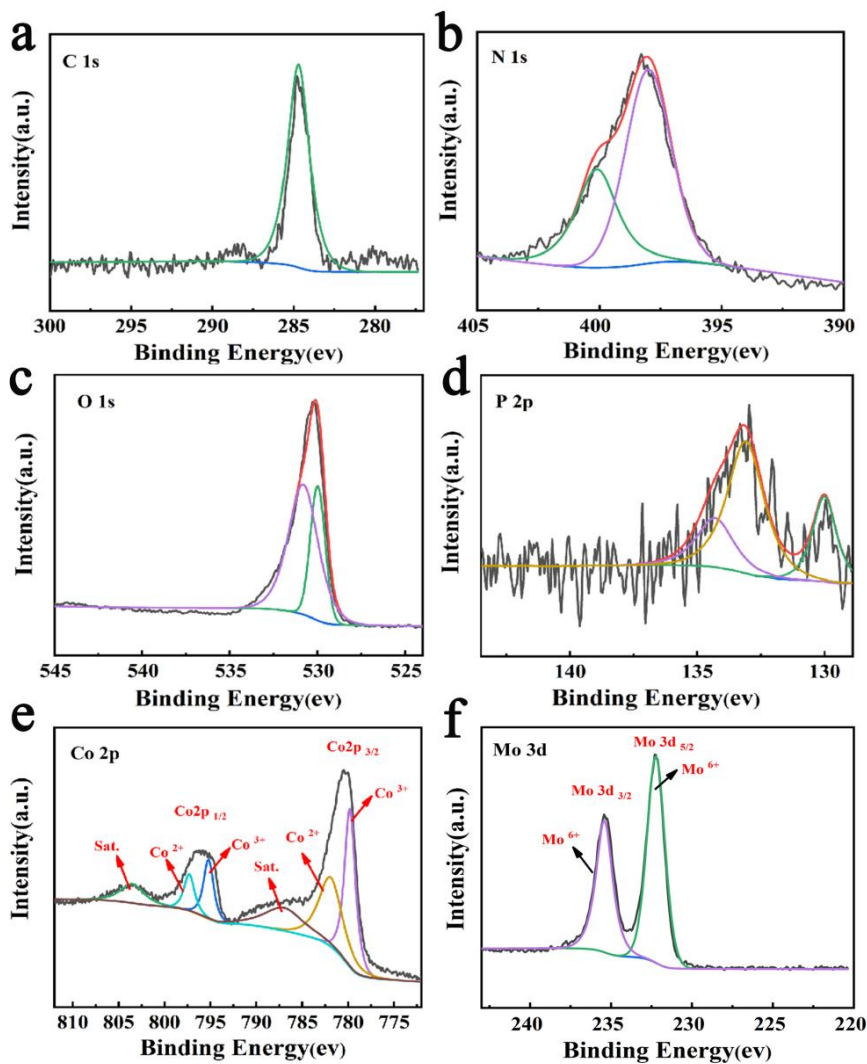


图 2-12 P-CoMoO₄/CF-1 的高分辨 XPS 光谱 (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s, (d) P 2p, (e) Co 2p 和 (f)

Mo 3d

Figure 2-12 High-resolution XPS spectrum of electrocatalyst P-CoMoO₄/CF-1 (a) C 1s, (b) N 1s, (c) O 1s, (d) P 2p, (e) Co 2p, and (f) Mo 3d

XPS 光谱图清楚地证实了 C、N、O、P、Co、Mo 元素的存在。图 2-12b 显示了 N 1s 的 XPS 光谱。N 1s 光谱包含吡啶-N 和金属-N 两个峰，结合能分别为 398.4 和 399.7 eV。有研究表明金属-N 和吡啶-N 物种在 HER 和 OER 过程的活性位点中起着关键作用，可加快电解水速率^[92]。在图 2-12 c 中，O 1s 的 XPS 光谱显示出 530 eV 和 530.8 eV 的结合能，这些能量表明 P-CoMoO₄/CF-1 中存在金属-氧键和水溶液中的-OH 基团^[95]。P 2p 光谱显示了 129.9、133.1 和 134.3 eV 处的峰值(图 2-11 d)，在 129.9 eV 处的峰对应于 P 2p_{3/2} 的结合能，133.1 和 134.3 eV 处的主峰对应于磷酸盐中的 P-O 键^[90]。Co 2p 的 XPS 光谱如图 2-12 e 所示，结合能为 796.9 和 781.3 eV 的峰分别为 Co (II) 2p_{1/2} 和 Co (II) 2p_{3/2}^[93]，俩个主峰的差值为 15.6 eV，是典型的 CoMoO₄ 相。此外，803.3 eV 处的峰是 Co (II) 的卫星峰^[94]。图 2-12f 显示的 Mo 3d XPS 光谱中有两个不同信号。位于 232.9 eV 和 235.5 eV 的结合能分别为 Mo⁶⁺ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 峰，是由于 P-CoMoO₄/CF-1 中存在 Mo-O 键，这与 MoO₄²⁻ 前驱体的价态一致^[95]。

2.3.2 电催化析氢和析氧性能

所有样品的 HER 和 OER 性能都是在室温下，使用三电极在 1.0 M KOH 进行评估的。通过图 2-13a 可获得各种样品的 HER 性能测试结果，看出 P-CoMoO₄/CF-1 在 HER 时的过电位为 28 mV@10 mA cm⁻²，低于 P-CoMoO₄/CF-2 和 P-CoMoO₄/CF-3 的过电位 95 mV@10 mA cm⁻²，35 mV@10 mA cm⁻²。这说明了金属摩尔比对 HER 性能变化的重要影响，通过之前的 SEM 分析不同的摩尔比制备的催化剂会有不同的形貌，有些不均匀的分布在泡沫钴上，有些长的则是无规则的形貌，有均匀形貌和高比表面积的多孔纳米材料具有更多的活性位点，有利于电子传递，增加催化剂阵列的表面传质速率，可促进气泡的快速释放^[95]。图 2-13 b 可以看出，在 10 mA cm⁻² 时，P-CoWO₄/CF-1 的过电位为 70 mV，HER 性能相对于 P-CoMoO₄/CF-1 较差，含有 Co 和 Mo 的双金属催化剂具有更优越的电催化 HER 性能。这表明催化剂的性能受到不同金属源的显著影响，Mo 元素在催化过程中起着重要作用，Mo 元素的存在和 P 元素的掺杂使 Co 带有更高的正电荷，削弱了吸附水中的 O-H 键，促进了水的吸附^[96]，从而有效地促进了 H₂

的产生。图 2-13 b 还显示了测试的 P-CoMoO₄/CF-4 的 LSV 曲线, 在 10 mA cm⁻² 的电流密度下, 其过电位为 58 mV, 也是高于 P-CoMoO₄/CF-1 的。这说明溶剂乙醇可对催化剂性能产生重大影响, 这是通过直接影响其形貌造成的。乙醇作为极性溶剂, 反应过程中会控制晶体的生长速度影响晶体表面的结晶度, 从而导致形态的差异^[97], 在泡沫钴表面生成具有大的比表面积纳米管阵列, 增加了活性位点的数量, 提高了 HER 性能, 通过 SEM 图可得到证实。继续测试了样品的 OER 性能, 在图 2-13 c 中的 LSV 极化曲线显示, 在 100 mA cm⁻² 时 P-CoMoO₄/CF-1 的过电位为 292 mV, 是低于 P-CoMoO₄/CF-2 和 P-CoMoO₄/CF-3 的过电位 334 mV 和 351 mV, 这表明 Co²⁺ 浓度过低或过高均不利于 OER 反应。金属源和溶剂对 OER 性能的影响如图 2-13d 所示, 在 100 mA cm⁻² 的条件下, P-CoMoO₄/CF-4 和 P-CoWO₄/CF-1 的过电位分别为 414 mV 和 465 mV, 均高于 P-CoMoO₄/CF-1 的过电位, 这表明与 HER 过程类似, 金属源的种类和溶剂的极性在 OER 过程中同样也起着重要作用, 钴钼双金属催化剂具有均匀的管状结构, 有利于活性位点的增加, 增强了电化学活性。

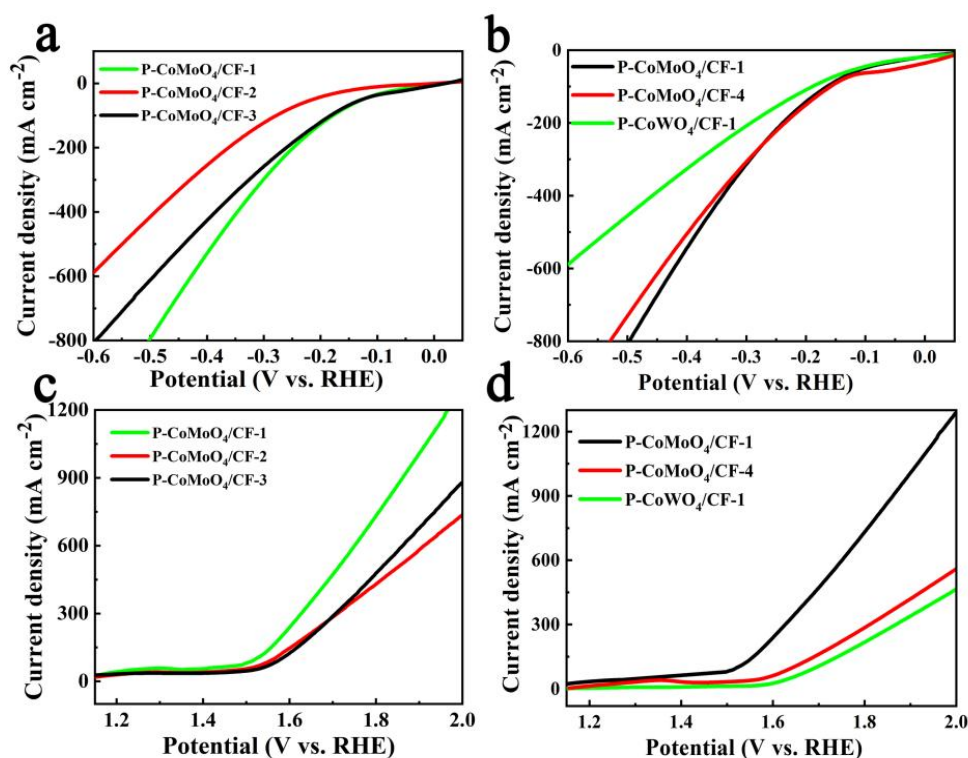


图 2-13 (a, b) 电催化剂 HER 的 LSV 曲线, (c, d) OER 的 LSV 曲线

Figure 2-13 (a, b) LSV curves in HER performance of electrocatalysts performance, (c, d) LSV curves in OER performance

根据相应的 LSV 极化曲线构建了 Tafel 斜率图, 以便从动力学角度深入了解 HER 和 OER 的活性。

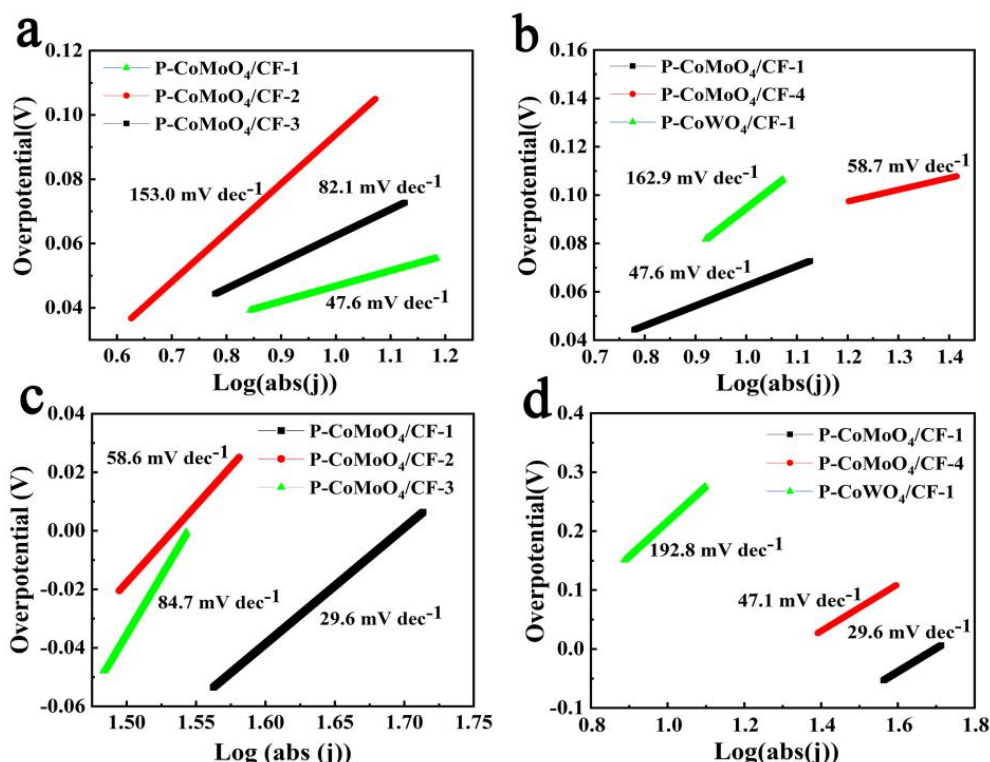


图 2-14 (a, b) 电催化剂 HER 的 Tafel 斜率, (c, d) OER 的 Tafel 斜率

Figure 2-14 (a, b) Tafel slope in HER, (c, d) Tafel slope in OER

如图 2-14 a 和 2-14 b 所示, P-CoMoO₄/CF-1、P-CoMoO₄/CF-2、P-CoMoO₄/CF-3、P-CoMoO₄/CF-4 和 P-CoWO₄/CF-1 在 HER 过程中的塔菲尔斜率分别为 47.6、153、82.1、58.7 和 162.9 mV dec⁻¹, 这证明 P-CoMoO₄/CF-1 具有最好的动力学性能, 催化剂对 HER 的反应速度最快。P-CoMoO₄/CF-2 较大的塔菲尔斜率表明其电子转移受阻, 是由于浓度变化导致纳米棒结构不规则, 较小的比表面积导致与电解质的接触概率降低, 活性位点减少, 动力学特性变差。P-CoWO₄/CF-1 的 Tafel 斜率较大, 这表明钴和钨金属源之间的协同作用较差, 钼原子对电化学活性具有重要影响。在图 2-14c 中可以看出在 OER 过程中 P-CoMoO₄/CF-1 催化剂的塔菲尔斜率相对较小, 为 29.6 mV dec⁻¹, 小于其他两种摩尔比制备催化剂的塔菲尔斜率(58.6 mV dec⁻¹ 和 84.7 mV dec⁻¹), 这再次说明了 Mo/Co = 2/1 为最佳摩尔比, 具有最高的 OER 活性。此外, 不同的溶液浓度会导致纳米管形态紊乱, 直接导致比表面积减小, 电子转移速度减慢, 动力学性能较差。P-CoMoO₄/CF-1 高比表面积的空心纳米管结构更有利于加快反应速率, 使其有优异的动力学特性, 从而提

高电催化活性。图 2-14d 表明， $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ (29.6 mV dec^{-1}) < $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-4}$ (47.1 mV dec^{-1}) < $P\text{-CoWO}_4/\text{CF-1}$ ($192.8 \text{ mV dec}^{-1}$)，这也再次凸显了乙醇溶剂和钴钼金属源的协同效应对 OER 活性的积极作用，不规则的形貌使活性位点数目变少，钨与钴双金属的作用对催化活性的影响较弱，具有均匀形貌的钴钼双金属催化剂有利于提高催化剂的性能。

通过图 2-15 中电荷转移电阻的 EIS 研究了主要样品的快速反应动力学，从而深入了解电催化的动力学过程。通过拟合发现， $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 的曲率半径最小，具有最小的电荷转移电阻(R_{ct})为 10.5Ω ，具有较快的电子转移速率。说明当 $\text{Mo/Co}=2/1$ 时，双金属的协同作用可以促进电荷的传递，有利于质子和电子的转移，并加速反应的动力学过程。

为了研究催化剂的电化学活性面积，在 1 M KOH 溶液中通过 C_{dl} 评估了不同催化剂的 ECSA。不同材料的 C_{dl} 值见图 2-16: $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ (16.5 mF/cm^2) > $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-4}$ (15.7 mF/cm^2) > $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-3}$ (11.66 mF/cm^2) > $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-2}$ (5.99 mF/cm^2) > $P\text{-CoWO}_4/\text{CF-1}$ (4.33 mF/cm^2)。结果表明，与其他合成催化剂相比， $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-1}$ 具有最大的电化学活性面积，这得益于其空心的纳米管结构，增加了与电解液的接触，可以提供更多的活性位点来提高其电催化性能^[90]。

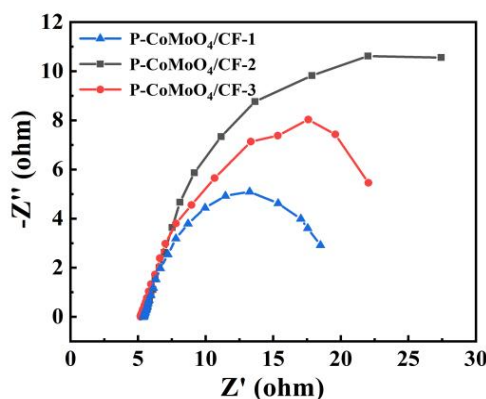


图 2-15 $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-1}$, $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-2}$ 和 $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-3}$ 的 Nyquist 图谱

Figure 2-15 Nyquist plots of $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-1}$, $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-2}$ and $P\text{-CoMoO}_4/\text{CF-3}$

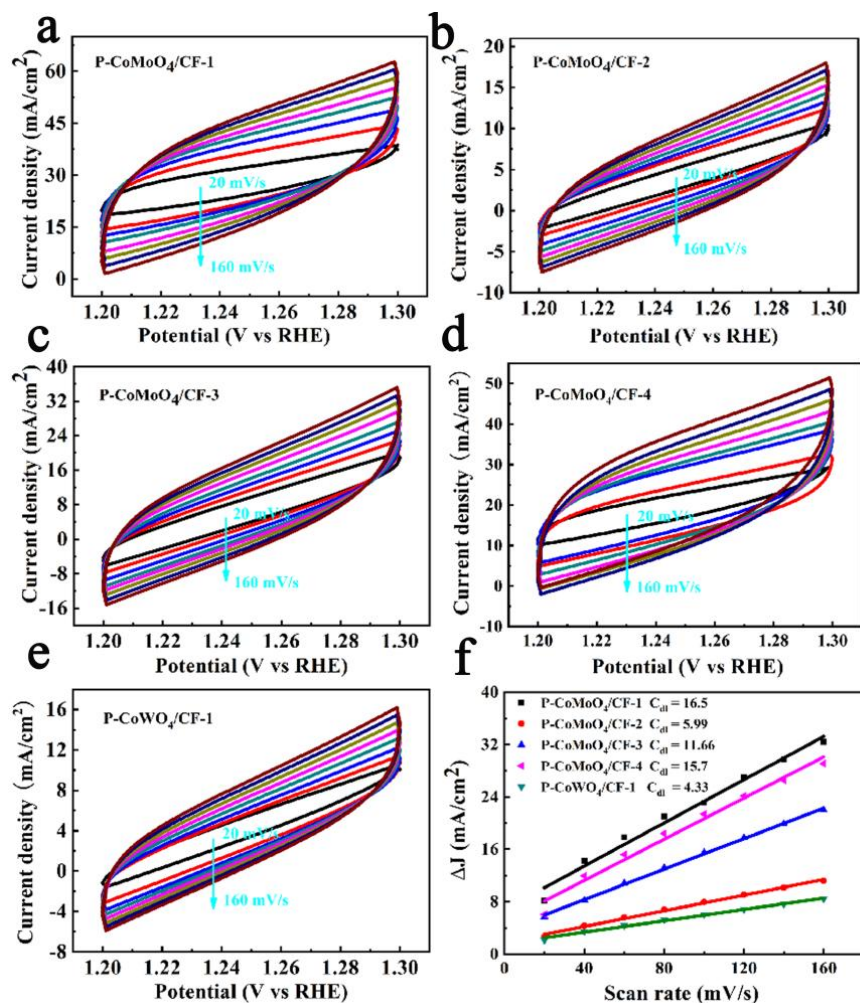


图 2-16 (a) P-CoMoO₄/CF-1, (b) P-CoMoO₄/CF-2, (c) P-CoMoO₄/CF-3, (d) P-CoMoO₄/CF-4, (e)

P-CoWO₄/CF-1 在 20 至 160 mV⁻¹ 速率下的电化学活性比表面积曲线, (f)对应的 C_{dl} 值

Figure 2-16 (a) electrochemically active specific surface area curves of P-CoMoO₄/CF-1, (b) P-CoMoO₄/CF-2, (c) P-CoMoO₄/CF-3, (d) P-CoMoO₄/CF-4, (e) P-CoWO₄/CF-1 at different rates ranging from 20 to 160 mV⁻¹, and (f) corresponding C_{dl} value

稳定性是评价电催化剂是否具有实际应用潜力的重要指标, 由于催化剂在强碱性溶液中可能会被腐蚀, 电催化剂的电流密度随反应时间的变化是衡量 HER 和 OER 过程的重要指标。P-CoMoO₄/CF-1 在 HER 和 OER 中表现出良好的稳定性。图 2-17a 显示了在 1 M KOH 中评估 P-CoMoO₄/CF-1 电极的 HER 耐久性的 i-t 曲线, 该曲线表明在 10 mA cm⁻² 的电流密度下, 电极能在 24 小时内保持其活性。在 OER 过程中, 在 50 mA cm⁻² 的电流密度下电解 24 小时显示出几乎可以忽略潜在的电流衰减, 也表现出优秀的稳定性。

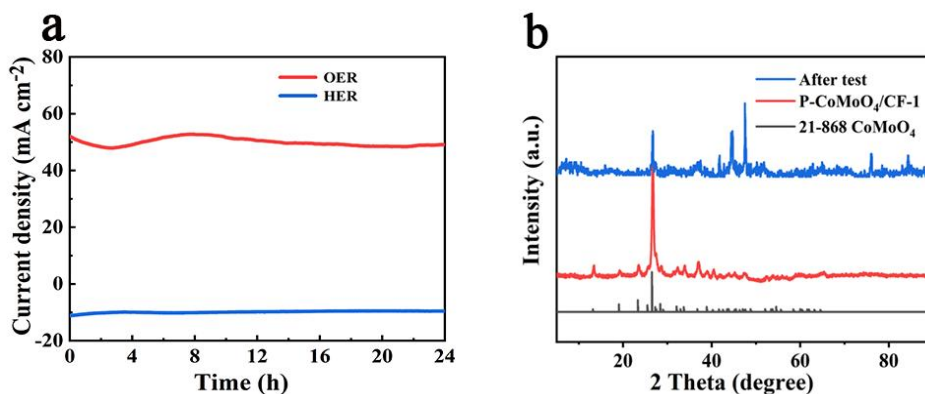


图 2-17 (a) P-CoMoO₄/CF-1 电极在不同电位下进行 HER 和 OER 的 i-t 曲线, (b) OER 测试后 P-CoMoO₄/CF-1 的 XRD 图

Figure 2-17 (a) i-t curves of P-CoMoO₄/CF-1 electrode for HER and OER at the different potential, (b) XRD pattern of the P-CoMoO₄/CF-1 samples after OER test

一般来说在高电压下催化剂的 OER 稳定性比较一般, 在 OER 反应后对催化剂进行 XRD 测试, 样品的 XRD(图 2-17 b)显示出与 CoMoO₄ 的 002 晶面(26.5°)相对应的强衍射峰, 其他特征峰可能是由于反应后在表面形成了新的复合材料。在 OER 反应后, 也对催化剂进行了形态表征。P-CoMoO₄/CF-1 的扫描电镜在图 2-18 a, b 显示, 其三维纳米管阵列形态与测试前的原始结构基本保持相似, 只是纳米棒变得略微粗糙, 间隙增大。综合电化学测试和表征结果表明, 所制备的催化剂具有良好的稳定性。

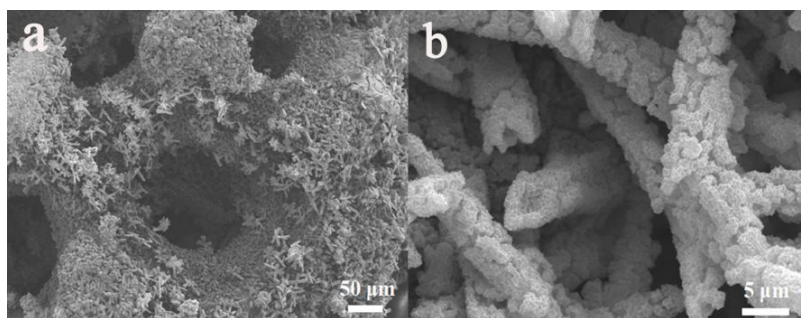


图 2-18 OER 测试后 P-CoMoO₄/CF-1 样品的扫描电镜图

Figure 2-18 SEM of the P-CoMoO₄/CF-1 samples after OER test

2.3.3 电解水性能

基于 P-CoMoO₄/CF-1 良好的 HER 和 OER 性能, 这种催化剂可以作为电解水的阳极和阴极。为了验证 P-CoMoO₄/CF-1 在电解水中的良好性能, 构建了经典的电解水模型并进行了实验。

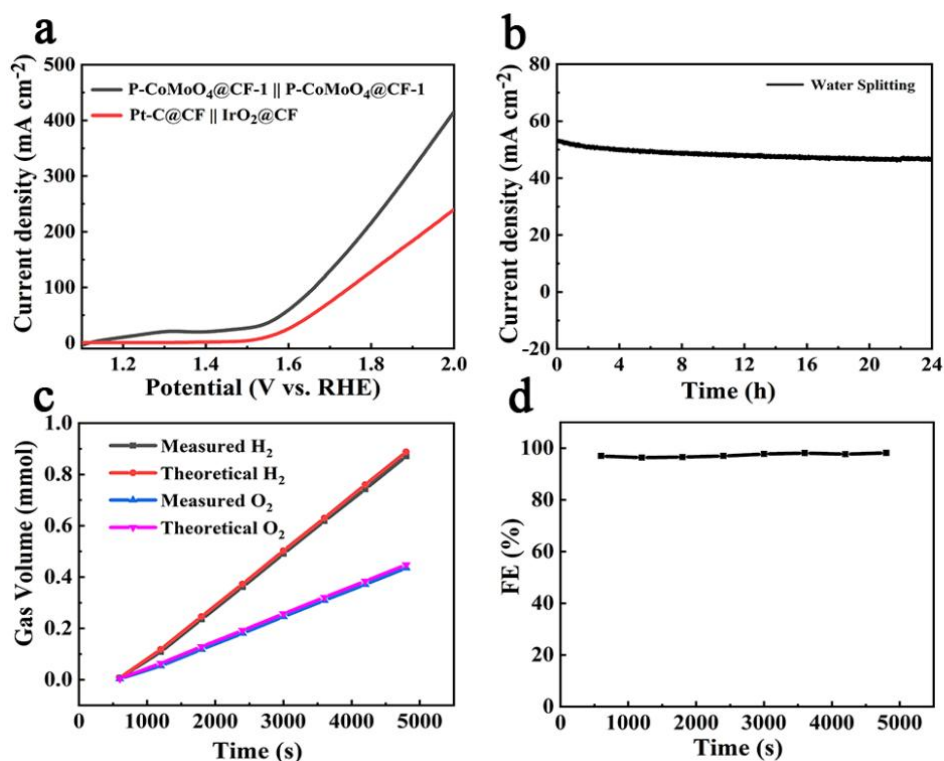


图 2-19 (a) 电极 P-CoMoO₄/CF-1 || P-CoMoO₄/CF-1 的电催化水分解曲线, (b) P-CoMoO₄/CF-1 电极电解水的 i-t 曲线, (c) 电解水产生氢气和氧气量, (d) 通过计算得出的氢气法拉第效率

Figure 2-19 (a) overall water splitting performance of electrodes P-CoMoO₄/CF-1 || P-CoMoO₄/CF-1, (b) i-t curves of P-CoMoO₄/CF-1 electrode couples for water splitting, (c) amount of hydrogen and oxygen produced by water splitting and (d) faraday efficiency of hydrogen by calculation.

从图 2-19 a 中的电解水测试可以看出, 电极在电流密度为 100 mA cm⁻² 时仅需 1.66 V 的电压即可进行水分解, 这是优于 IrO₂@CF || Pt/C@CF 电极的。此外, 还测试了 P-CoMoO₄/CF-1 在较长时间内电化学的稳定性, 在 50 mA cm⁻² 的电流密度下, 它也具有良好的电解水稳定性(图 2-19b)。使用气相色谱仪收集氢气用于计算所产生气体的摩尔质量, 从图 2-19 c 中可以看出, 理论 H₂ 产生的气体量与实验 H₂ 产生的气体量基本吻合, 表明 P-CoMoO₄/CF-1 产生 H₂ 的法拉第效率接近 100% (图 2-19d)。上述结果表明, P-CoMoO₄/CF-1 电极在碱性条件下具有优异的电解水性能。

2.3.4 结论

通过简单的合成方法, 合成了 C、N 和 P 掺杂具有良好排列结构的双金属复合物 P-CoMoO₄/CF-1, 具有优异的电化学性能。在碱性介质中用于 OER 过程中,

当电流密度为 100 mA cm^{-2} 时，过电位仅为 292 mV ，在 HER 过程中也具有显著的电化学活性，当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时，过电位仅为 28 mV 。利用这种双功能电催化剂进行电催化分解水，可以在 1.66 V 的电压下实现 100 mA cm^{-2} 的电流密度。此外，这种电催化剂在电解水过程中能在 50 mA cm^{-2} 的电流密度下保持超过 24 小时的稳定性。P-CoMoO₄/CF-1 具有优异的催化活性可能与以下因素有关：(1) 在三维导电基底泡沫钴上原位生长的空心纳米管阵列的结构确保了其与电解液的良好接触，原位生长的多孔纳米阵列结构不含聚合物粘合剂，有利于 OER 过程中的界面电荷转移。(2) 通过 MOFs 修饰对催化剂阵列的结构适当设计，可进一步提高活性位点数量，加速电子传输速率，改善催化性能。具有丰富相界面的 P-CoMoO₄/CF-1 增加了活性位点的数量，利于质子和电子转移，促进了气体的释放。(3) 双金属钼和钴元素之间的协同作用提高了催化剂的 HER 和 OER 活性。总之，基于界面工程的 MOFs 修饰阵列结构是一种改善界面反应动力学和催化剂活性的策略，有利于设计具有丰富界面和活性位点的过渡金属氧化物电催化剂来实现能源存储和转化。

第3章 双金属氧化物复合物 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF}$ 的制备及其析氧性能研究

3.1 引言

电化学水分解作为未来绿色能源的发展方向^[98],是将水作为反应物,通过外加电流后阴极释放 H_2 , 阳极释放 O_2 , 这两种气体都可以被储存和利用, 提供可再生的清洁能源^[99, 100]。然而, 电解水反应的瓶颈是 OER 反应, 由于四电子转移较慢, 并易与 O-O 键形成相关的反应中间体^[101, 102]导致反应的能垒较高。贵金属材料如 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ 已被广泛用于提高析氧反应的催化活性, 然而其稀缺的储量和较高的价格阻碍了在工业水分解中的商业应用^[103], 在未来市场中缺乏持久的竞争力。近年来非贵金属电催化剂由于成本低、丰富的存储和高稳定性被广泛报道, 过渡金属氧化物是用于 OER 较多的电催化剂^[104, 105]。

在自然界中, 铜是一种常见的元素, 与铁、钴、镍等其他金属及其复合物相比, 铜基催化剂具有毒性小、成本低、强度高、抗磨损等优点^[106]。铜基氧化物(如氧化铜、氧化亚铜)在碱性电解液中具有稳定性高、耐腐蚀能力强、电子结构可控的优点^[107], 然而, 铜基氧化物的导电性较差, 需要进一步改进以更好地用于 OER 反应^[108]。钼原子具有高导电性, 铜与钼双金属结合产生的协同效应可以调节界面上的电子相互作用, 使催化剂的催化活性得到提高^[109]。此外, 分层结构和电子结构工程是提高电催化性能的有效策略^[110, 111]。分层结构具有更高的比表面积, 增大了催化剂与电解质的接触面, 增加了暴露的活性位点数量, 有利于电子传导和质子的传输^[112, 113]。电子结构工程增强了活性位点的内在活性, 活性位点可通过异质结构、异原子掺杂、缺陷、界面工程等进行优化^[114, 115]。Li 等人^[116]通过三步法在泡沫铜基底上构建了一个新的三维 CoNiCu-LDH@CuO/CF 异质结构。由于 CoNiCu-LDH 与底物的密切接触, 提高了活性位点和材料的电导率。该催化剂在双电极系统中电解水时, 当电压仅为 1.53 V 其电流密度可达到 100 mA cm^{-2} 。Zang^[117]等通过浸渍、硫化和电沉积的方法在泡沫铜上合成了 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Cu}_2\text{S}$ 多相催化剂, 该催化剂活性表面积大、电子相互作用强、电荷转移速率快。当 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Cu}_2\text{S}$

同时作为阳极和阴极时，在 50 mA cm^{-2} 下电解水所需的电压仅为 1.60 V ，并能稳定电解 24 小时，具有优异的电催化性能。

MOFs 的多孔结构可在 OER 过程中使 O_2 快速逸出，为 OER 电催化反应提供了独特的优势。作为 MOFs 材料之一的 1,3,5-苯三羧酸铜(HKUST-1)具有高孔隙率和较高的稳定性，经常被用于催化和能源相关领域^[118, 119]，HKUST-1 因其大比表面积在催化反应中可以暴露更多的活性位点，促进质子传输和电子转移。

在这项工作中，通过水热法直接在泡沫铜基底上生长球状前驱体，然后在 N_2 氛围下退火得到 CuMoO_x ，将预先修饰的 CuMoO_x 作为金属节点，在其表面生长 HKUST-1，在泡沫铜表面制备的 HKUST-1 形貌均匀且不易脱落，构建了一种 MOFs-铜钼双金属氧化物电催化剂，催化剂表面生长的 MOFs 增加了催化剂与电解质之间的接触面积，促进了电解质溶液的扩散，提供了更多的活性位点，具有更快的电荷转移速率。在 OER 过程中， $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 催化剂在电流密度为 50 mA cm^{-2} 时，过电位仅为 290 mV ，并且在循环 2000 圈后其 LSV 曲线几乎保持不变，是 OER 的理想催化剂。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料与仪器

表 3-1 化学试剂

Table 3-1 Chemical reagents

药品名称	级别	生产厂家
泡沫铜	/	苏州泰立泡沫金属厂
三水合硝酸铜	分析纯	国药集团
1, 3, 5-苯三甲酸	分析纯	阿拉丁

其余重复药品和仪器见 2.2.1。

3.2.2 催化剂的制备

$\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的制备：首先，使用丙酮、蒸馏水和乙醇对泡沫铜进行超声波清洗预处理，然后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干。将 $0.1 \text{ mmol PMo}_{12}$, 0.6 mmol

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mo}/\text{Cu} = 2:1$) 和 1 mmol 尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 分散在 10 mL 去离子水中超声均匀, 将该溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 并将一块预处理的泡沫铜浸入其中在 120 °C 的烘箱中保持 15 小时, 自然冷却至室温, 取出前驱体, 用去离子水 and 无水乙醇洗涤, 在 60 °C 的烘箱中烘干得到前驱体。然后, 将干燥的前驱体在 N_2 氛围下用管式炉中以 5 °C min^{-1} 的速率加热到 300 °C, 在此氛围中保持 2 小时。将 1 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.21g BTC 溶于 12 mL 水和 12 mL 无水乙醇的混合溶液, 超声 10 分钟, 将该溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 将刚刚在 N_2 氛围下烧的样品浸入其中, 高压釜在 110 °C 的烘箱中保持 24 小时, 取出样品, 用蒸馏水和无水乙醇洗涤后在 60 °C 的烘箱中烘干, 制备出 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 样品。

$\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-2}$ 、3 的制备方法与 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 类似, 但将第一步的水热时间变为 12 h 和 18 h。 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4}$ 、5 则是将第一步的水热温度变为 150 °C 和 90 °C。 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6}$ 、7 是将第一步水热时 Mo/Cu 的原子比调整为 1:1 和 3:1。 $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$ 和 $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ 是在第一步水热制备过程中不添加 PMo_{12} 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。 CuMoO_x/CF 的制备则是将 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的第三步省去, 不再在其表面生长 HKUST-1。

3.2.3 催化剂的电化学测试

稳定性测试是经过 2000 圈 CV 循环后测得的, 其余重复电化学测试见 2.2.3。

3.3 结果与讨论

3.3.1 结构和形貌表征

使用三步法制备了复合材料, 首先, 使用 PMo_{12} 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Mo}}/n_{\text{Cu}} = 2:1$) 及 1 mmol 尿素配成溶液, 然后加入一块 1 cm × 2 cm 预处理的泡沫铜, 进行水热反应制备出前驱体纳米球。随后, 将前驱体在 N_2 氛围下退火转化为黑色的 CuMoO_x/CF 氧化物。最后, 将退火后的泡沫铜在烘箱中发生反应, 在其表面生长 HKUST-1 得到蓝色的 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 。为了研究第一步水热时间对电化学性能的影响, 制备了 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-2}$ 、3 样品。为了研究第一步

水热温度对电化学性能的影响, 制备了 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4}$ 、5 样品。为了研究第一步金属摩尔比对电化学性能的影响, 制备了 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6}$ 、7 样品。为了研究双金属铜与钼的协同作用对电化学性能的影响, 制备了 $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$ 和 $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ 样品。为了比较复合 HKUST-1 对催化剂电化学性能的影响, 制备了不含 HKUST-1 的 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 样品。

对于第一步水热的前驱体, 样品的 XRD 如图 3-1a 所示, 显示了在 36.3° 、 42.5° 、 61.2° 和 73.3° 的 Cu_2O (JCPDS 05-0667)特征峰和位于 43.5° 、 50.7° 、 74.4° 的泡沫铜 Cu (JCPDS 04-0836)特征峰。第二步在 N_2 氛围下退火的 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 在 21.8° 、 24.3° 、 25.8° 、 32.2° 、 47.7° 、 53.6° 、 61.3° 、 77.1° 处的衍射峰对应于 MoO_3 的特征峰(JCPDS 01-0706), 其他的特征峰对应于 Cu_2O 和泡沫铜(图 3-1b)。 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的 XRD 图谱如图 3-1c 所示, 显示了 MoO_3 、 Cu_2O 、 Cu 和 HKUST-1 的特征峰(6.7° 、 10.4° 、 11.6° 、 13.4° 和 18.9°), 这进一步证明了 Cu_2O 、 MoO_3 和 HKUST-1 在泡沫铜上的成功制备, $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 和 HKUST-1 成功复合。

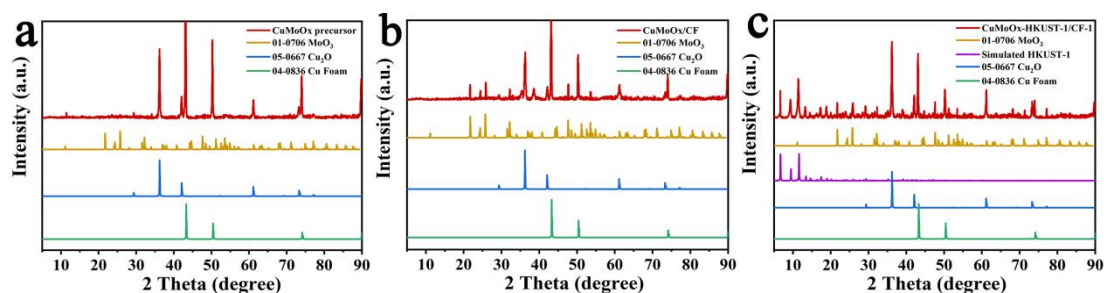


图 3-1 (a) CuMoO_x 前驱体, (b) 在 N_2 氛围下退火后的 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$, (c)

$\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的 XRD 图样

Figure 3-1 XRD patterns of (a) CuMoO_x precursor, (b) $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ after annealing under N_2 and

(c) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$

进一步用 SEM 对催化剂的形貌进行了分析, 图 3-2 为前驱体、 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 和 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的 SEM 图像。在图 3-2 a, b 可以看到泡沫铜上布满了表面光滑的纳米球前驱体, 在退火后变为足球状的形貌, 并显示出了规整的平面(图 3-2 c, d)。图 3-2 e, f 为 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的 SEM 图, 可以看出八面体结构的 HKUST-1 晶体生长在催化剂的表面, 这种结构增大了催化剂与电解质之间的接触面积, 暴露了更多的活性位点, 有利于提高催化剂的催化性能。

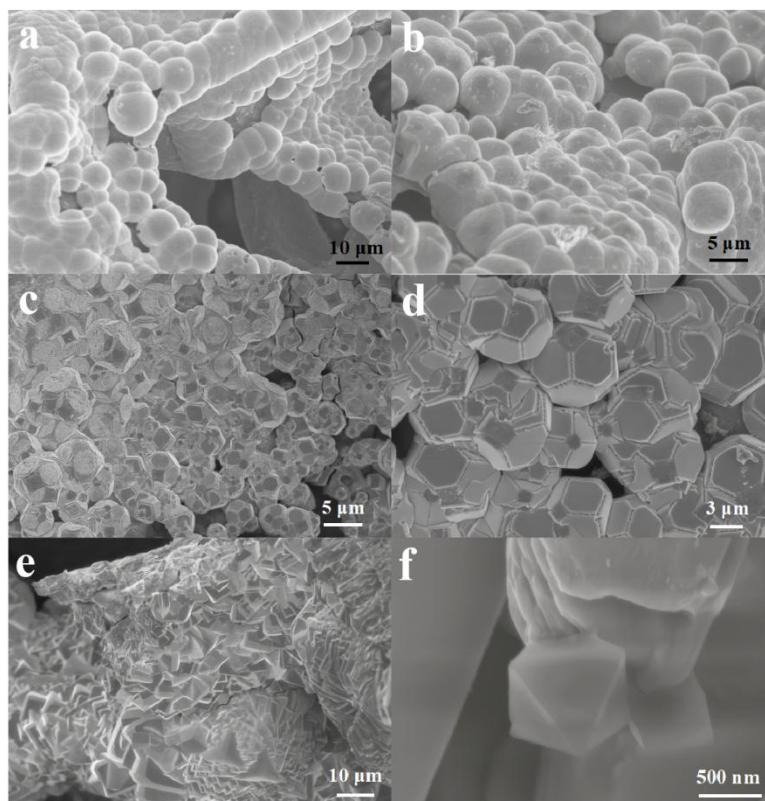


图 3-2 (a, b) CuMoO_x 前驱体, (c, d) 在 N_2 下退火后的 CuMoO_x/CF , (e, f)

$\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的扫描电镜图像

Figure 3-2 SEM images of (a, b) CuMoO_x precursor, (c, d) CuMoO_x/CF after annealing under N_2 ,

(e, f) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$

还测试了在不同水热时间, 水热温度, 金属摩尔比合成的催化剂表面形貌。SEM 图像如图 3-3 显示, 这些样品大多是无序不规则的形貌, 在泡沫铜上生长的不均匀或者过于堆积, 这种无序的结构使其没有较大的比表面积。 $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$ 和 $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ 的 SEM 图如图 3-4 所示。当金属源只有 Cu 时, 在泡沫铜上生长的 HKUST-1 分布不均匀, 出现部分区域少量聚集的形貌(图 3-4 a, b), 这是由于 Cu^{2+} 浓度过高导致晶体的形成很密集。而不额外添加铜源合成的 $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ 由于铜元素含量过低, 在其表面看不到规整的 HKUST-1 八面体形貌(图 3-4 c, d)。

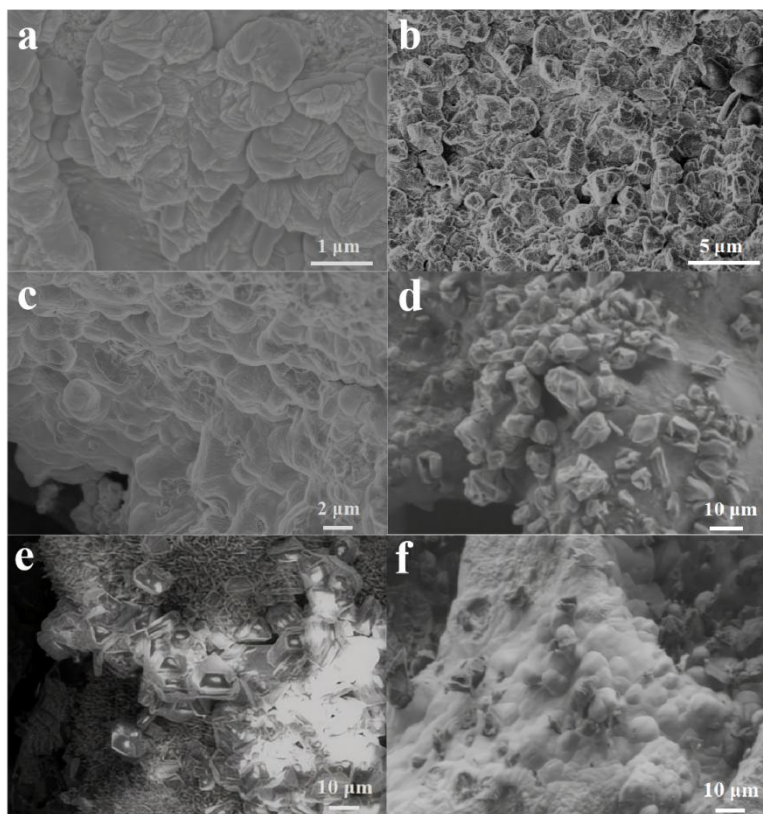


图 3-3 (a) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-2}$, (b) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-3}$, (c) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4}$, (d) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-5}$, (e) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6}$, (f) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-7}$ 的扫描电镜图像

Figure 3-3 SEM of the other samples (a) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-2}$, (b) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-3}$, (c) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4}$, (d) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-5}$, (e) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6}$, (f) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-7}$

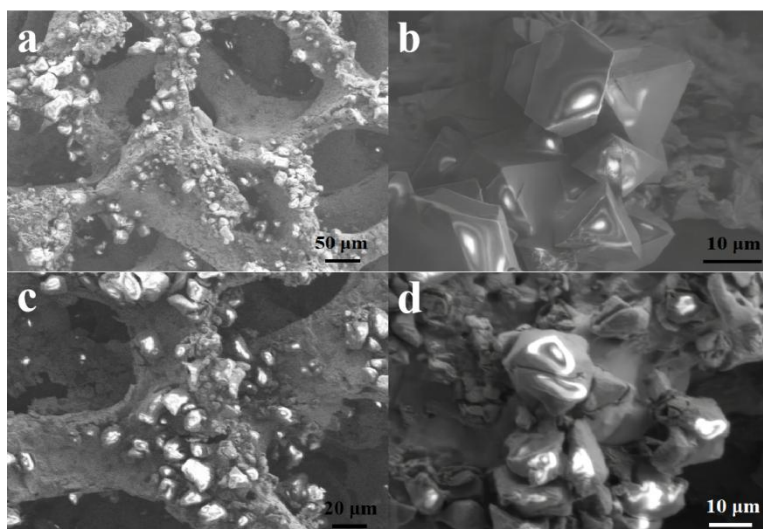


图 3-4 (a, b) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, (c, d) $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ 的扫描电镜图像

Figure 3-4 SEM of (a, b) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, (c, d) $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$

通过利用 XPS 表征, 进一步了解了 $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 催化剂表面的化学成分和元素价态。

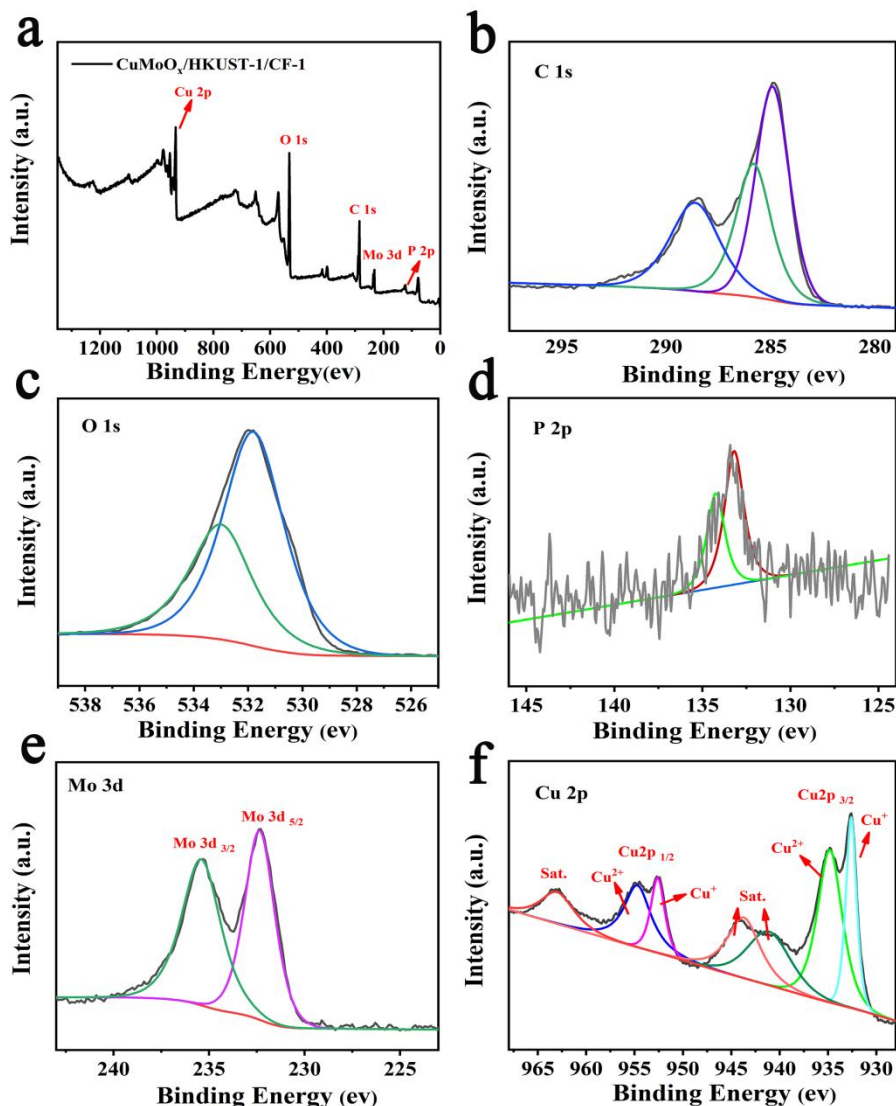


图 3-5 (a) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的 XPS 光谱, (b) C 1s, (c) O 1s, (d) P 2p, (e) Mo 3d 和 (f) Cu 2p 的高分辨率 XPS 光谱

Figure 3-5 (a) XPS spectra of $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$, high-resolution XPS spectra of (b) C 1s, (c) O 1s, (d) P 2p, (e) Mo 3d and (f) Cu 2p

XPS 总谱证实了 C、O、P、Cu、Mo 元素的存在(3-5 a)。图 3-5 b 显示了 C 1s 的 XPS 光谱, 可观察到三个不同的 C 1s 信号。BTC 配体中苯环的 C-C 键是在 284.9 eV 处观察到峰值的原因, C-O/C-OH 物种的存在可以解释在 286 eV 处观察的峰值, 在 288.5 eV 处的峰可归因于是 C=O 所形成的^[120]。在图 3-5 c 中, O 1s 的 XPS 光谱在 531.6、532.5 eV 处的信号分别为 Mo-O 和 H-O-H 键^[95]。P 2p 的光谱包含

了 133 和 134.2 eV 处的峰值(图 3-5 d)，它们对应于磷酸盐中的 P-O 键^[90]。图 3-5 e 显示了 CuO_x-HKUST-1/CF-1 的 Mo 3d XPS 光谱，在 232.3 eV 和 235.4 eV 处的峰分别对应于 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}，这说明了 Mo⁶⁺物种的存在^[120]。图 3-5 f 显示了 Cu 2p 的 XPS 光谱，可以看出 CuO_x-HKUST-1/CF-1 在 934.4 eV 和 954.7 eV 时的结合能分别对应于 Cu²⁺的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}。在 932.4 eV 和 952.5 eV 的峰分别对应于 Cu⁺的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}。此外，在 941.2 eV、943.3 eV 和 962.5 eV 处的三个卫星峰是 Cu²⁺和 Cu⁺的明显特征^[109]。

图 3-6 中的能量色散光谱也验证了 CuMoO_x-HKUST-1/CF-1 中 C、O、P、Cu、Mo 元素的存在。

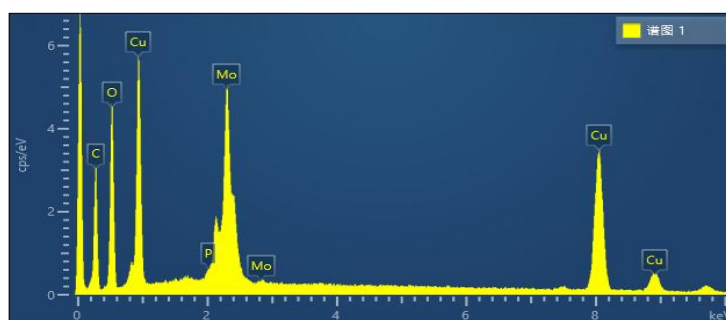


图 3-6 CuMoO_x-HKUST-1/CF-1 样品的能谱图

Figure 3-6 Energy dispersion spectra of CuMoO_x-HKUST-1/CF-1

3.3.2 电催化析氧性能

在 1 M KOH 电解液中，使用标准三电极系统对电极进行电化学测试，以评估电催化剂的 OER 活性。经过 iR 校正后，分析了 LSV 极化曲线(图 3-7)。通过改变前驱体的水热时间研究了催化剂的最佳水热时间，图 3-7a 显示了不同水热时间制备的电极 LSV 极化曲线，从图中可以看出，CuMoO_x-HKUST-1/CF-2(η_{50} = 382 mV) 和 CuMoO_x-HKUST-1/CF-3(η_{50} = 310 mV) 的催化活性低于 CuMoO_x-HKUST-1/CF-1(η_{50} = 290 mV)，这表明 15 h 是合成这种材料的最佳反应时间。图 3-7b 显示了不同水热温度制备的电极 LSV 极化曲线，CuMoO_x-HKUST-1/CF-4(η_{50} = 341 mV) 和 CuMoO_x-HKUST-1/CF-5(η_{50} = 351 mV) 的催化活性也相对较低，表明 120 °C 是合成这种材料的最佳反应温度。图 3-7c 显示了不同金属摩尔比制备的电极 LSV 极化曲线，CuMoO_x-HKUST-1/CF-6(η_{50} = 438 mV) 和 CuMoO_x-HKUST-1/CF-7(η_{50} = 377 mV) 的催化活性仍低于 CuMoO_x-HKUST-1/CF-1，这表明 Mo/Cu = 2/1 是合成这种材料的最佳摩尔比。

图 3-7d 还比较了不同单金属电极的 LSV 极化曲线, $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$ 和 $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ 在 50 mA cm^{-2} 的过电势分别为 538 mV 和 427 mV , 这说明单金属催化剂有一定的局限性, 不利于 OER。此外, 还比较了没有生长 HKUST-1 的电极 LSV 极化曲线, $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 的过电位 ($\eta_{50}=345 \text{ mV}$) 也是高于 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$, 这进一步表明, CuMoO_x 与 HKUST-1 之间的界面电子相互作用可以大大提高 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的催化性能, 有利于加速电荷转移, 从而进一步提高催化剂的性能。 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 表现出更高的 OER 活性, 它在 50 和 100 mA cm^{-2} 时的过电位仅为 290 和 368 mV , 均低于其他制备的催化剂。这表明, 在 $\text{Mo/Cu} = 2/1$, 水热 120°C 保持 15 h 的条件合成的前驱体 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 与 HKUST-1 复合之后具有最优异的 OER 性能。 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 和 HKUST-1 之间的界面电子相互作用提高了 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的催化性能。

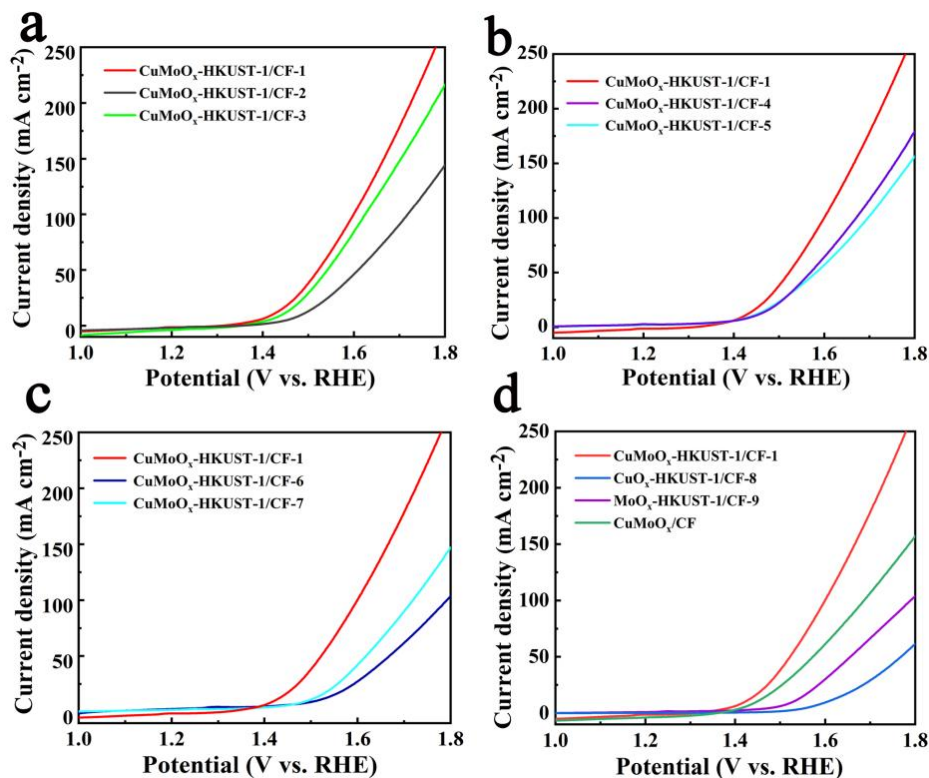


图 3-7 (a) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1, -2, -3}$, (b) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4, -5}$, (c) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6, -7}$, (d) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$, $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 样品的 OER 性能图

Figure 3-7 OER performance of different samples (a) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1, -2, -3}$ (b) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4, -5}$, (c) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6, -7}$ (d) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$, $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$

从 LSV 极化曲线计算出相应的 Tafel 斜率, 从而进一步探究 OER 的反应动力学。从图 3-8 中可以看出, $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的塔菲尔斜率最低, 为 $109.05 \text{ mV dec}^{-1}$, 均低于 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-2}$ ($228.55 \text{ mV dec}^{-1}$)、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-3}$ ($126.11 \text{ mV dec}^{-1}$)、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4}$ ($165.58 \text{ mV dec}^{-1}$)、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-5}$ ($176.18 \text{ mV dec}^{-1}$)、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6}$ ($373.25 \text{ mV dec}^{-1}$)、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-7}$ ($218.78 \text{ mV dec}^{-1}$)、 $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$ ($539.35 \text{ mV dec}^{-1}$)、 $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ ($349.65 \text{ mV dec}^{-1}$) 和 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ ($171.36 \text{ mV dec}^{-1}$)。结果表明, $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 具有高的催化动力学活性, 这可能是由于 MOFs 在泡沫铜表面生长的比较均匀, 增大了催化剂比表面积, 活性位点数目变多, 促进了电荷的快速转移, 具有优异的动力学活性。

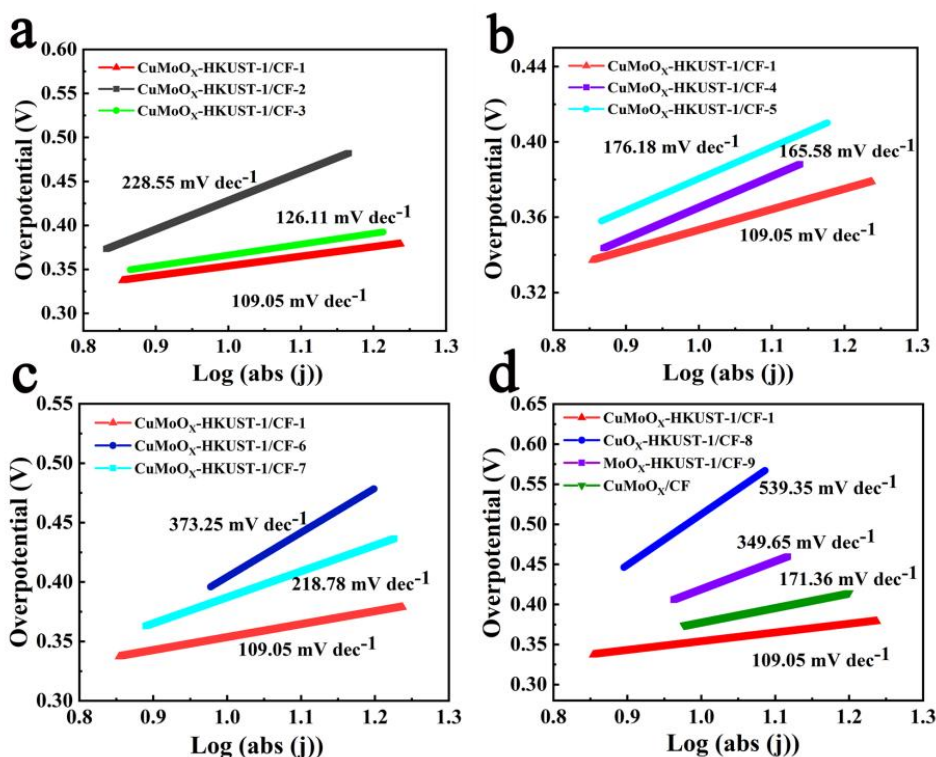


图 3-8 (a) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1, -2, -3}$, (b) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4, -5}$, (c) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6, -7}$, (d) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$, $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 样品的 Tafel 斜率图

Figure 3-8 Tafel slope plots of different samples (a) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1, -2, -3}$, (b) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4, -5}$, (c) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6, -7}$, (d) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$, $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$

电催化剂催化活性的一个重要指标是电化学活性表面积。在不同的扫描速率

(20 mV s⁻¹-140 mV s⁻¹)下，在 0.2-0.3 V 的非法拉第区测量了每种催化剂的循环伏安曲线(图 3-9)，并计算了相应的 C_{dl} 值。

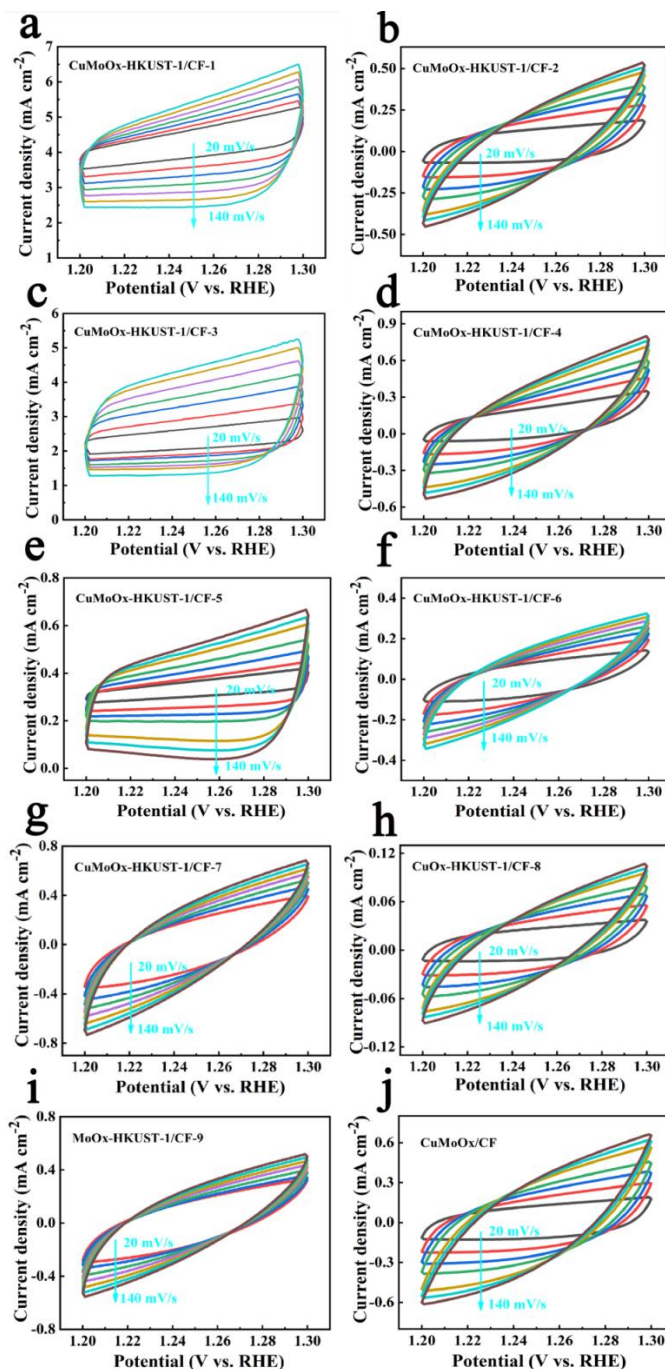


图 3-9 (a-g) CuMoO_x-HKUST-1/CF-1, -2, -3, -4, -5, -6, -7, (h) CuO_x-HKUST-1/CF-8, (i)

MoO_x-HKUST-1/CF-9, (j) CuMoO_x/CF 的循环伏安曲线

Figure 3-9 CV of different samples, (a-g) CuMoO_x-HKUST-1/CF-1, -2, -3, -4, -5, -6, -7, (h)

CuO_x-HKUST-1/CF-8, (i) MoO_x-HKUST-1/CF-9, (j) CuMoO_x/CF

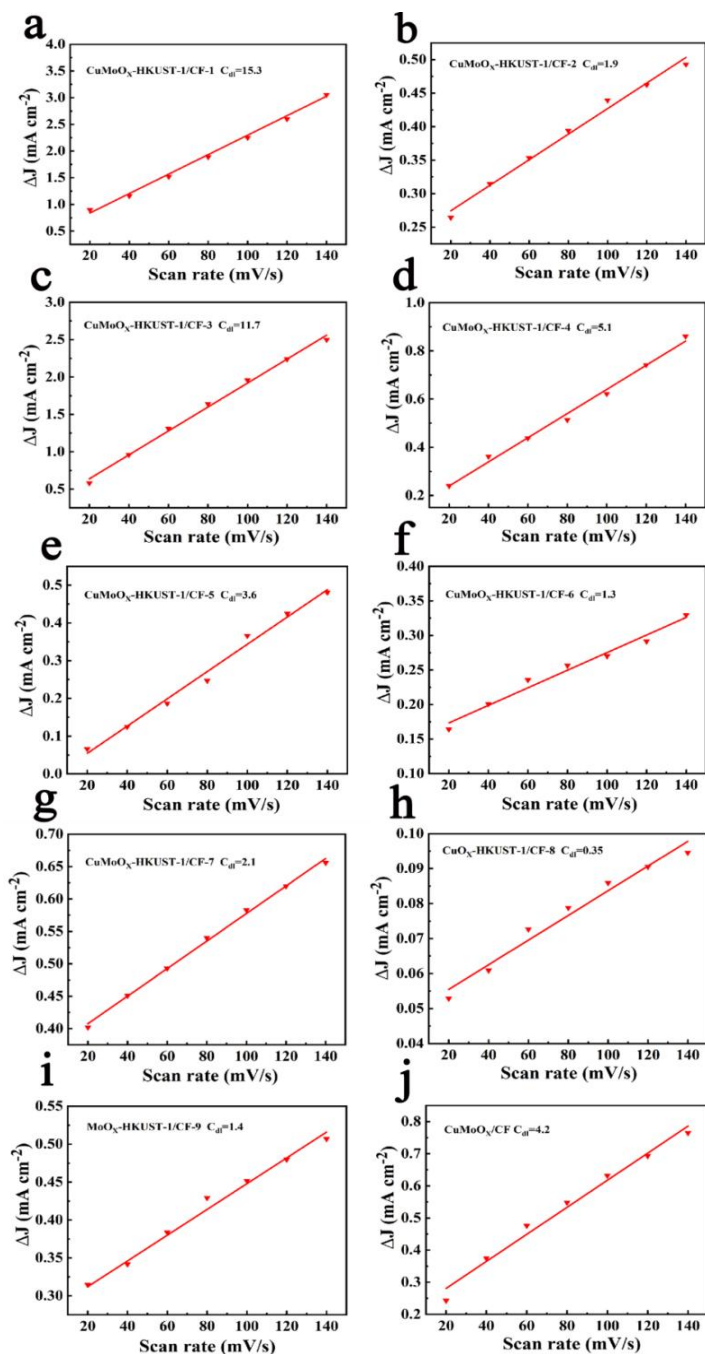


图 3-10 (a-g) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1, -2, -3, -4, -5, -6, -7}$, (h) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, (i) $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$, (j) $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ 的电化学活性比表面积

Figure 3-10 C_{dl} values of different samples, (a-g) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1, -2, -3, -4, -5, -6, -7}$, (h) $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$, (i) $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$, (j) $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$

如图 3-10 所示, $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 的 C_{dl} 值为 15.3 mF cm^{-2} , 大于 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-3}$ (11.7 mF cm^{-2})、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-4}$ (5.1 mF cm^{-2})、 $\text{CuMoO}_x\text{/CF}$ (4.2 mF cm^{-2})、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-5}$ (3.6 mF cm^{-2})、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKU}$

ST-1/CF-7(2.1 mF cm^{-2})、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-2}$ (1.9 mF cm^{-2})、 $\text{MoO}_x\text{-HKUST-1/CF-9}$ (1.4 mF cm^{-2})、 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-6}$ (1.3 mF cm^{-2})和 $\text{CuO}_x\text{-HKUST-1/CF-8}$ (0.35 mF cm^{-2})，这表明 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 样品具有最大的 ECSA，具有最佳的 OER 活性，这与 SEM 的图像和 LSV 测试相一致。结果证明了 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 具有更大的催化活性比表面积，它能暴露更多的活性位点，因此其 OER 性能也得到明显提升。

稳定性是评估催化剂性能的重要指标之一。从图 3-11a 中可以看出，在 CV 循环 2000 次后的 LSV 极化曲线与循环前的曲线相比仅有轻微偏移，表明 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 经过 OER 反应后，稳定地保持了电极材料的催化活性。图 3-11b 是经过循环测试后电极材料的 XRD 图，从图中可以看出，催化剂成分没有发生明显变化，这说明其具有良好的稳定性，在工业生产中具有重要的现实意义。

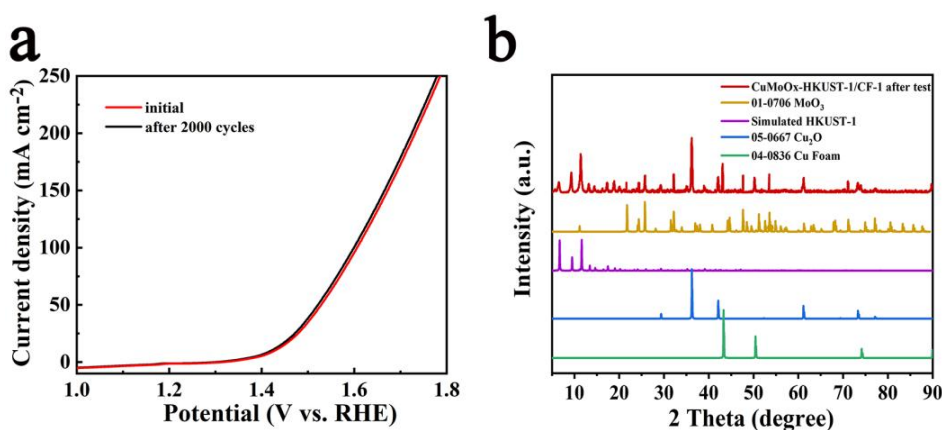


图 3-11 (a) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 循环测试后与初始的 LSV 曲线, (b) $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 经过测试后的 XRD 图

Figure 3-11 (a) LSV curves of $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ after cyclic testing versus initial, (b) XRD patterns after cyclic testing

3.3.3 结论

利用三步合成了 $\text{CuMoO}_x\text{-HKUST-1/CF-1}$ 电极用于碱性溶液中的析氧反应。在金属氧化物表面生长 MOFs 可以形成大量的活性位点和强大的分子间力，缩短了电荷传输路径，增加了活性物质的利用。制备的电催化剂具有突出的催化活性，在 OER 过程中，50 和 100 mA cm^{-2} 时的过电位仅为 290 和 368 mV，其 Tafel 斜率较小，为 $109.05 \text{ mV dec}^{-1}$ 。我们也测试了催化剂的 HER 性能， 10 mA cm^{-2} 时的过电

位为305 mV，显示出较差的HER活性。此外，该催化剂在OER过程中还表现出2000圈循环后的良好稳定性。CuMoO_x和HKUST-1的协同效应可加快电荷转移速率，该结构中的电子传递促进了水分子的吸附和活化，有利于解离产生O₂，从而改善了OER过程的内在动力学。该这项工作为设计高性能低成本的铜基电极材料实现高效析氧提供了可行的方法。

第4章 离子液体功能化 Cu_2O -HKUST-1/IL 的制备及其二氧化碳电还原性能的研究

4.1 引言

随着现代社会的发展,大量化石能源被消耗,空气中的 CO_2 含量不断增加,引发了温室效应和全球变暖等严重的气候和环境问题^[121-123]。为减轻 CO_2 对环境的不利影响, CO_2RR 是一项具有潜在价值的技术^[124-126], 具备温和的反应条件、可控的反应过程、可回收电解质以及无 CO_2 排放等优势^[38, 127], 它利用电力驱动不仅能降低环境中的 CO_2 含量, 封闭碳循环, 还能将 CO_2 转化为可利用且易储存的燃料和化学品, 如 CO 、 CH_4 、 CH_3OH 、 CHCOOH 、 C_2H_4 等^[128-130]。然而, 由于 CO_2RR 过程的多质子耦合和电子传递过程较为缓慢, 还原产物的选择性并未达到预期^[131]。为了应对这一挑战, 提高 CO_2RR 性能的一个重要方向就是制备具有高活性、高选择性和高稳定性的催化剂。

CO 是合成气的主要成分之一, 可作为合成醇和酸等化学品的原料^[132-135]。将 CO_2 还原为 CO 避免了从煤炭和天然气等化石燃料中生产合成气, 是发展可持续能源的可行性战略。将 CO_2 还原为 CO 的研究因其反应路径简单、易于分离而受到广泛关注^[136, 137]。铜是地球上一种丰富的金属元素, 铜基催化剂尤其是 Cu_2O 因具有较好的选择性备受关注, 但它们的吸附性较差^[138-140]。MOFs 的多孔结构和高比表面积能显著促进 CO_2 的吸附。鉴于 Cu_2O 固有的催化活性和 MOFs 的强 CO_2 吸附能力, 将 Cu_2O 与 MOFs 材料复合可以提高催化性能, 复合后的材料具有更大的比表面积和更多的活性位点, 可有效的促进了电子传递, 有利于提升 CO_2RR 性能。

近年来, 具有良好导电性的离子液体(ILs)在 CO_2RR 中得到了广泛的研究^[141], 含有咪唑阳离子的 ILs 可增加 CO_2 的溶解度, 并通过在金属电极表面的协同催化反应降低活化能, 提高 CO_2RR 的选择性^[142, 143]。然而, 将 ILs 直接添加到电解液中, ILs 的高粘度会对气体扩散电解池的寿命产生负面影响。为了消除不利影响, 考虑直接将其与催化剂复合并将 ILs 固定在催化剂表面^[144, 145], 特别是使用具有 C_2 位点的咪唑类 ILs($[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$)与 Cu_2O -MOFs 复合可充分发挥优势, 增强催化剂的导电性, 提高 CO_2RR 为 CO 的选择性。

气体扩散电极(GDE)通常用于 CO_2RR , 其多孔结构有利于加快 CO_2 向电极的转移^[146], 但是气体扩散层(GDL)在反应几小时后就会被淹没, 使原本疏水的 GDL 内部孔隙被电解质填满, 导致 CO_2 扩散距离增加, 使 CO_2 不能到达催化剂表面的活性位点^[147-149]。在材料表面进行疏水改性, 不仅能阻止质子向电极传输, 还能使 CO_2 顺利进入电极, 在一定时间内提高 CO_2RR 性能。

这项工作合成了一种铜基催化剂 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$, $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 对 CO_2 具有很高的吸附性能, 并能促进连续的三相反应。咪唑基 ILs 负载在表面为促进 CO_2RR 提供了低能的途径。疏水性材料 PTFE 的加入抑制了 HER 反应, 增强和调整了 CO_2RR 的选择性。由于系统结构的巧妙构造, $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 对 C_1 产物(CO 和 CH_4)的 FE 为 96.5%, 其中 CO 的 FE 为 92.7%。

4.2 实验部分

4.2.1 实验材料与仪器

表 4-1 化学试剂

Table 4-1 Chemical reagents

药品名称	级别	生产厂家
疏水碳纸	/	高仕睿联广电科技有限公司
碳酸氢钾	分析纯	国药集团
抗坏血酸	分析纯	阿拉丁
五水合硫酸铜	分析纯	阿拉丁
PTFE	/	廊坊润氟龙科技有限公司
萘酚溶液	5%	阿拉丁
1-氯化丁基吡啶	分析纯	阿拉丁
1, 2-二甲基 3-碘化丙咪唑	分析纯	阿拉丁
1-丁基 3-甲基咪唑六氟化磷酸盐	分析纯	阿拉丁

其余重复药品见表 2-1 和 3-1

表 4-2 仪器

Table 4-2 Instrument

仪器名称	生产厂家
高速离心机	常州金坛良友仪器有限公司
磁力搅拌器	巩义市予华仪器有限责任公司
气相色谱仪	日本岛津

其余重复实验仪器见表 2-2

4.2.2 催化剂的制备

Cu₂O 纳米球的合成:将 0.5 mmol CuSO₄ · 5H₂O 溶于 10 mL 的 NaOH 溶液(0.1 M)中, 不断搅拌后形成蓝色的 Cu(OH)₂ 沉淀。然后向上述溶液中加入 0.5 mmol 抗坏血酸, 连续搅拌 15 分钟, 使溶液由蓝色变为橙色。通过离心分离橙色沉淀, 使用去离子水和无水乙醇洗涤三次, 在 50 °C 的真空烘箱中干燥。

HKUST-1 的合成:将 2 mmol Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 和 1 mmol H₃BTC 溶解在 20 mL 的乙醇水溶液(乙醇:去离子水= 1:1)中, 连续超声均匀 15 分钟, 将溶液转移到聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中在烘箱中保持 110 °C 反应 24 小时, 然后自然冷却至室温, 得到蓝色粉末, 通过离心分离蓝色沉淀, 用去离子水和无水乙醇洗涤三次, 在 60 °C 的真空烘箱中干燥。

Cu₂O-HKUST-1 的合成:先将上述合成的 70 mg Cu₂O 纳米球分散在 40 mL 苯甲醇中, 超声处理 20 分钟得到均匀悬浮液。然后将得到的悬浮液转移到烧瓶中, 并在 80 °C 的油浴锅中搅拌 5 分钟。将 0.7 mmol 的 H₃BTC 溶解在 5 mL 的无水乙醇中, 超声形成均匀溶液。将该溶液倒入含有 Cu₂O 悬浮液的烧瓶中, 在 80 °C 下使用磁子连续搅拌 12 h, 待烧瓶自然冷却至室温, 离心收集绿色的 Cu₂O-HKUST-1 沉淀, 然后用去离子水和无水乙醇洗涤三次, 将其置于 60 °C 的真空烘箱中干燥。

Cu₂O-HKUST-1/IL 的合成:称取 0.6 g 合成的 Cu₂O-HKUST-1 和 0.2g 的 [BMIM][PF₆](质量比为 3/1), 将其混合在 10 mL 的丙酮中。将丙酮在 30 °C 的水浴锅中自然蒸干, 收集沉淀得到 Cu₂O-HKUST-1/IL₁。改变质量比为 2/1 和 4/1, 得到 Cu₂O-HKUST-1/IL₁-1 和 Cu₂O-HKUST-1/IL₁-2。Cu₂O-HKUST-1/IL₂ 和 Cu₂O-HKUST-1/IL₃ 的制备方法与 Cu₂O-HKUST-1/IL₁ 相似, 但用 1-丁基吡啶和 1, 2-二

甲基-3-丙基碘化咪唑 ILs 替代[BMIM][PF₆]

工作电极的合成: 将合成好的 5 mg 粉末样品分散并溶解于 250 μL 无水乙醇、200 μL 去离子水和 50 μL 5% 的 Nafion 溶液中, 并加入一定量的 PTFE, 然后将混合物超声 30 分钟。取上述均匀催化剂溶液 50 μL , 滴在 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的疏水碳纸中间, 形成 $0.5 \times 1\text{ cm}$ 的面积大小, 并在室温下干燥。在工作电极制备过程中加入 10 μL 和 20 μL 的 PTFE 的样品分别命名为 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1\text{/PTFE}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1\text{/PTFE}'$ 。

4.2.3 催化剂的电化学测试

采用气体扩散电解池进行电化学测试。使用 0.1 M KHCO_3 溶液作为电解液, 采用的参比电极为 Ag/AgCl 电极, $1 \times 1\text{ cm}^2$ 尺寸的 Pt 片作为对电极, 催化剂沉积在碳纸上作为工作电极。用该方程将所有电位转换为可逆氢电极(RHE): $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.210\text{V} + 0.0591\text{V} \times \text{pH}$ 。使用聚四氟乙烯垫片来固定 Pt 片、阴离子交换膜(用于分隔电解池的阴极室和阳极室)和工作电极, CO_2 气体以 15 mL/min 的速度持续通入。利用辰华 760e 电化学工作站, 扫描速率为 5 mV s^{-1} , 得到了 LSV 极化曲线。LSV 数据采集为多次 CV 循环后的稳态极化曲线。所有样品的电位都被校准为标准氢电极。EIS 和 CV 测试是在东华电化学工作站上进行的。计时电流曲线是通过实施恒定电压于工作电极上, 记录并观察电流随时间变化的关系。

4.3 结果与讨论

4.3.1 结构和形貌表征

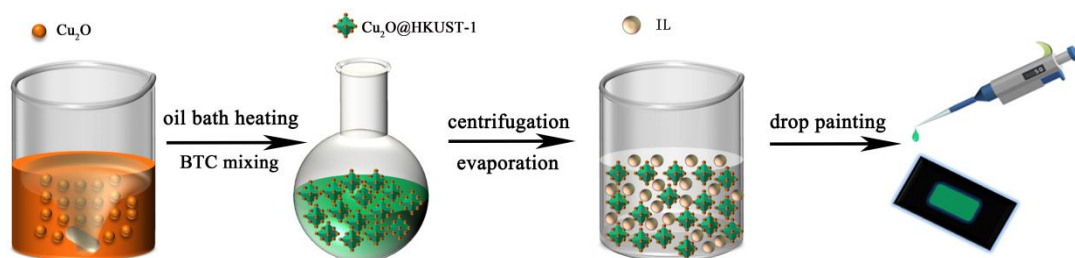


图 4-1 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1\text{/PTFE}$ 复合材料的合成工艺示意图

Figure 4-1 Schematic diagram of the synthesis process of $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1\text{/PTFE}$ composites

催化剂采用简易的合成方法制备, 合成方案如图 4-1 所示。第一步, 将 CuSO_4

· 5H₂O 和 NaOH 两种溶液混合形成 Cu(OH)₂ 沉淀，然后加入抗坏血酸溶液，制备出 Cu₂O 纳米球。随后，Cu₂O 表面经过氧化的过程，在 80 °C 下形成 Cu²⁺，并与 BTC 配体反应，使 HKUST-1 原位生长且 Cu₂O 附着在表面，得到了 Cu₂O-HKUST-1。第三步，将 ILs 与 Cu₂O-HKUST-1 在丙酮中进行复合，并在 30 °C 蒸干丙酮，得到 Cu₂O-HKUST-1/IL₁。随后，将制备好的 5 mg 样品在含去离子水、乙醇、Nafion 和 PTFE 的溶液中超声处理 30 分钟，然后滴加在 1 × 2 cm 的碳纸上作为工作电极。为了评估各种因素对 CO₂RR 性能的影响，制备样品探究了不同组分、离子液体种类、离子液体用量和 PTFE 添加量对电化学催化性能的影响。为了探究 C₂ 碳上带有质子的咪唑类离子液体 [BMIM][PF₆] 对电化学性能的积极影响，用 1-丁基氯化吡啶和 1, 2-二甲基-3-丙基碘化物代替 [BMIM][PF₆] 制备了 Cu₂O-HKUST-1/IL₂ 和 Cu₂O-HKUST-1/IL₃ 样品。为了探究离子液体用量对电化学性能的影响制备了 Cu₂O-HKUST-1/IL₁ (m_{Cu₂O-HKUST-1}/m_{IL} = 3:1)、Cu₂O-HKUST-1/IL₁-1 (m_{Cu₂O-HKUST-1}/m_{IL} = 2:1)、Cu₂O-HKUST-1/IL₁-2 (m_{Cu₂O-HKUST-1}/m_{IL} = 4:1) 样品。为了探究不同的 PTFE 添加量对电化学性能的影响制备了 Cu₂O-HKUST-1/IL₁/PTFE (V_{PTFE} = 10 μL) 和 Cu₂O-HKUST-1/IL₁/PTFE' (V_{PTFE} = 20 μL) 样品。

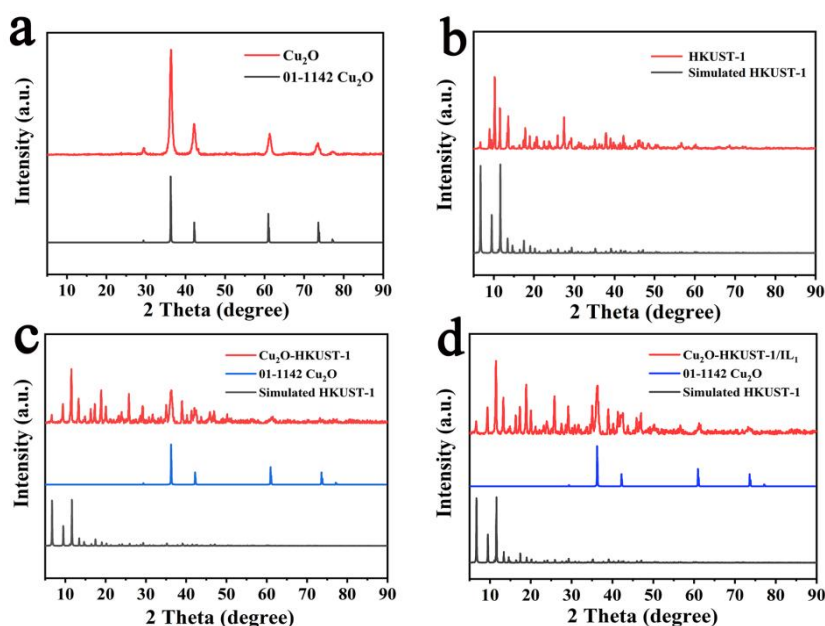


图 4-2 (a) Cu₂O 纳米球, (b) HKUST-1, (c) Cu₂O-HKUST-1, (d) Cu₂O-HKUST-1/IL₁ 的 XRD 图

Figure 4-2 XRD pattern of different samples (a) Cu₂O nanospheres, (b) HKUST-1, (c)

Cu₂O-HKUST-1, (d) Cu₂O-HKUST-1/IL₁

通过 XRD 对合成材料的成分进行分析。图 4-2 a 和 4-2 b 分别显示了合成的 Cu_2O 纳米球和纯 HKUST-1 的 XRD，图中显示了 Cu_2O (JCPDS 01-1142)衍射峰(29.5、36.4、42.3、61.4、73.5 和 77.3°)和 HKUST-1(模拟)特征峰(6.7、10.4、11.6、13.4 和 18.9°)，这证明了它们的成功合成。图 4-2 c 可以看到 Cu_2O -HKUST-1 样品中同时含有 Cu_2O (JCPDS 01-1142)和 HKUST-1(模拟)特征峰，说明 HKUST-1 与 Cu_2O 成功复合。图 4-2d 显示了负载离子液体后 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的 XRD 图谱，XRD 结果表明合成的材料纯度很高，表现出与 Cu_2O -HKUST-1 的特征峰类似，显示了 Cu_2O (JCPDS 01-1142)和 HKUST-1 的特征峰。

使用 SEM 和 TEM 对催化剂的形貌进行了进一步研究。在图 4-3 a 中， Cu_2O 呈现出粗糙疏松的纳米球状颗粒结构，直径约为 100-200 纳米。在 TEM 图像中也可以看到明显的球形特征(图 4-4 a)。在图 4-3 b 中，HKUST-1 的扫描电镜图像显示出规则的八面体形状。图 4-4 b 中的 TEM 测量进一步证实了 HKUST-1 独特的八面体结构。由 Cu_2O 重构而成的 Cu_2O -HKUST-1 的 SEM 图像(图 4-3 c)表明少量 Cu_2O 纳米球被蚀刻并附着在 HKUST-1 的八面体外表面。TEM 图像(图 4-4 c)也表明大部分 Cu_2O 纳米球均匀地附着在 HKUST-1 上。图 4-3 d 和图 4-4 d 展示了负载 ILs 后 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 样品的 SEM 和 TEM 图像，其形态与 Cu_2O -HKUST-1 基本相同，这说明离子液体对催化剂的形貌几乎没有影响。

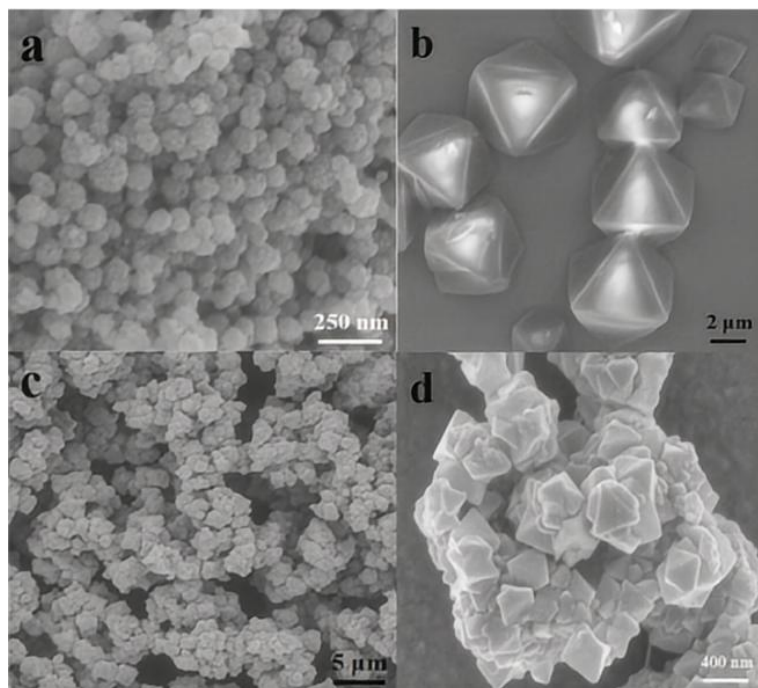


图 4-3 (a) Cu_2O 纳米球, (b) HKUST-1, (c) Cu_2O -HKUST-1, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的 SEM 图

Figure 4-3 SEM of different samples (a) Cu_2O nanospheres, (b) HKUST-1, (c) Cu_2O -HKUST-1, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1

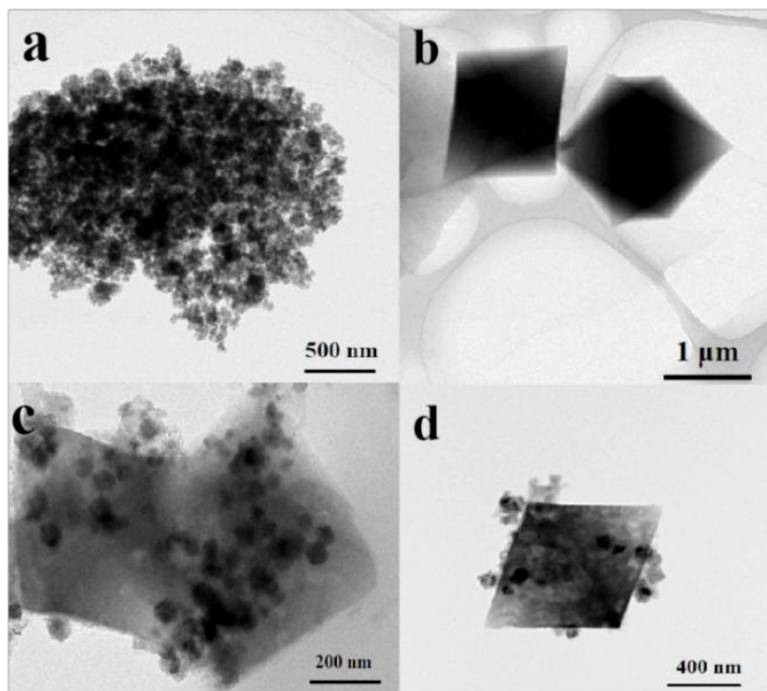


图 4-4 (a) Cu_2O 纳米球, (b) HKUST-1, (c) Cu_2O -HKUST-1, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 透射电镜图

Figure 4-4 Transmission electron microscopy of different samples (a) Cu_2O nanospheres, (b) HKUST-1, (c) Cu_2O -HKUST-1, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1

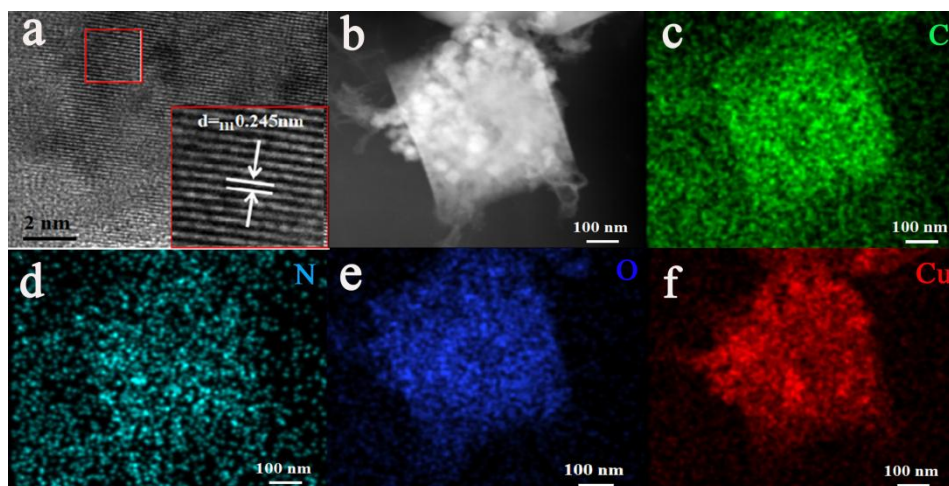


图 4-5 (a) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的高分辨透射图像, (b-f) EDX 元素映射图像

Figure 4-5 Characterization of the Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 (a) HRTEM image, (b-f) EDX elemental mapping images

此外, Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的 HRTEM 图像(图 4-5 a)表明, 0.245 nm 的晶格条纹对应于 Cu_2O 的(111)晶面(JCPDS 01-1142)。图 4-5 b-f 的元素映射图像进一

步表明, C、N、O、Cu 这些元素均匀地分布在 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 上。图 4-6 a, b, c 中的能量色散光谱图验证了 Cu_2O 、HKUST-1、 Cu_2O -HKUST-1 中 C、O、Cu 元素的存在, 在图 4-6 d 中的 EDS 图可以看出 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 中有 C、O、Cu、N、F、P 元素, N、F、P 元素的存在表明了离子液体的存在。图 4-7 为 EDS 的元素含量柱状图, 分别表明了这些催化剂的元素含量。

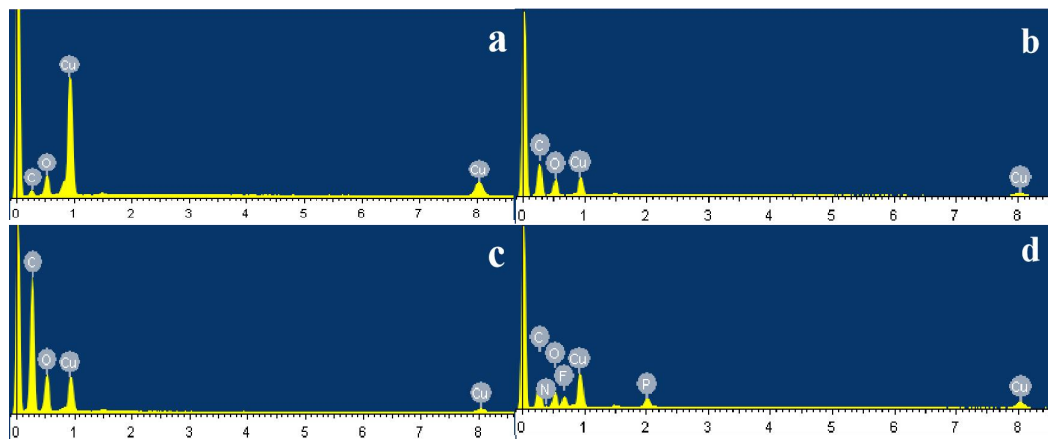


图 4-6 (a) Cu_2O , (b) HKUST-1, (c) Cu_2O -HKUST-1, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的能量色散光谱图

Figure 4-6 Energy dispersion spectra of (a) Cu_2O , (b) HKUST-1, (c) Cu_2O -HKUST-1, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1

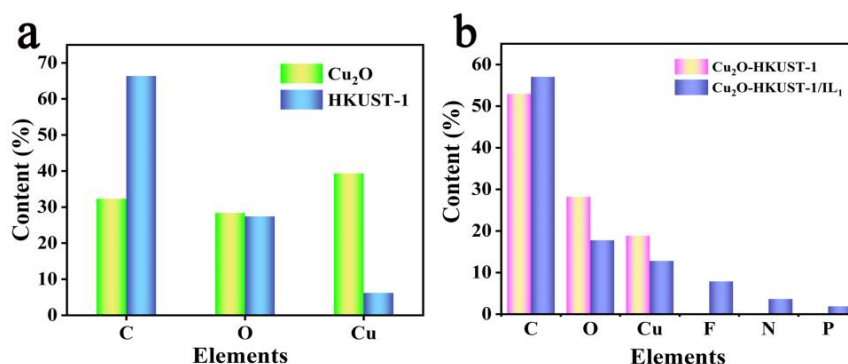


图 4-7 (a, b) Cu_2O , HKUST-1, (c, d) Cu_2O -HKUST-1, Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 EDS 元素含量柱状图

Figure 4-7 Histogram of EDS elemental content of different catalysts (a, b) Cu_2O , HKUST-1, (c, d) Cu_2O -HKUST-1, Cu_2O -HKUST-1/ IL_1

使用傅立叶变换红外光谱(FT-IR)对 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 电催化剂的成分进行了进一步分析, 如图 4-8 所示, 在 727 cm^{-1} 处的峰与 1, 3, 5, 均苯三甲酸中苯环 C=C 键的振动模式有关, 咪唑基阳离子的红外吸收信号(1130 cm^{-1})验证了 ILs 的成功负载^[144], 位于 1365 cm^{-1} 和 1645 cm^{-1} 的峰分别对应于苯环的 C-C 和 -COO- 基团^[151]。

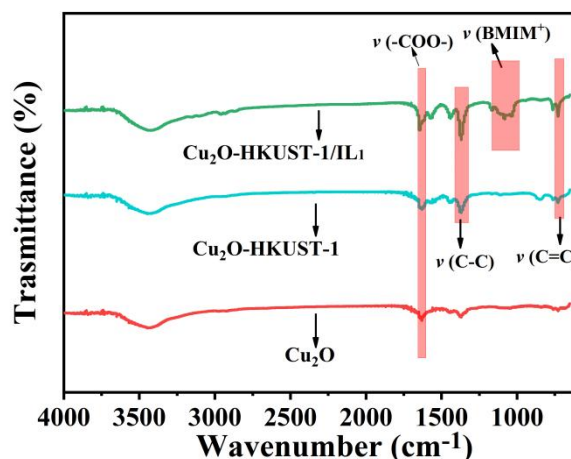
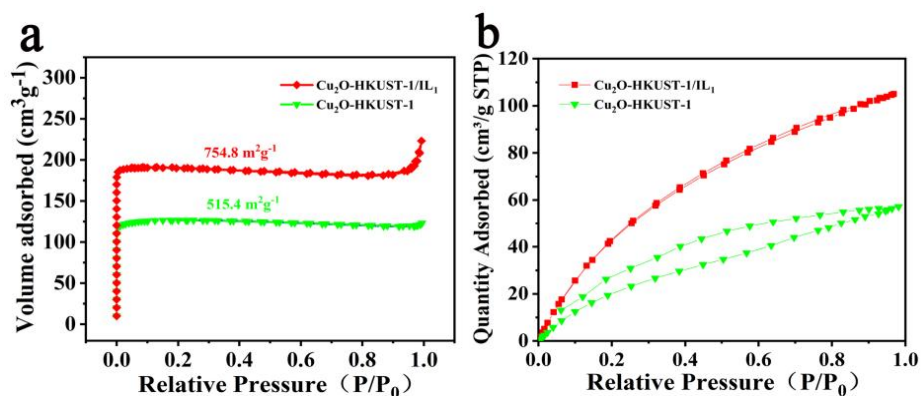


图 4-8 不同样品的红外光谱图

Figure 4-8 FT-IR of different samples

N_2 吸脱附曲线可用来分析催化剂的结构和比表面积。图 4-9 a 表明催化剂中存在微孔结构，孔径结构有利于反应物和产物分子间的物质传递。 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的比表面积 ($754.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 高于 Cu_2O -HKUST-1 的比表面积 ($515.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)。高的比表面积可以增加反应物活性位点的数量，从而提高 CO_2RR 的效率。为评估催化剂吸附 CO_2 的能力，对催化剂又进行了 CO_2 吸附和解吸测试，图 4-9 b 表明 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 更有利于吸附 CO_2 ，这说明负载 ILs 后提高了 CO_2RR 的吸附性，也更有利于提高 CO_2RR 催化性能。

图 4-9 (a) Cu_2O -HKUST-1 和 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的 N_2 吸脱附等温线, (b) CO_2 吸脱附等温线Figure 4-9 (a) N_2 adsorption and desorption isotherms of Cu_2O -HKUST-1 and Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 , (b) CO_2 adsorption and desorption isotherms

通过 XPS 表征进一步研究了 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 催化剂表面的化学成分和元素价态。在图 4-10 a 中， Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的测量总谱显示了 C、N、O、F、P、Cu 元素的存在。在图 4-10 b 中， Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 的 C 1s 信号可分为三个不同

的基团。BTC 上苯环的 C-C 键能是在 284.9 eV 处观察到峰值的原因^[150, 151], 吸附的 ILs 分子和其他可能吸附的 C-O 物种可以解释在 286.4 eV 处观察到的峰值^[144]。在 288.6 eV 处的峰值归因于来自 ILs 负离子中的 C-C 键。N 元素出现两个不同的 N 1s 峰(图 4-10 c), 400.4 和 401.8 eV 处的峰归因于 IL 阳离子中的咪唑氮^[152]。这说明 ILs 已成功负载在 Cu₂O-HKUST-1/IL₁ 复合材料上。样品的 O 1s 光谱在 531.7 eV 和 533.4 eV 处显示出特征峰(图 4-10 d), 533.4 eV 的峰对应于 BTC 配体中的 H₂O/-CHO 基团, 531.7 eV 对应于 -COO- 基团^[120, 152]。在图 4-10 e 中, Cu₂O-HKUST-1/IL₁ 样品显示了 P 的信号, 这两个峰都是来自 ILs 的阴离子 PF₆⁻。XPS 显示了结合能为 136.5 eV(P 2p_{3/2})和 137.1 eV(P 2p_{1/2})的峰, 这些峰被认为是 P 元素的特征^[144]。图 4-10 f 显示了 Cu 2p 的 XPS 光谱, Cu₂O-HKUST-1/IL₁ 的 Cu 2p 光谱在 932.2 eV 和 952.5 eV 处出现的峰值分别对应于 Cu⁺ 的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}^[60, 154]。在 935.1 eV(Cu 2p_{3/2})和 954.3 eV(Cu 2p_{1/2})处观察到的 XPS 峰归因于铜(II)的独特性质^[144]。此外, 在 939.7, 943.9 和 963.4 eV 处出现的三个卫星峰也证明了铜(I)和铜(II)的存在^[155]。

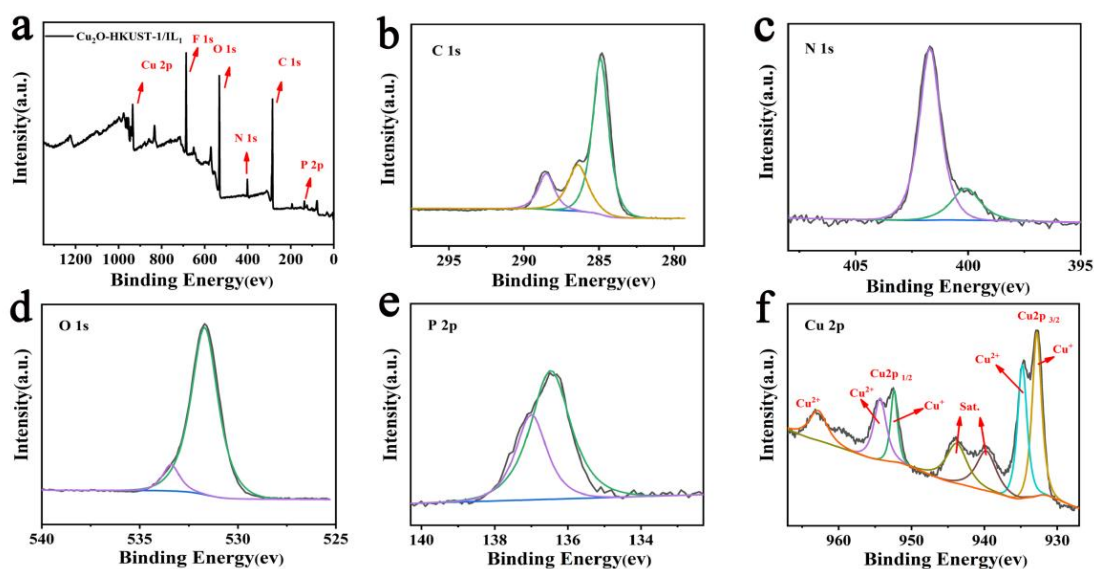


图 4-10 (a) Cu₂O-HKUST-1/IL₁ 的 XPS 总谱, (b) C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) P 2p, (f) Cu 2p 的高分辨率 XPS 光谱

Figure 4-10 (a) XPS spectrum of Cu₂O-HKUST-1/IL₁, (b) high-resolution XPS spectra of C 1s, (c) N 1s, (d) O 1s, (e) P 2p, (f) Cu 2p

4.3.2 电催化二氧化碳还原性能

为了确定不同催化剂材料对 CO_2RR 产物选择性的影响, 使用流动电解池在不同电势下进行了电化学测试, 以 0.1 M KHCO_3 作为电解质溶液, 评估了各种催化剂材料的电催化活性。气体成分采用气相色谱(GC)进行定量检测, 液体成分则采用核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)进行分析。从图 4-11 中可以观察到没有任何液体产物生成, 在该系统中检测 CO_2RR 的三种产物为 H_2 、 CO 和 CH_4 。

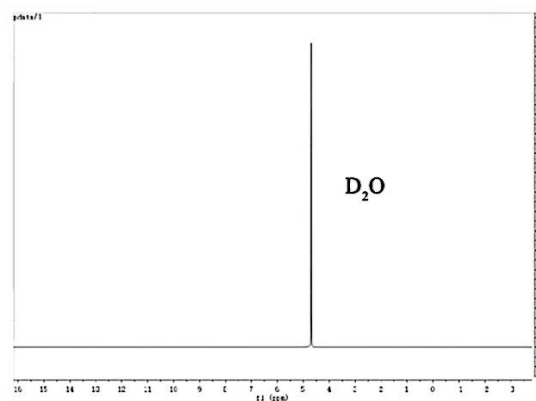


图 4-11 CO_2RR 后电解液的 $^1\text{H NMR}$ 分析

Figure 4-11 $^1\text{H NMR}$ electrolyte analysis after the electroreduction reaction

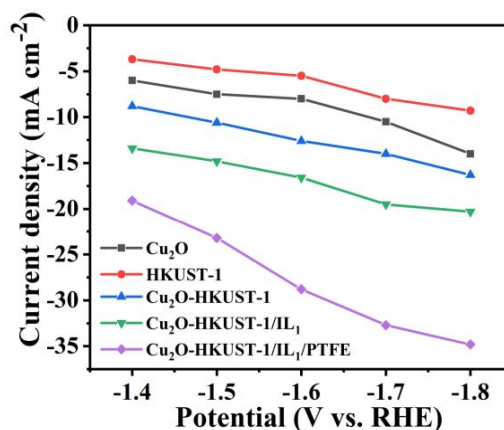


图 4-12 不同样品的总电流密度对比图

Figure 4-12 Comparison of total current density of different samples

测试了不同样品在不同电压下的电流密度如图 4-12 所示, $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 在所有电位中的电流密度均大于其他制备样品, 在 -1.8 V vs. RHE 时的电流密度为 35 mA cm^{-2} , 这有利于有效提高电还原的效率。图 4-13 显示了在 CO_2 饱和的 0.1 M KHCO_3 溶液和 Ar 饱和的 0.1 M KHCO_3 溶液中测量的 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 样品 LSV 曲线, 结果表明, CO_2 饱和溶液中的电流密度高于 Ar 饱和电

解质条件下的电流密度, 这说明它是一种有效的 CO_2RR 催化剂。为了进一步评估 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 的催化效果, 根据相应的 FE 计算了不同电位下 CO_2RR 和 H_2 的部分电流密度(图 4-14a), 可以看到在 -1.7 V vs. RHE 时 CO_2RR 的电流密度可达 32.7 mA cm^{-2} , 而 H_2 的电流密度仅为 1.5 mA cm^{-2} , 这说明该催化剂对 CO_2RR 十分有利。从图 4-14b 可以看出, 在 -1.7 V vs. RHE 时 CO 的部分电流密度达到最大值 30.4 mA cm^{-2} , 这表明了在该电压下对 CO 优异的选择性。

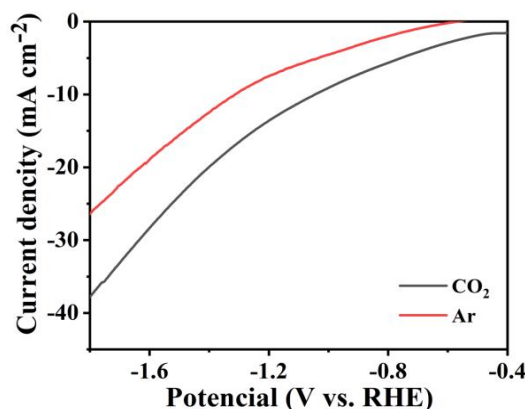


图 4-13 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 在 Ar 饱和 0.1 M KHCO_3 溶液和 CO_2 饱和 0.1 M KHCO_3 溶液中测试的 LSV 曲线

Figure 4-13 LSV in CO_2 -saturated 0.1 M KHCO_3 solution and Ar-saturated 0.1 M KHCO_3 solution of $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$

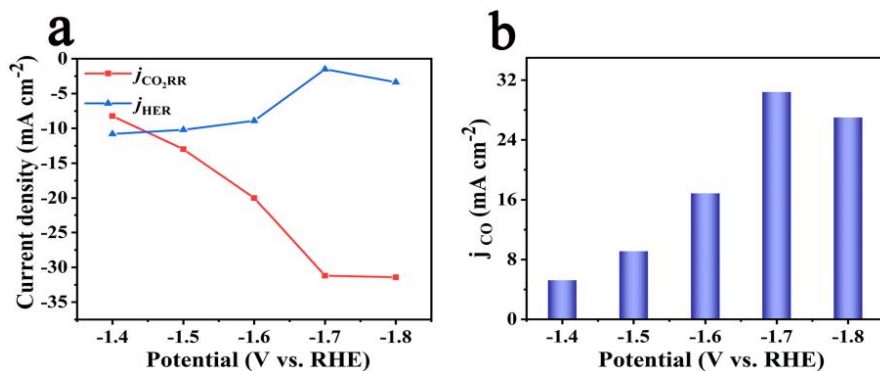


图 4-14 (a) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 在 CO_2RR 和 HER 反应的电流密度折线图, (b) CO 的部分电流密度柱状图

Figure 4-14 (a) Line plots of current densities for CO_2RR and HER reactions of $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$, (b) Histogram of partial current densities for CO

对合成的催化剂在 -1.4 至 -1.8 V vs. RHE 电压下不同产物的 FE 进行了比较。与 Cu_2O 相比, $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 在 -1.6 V vs. RHE 时具有较高的 FE_{CO} , 可达到 63% (图 4-15), 而 Cu_2O 则主要以产氢为主。 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 样品 CO_2RR 效率的显著

提高可归因于其大的比表面积,这使得材料表面有大量的活性位点用来吸附 CO_2 。

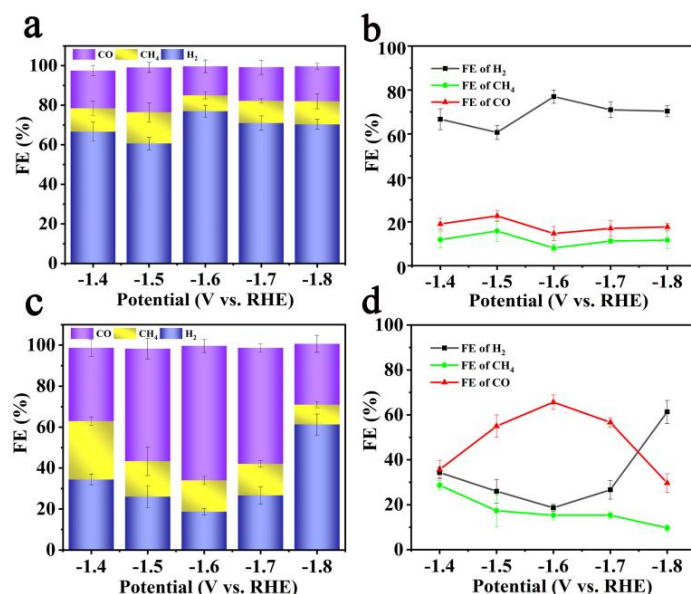


图 4-15 (a, b) Cu_2O , (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 在不同电位下的法拉第效率的柱状图和折线图

Figure 4-15 Histogram and line graph of Faraday efficiency of samples (a, b) Cu_2O and (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ at different applied potentials.

在 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 的基础上, 对使用不同种类 ILs 复合后的样品 CO_2RR 效率进行了比较。图 4-16 a, b 中, $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$ 的 FE_{CO} 在 -1.6 V 至 -1.8 V vs. RHE 的电压可保持在 60% 以上, 尤其是在 -1.8 V vs. RHE 电位下的 FE_{CO} 可达 80.3%。 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_2$ 的 FE_{H_2} 在 -1.4 至 -1.8 V vs. RHE 的关系中几乎保持在 50% (图 4-16 c, d), 而在图 4-16 e, f 中, $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_3$ 的 FE_{CO} 在较高的 -1.7 V 和 -1.8 V vs. RHE 电位下仅能达到约 50%。这表明不含有 $\text{C}_2\text{-H}$ 质子的咪唑类 ILs 的 CO_2RR 性能相比有 $\text{C}_2\text{-H}$ 质子的咪唑类 ILs 较差, 咪唑阳离子的存在提高了电极在非水基介质中将 CO_2 转化为 CO 的效率, 性能的提高与咪唑阳离子上的 $\text{C}_2\text{-H}$ 质子有关, 咪唑的 $\text{C}_2\text{-H}$ 质子在促进电还原为 CO 上十分有效^[143]。

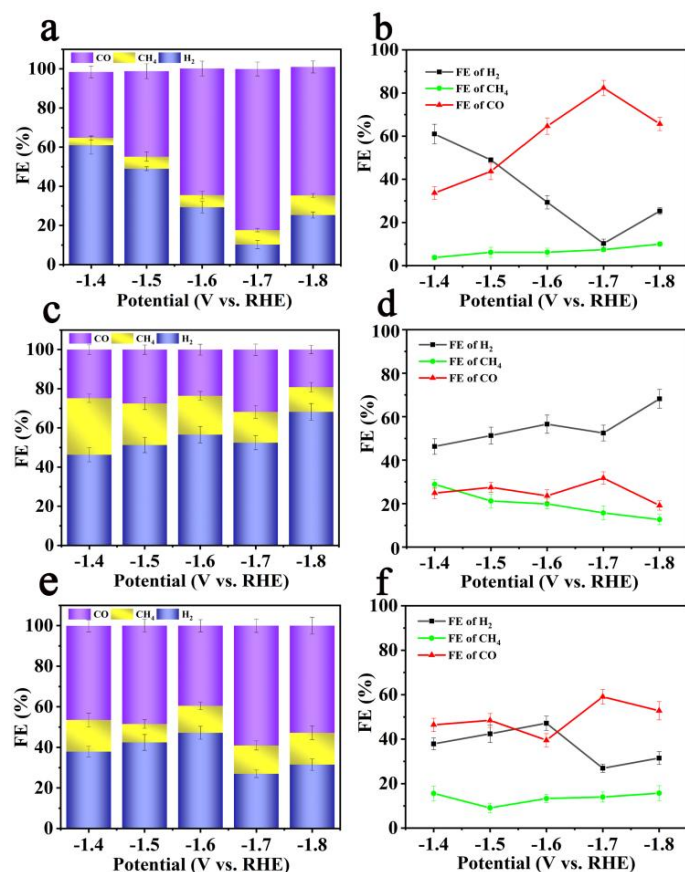


图 4-16 (a, b) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$, (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_2$, (e, f) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_3$ 在不同电位下的法拉第效率的柱状图和折线图

Figure 4-16 Histogram and line graph of Faraday efficiency of samples (a, b) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$, (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_2$, (e, f) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_3$ at different applied potentials

基于使用性能最好的咪唑类 ILs 合成催化剂的基础上, 探究了不同量的 ILs 进行修饰对 FE 的影响。与 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 催化剂相比, ILs 复合后的催化剂 ($\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$) 的 FE_{H_2} 在 -1.7 V 至 -1.8 V vs. RHE 显著降低(图 4-17 c, d), 这表明复合在 MOF 表面的 ILs 对 HER 有抑制作用。随着 ILs 含量的逐渐增加(图 4-17a, b), FE_{CO} 和 FE_{H_2} 在较低电压下 -1.4 V 至 -1.5 V vs. RHE 时相近, 在高电压下与 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$ 样品相比, $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$ 催化剂的 FE_{CO} 也相对较低, 可能由于 ILs 量过多堵塞了 MOFs 的孔径。与此相反, ILs 负载的量过少会导致较强的 HER 过程, 并显示出低的 FE_{CO} (图 4-17 e, f)。这说明 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 与 ILs 的质量比为 3/1 时最有利于 CO_2RR 。

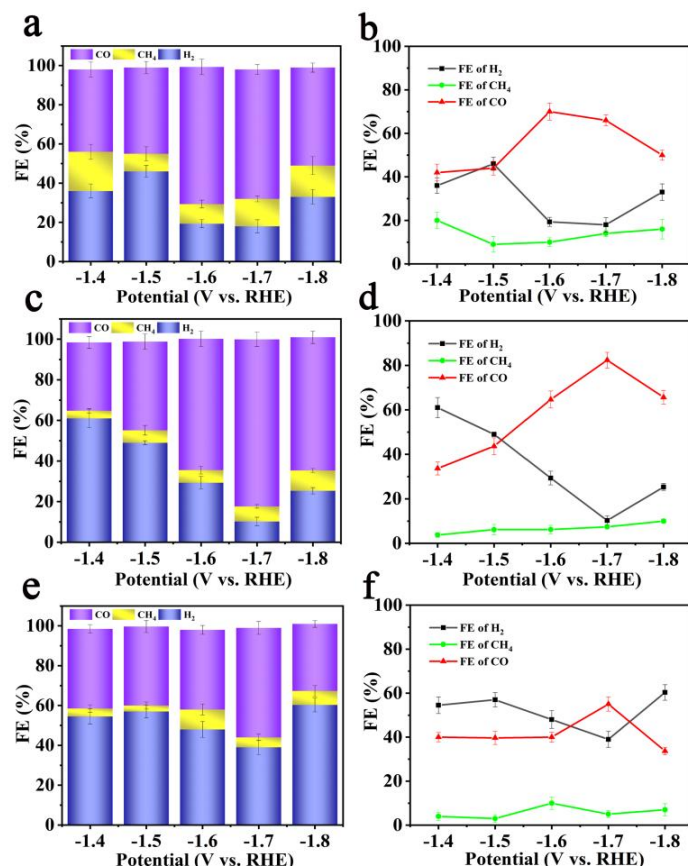


图 4-17 (a, b) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_{1-1}$, (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$, (e, f) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_{1-2}$ 在不同电位下的法拉第效率柱状图和折线图

Figure 4-17 Histogram and line graph of Faraday efficiency of samples (a, b) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_{1-1}$, (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$, (e, f) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_{1-2}$ at different applied potentials

在电极制备过程中添加了不同量的 PTFE，并观察催化剂 FE_{H_2} 的变化。将不添加 PTFE 的 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$ (图 4-18a, b) 与添加 PTFE 的 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 进行比较，可以明显看出添加适量的 PTFE 会在一定程度上降低 FE_{H_2} 并提高 FE_{CO} 。PTFE 的加入提高了材料的疏水性，阻止了质子传输到电极，使 CO_2 能够顺利进入电极^[147, 148]，提高了 CO_2RR 性能。图 4-18 c, d 显示的 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$ 在 -1.7 V vs. RHE 的 FE_{CO} 高达 92.7%，表明该样品对 CO 具有极佳的选择性。CO 产物的优异选择性和较低的氢气产生量表明， $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1}$ 被 ILs 修饰之后再通过添加适量的 PTFE 提高了材料的疏水性，增强了对 CO_2 的吸附。ILs 与 MOFs 复合后在金属表面发生的催化反应增加了 CO_2 的溶解度，降低了反应的活化能。PTFE 的加入增强了催化剂表面的疏水性并抑制了 HER 过程。二者的协同作用提高了催化剂的性能。当继续增加 PTFE 的量时，

如图 4-18 e, f 所示, 在整个测试电压范围内氢气的产生占主导地位, 在-1.4 至-1.6 V vs. RHE 时, FE_{H_2} 几乎达到了 80%。这表明添加过量的 PTFE 对 CO_2RR 有负面影响, 这是由于过量的 PTFE 使催化剂表面疏水性过强, 严重干扰了固-液-气三相反应, 不利于 CO_2RR 产物的生成。

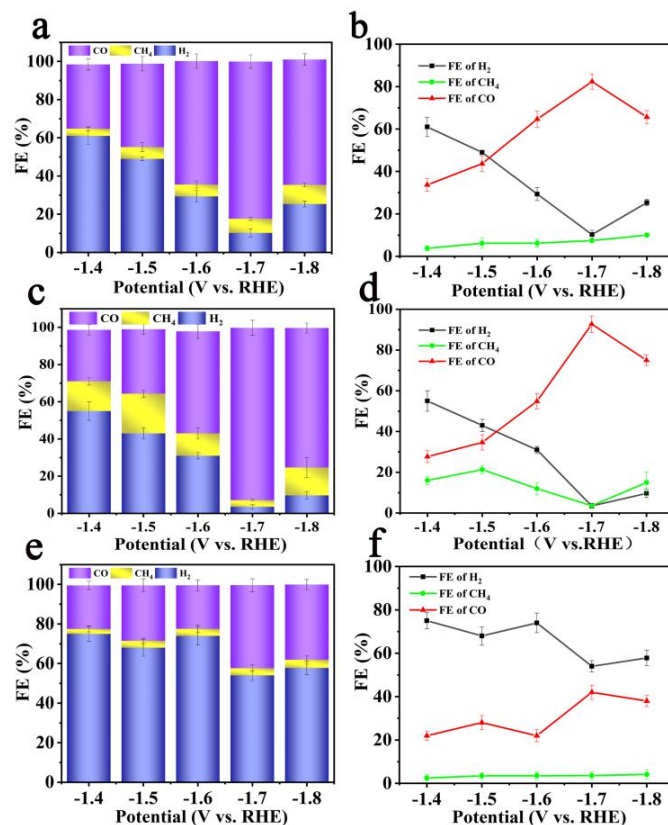


图 4-18 (a, b) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$, (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$, (e, f) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}'$ 在不同电位下的法拉第效率柱状图和折线图

Figure 4-18 Histograms and line plots of Faraday efficiency of samples (a, b) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$, (c, d) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}$, and (e, f) $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1/\text{PTFE}'$ at different applied potentials

为了了解材料表面疏水性对催化剂性能的影响, 对固液界面的接触角进行了测试。加入适量的 PTFE 后接触角从 62° (图 4-19 a) 扩大到 145° (图 4-19b), 在 CO_2RR 测试后也测试了其接触角, 如图 4-19c 所示为 133° , 这证明催化剂还保持着疏水的性质, 具有较好的稳定性。PTFE 修饰的催化剂保持了疏水性, 避免了溢流现象, 使催化剂层保持了气液平衡的微环境, 为 CO_2RR 创造了一个持久的固液气界面。但加入过量的 PTFE 导致接触角过大 (图 4-19d), 这也意味着催化剂表面疏水性过强干扰了固-液-气三相反应使其性能变差。

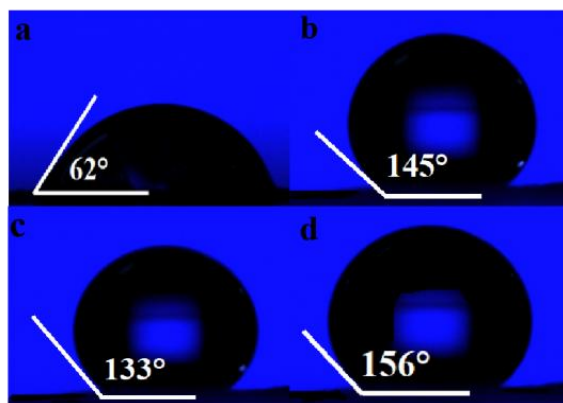


图 4-19 (a) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 , (b) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE, (c) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE 在测试后, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE' 样品的接触角测试

Figure 4-19 (a) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 , (b) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE, (c) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE after test, (d) Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE' contact angle of different samples

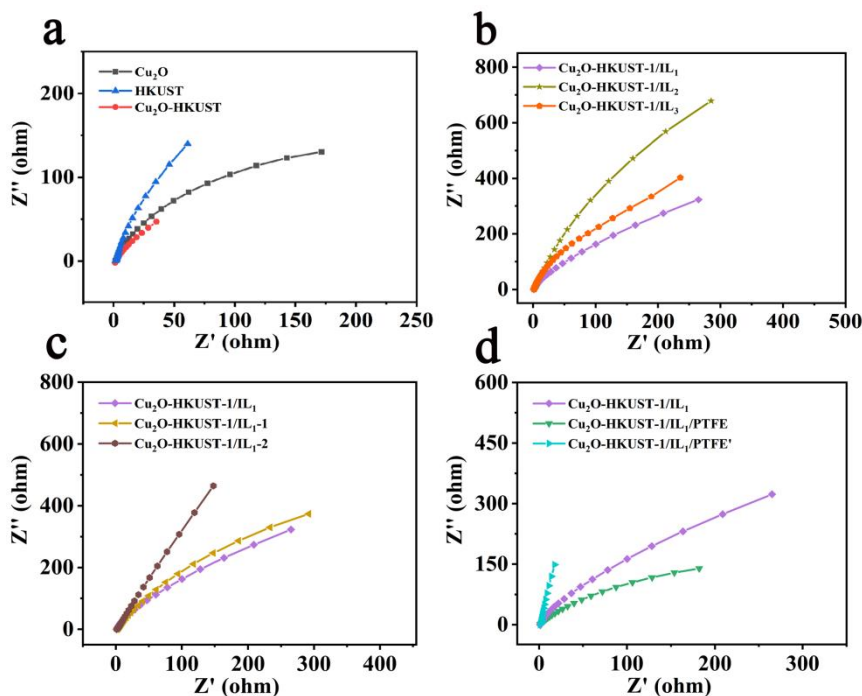


图 4-20 (a) 不同组分, (b) 不同种类的离子液体, (c) 离子液体的不同含量, (d) 不同 PTFE 添加量的样品电化学阻抗谱

Figure 4-20 Electrochemical impedance spectra of samples. (a) different composition, (b) different kind of ILs, (c) different ILs contents and (d) different PTFE addition amounts.

为了进一步研究样品的动力学特性, 进行了电化学阻抗谱测试。在图 4-20 a 中, Cu_2O -HKUST-1 复合材料的电荷转移阻抗小于纯 Cu_2O 和 HKUST-1, 表明复合催化剂的电荷转移速度更快。图 4-20 b 表明在 C_2 位置有质子的咪唑类离子液

体在电催化过程中具有较快的电荷转移速率。在图 4-20 c 中看出 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/IL}_1$ 显示出更小的电荷转移电阻, 这说明 $\text{Cu}_2\text{O-HKUST-1/ILs} = 3/1$ 为催化剂的最佳质量比。图 4-20d 表明添加适量的 PTFE 会减小电荷转移电阻, 但 PTFE 的过量添加会增加电荷转移电阻从而使材料的活性降低。

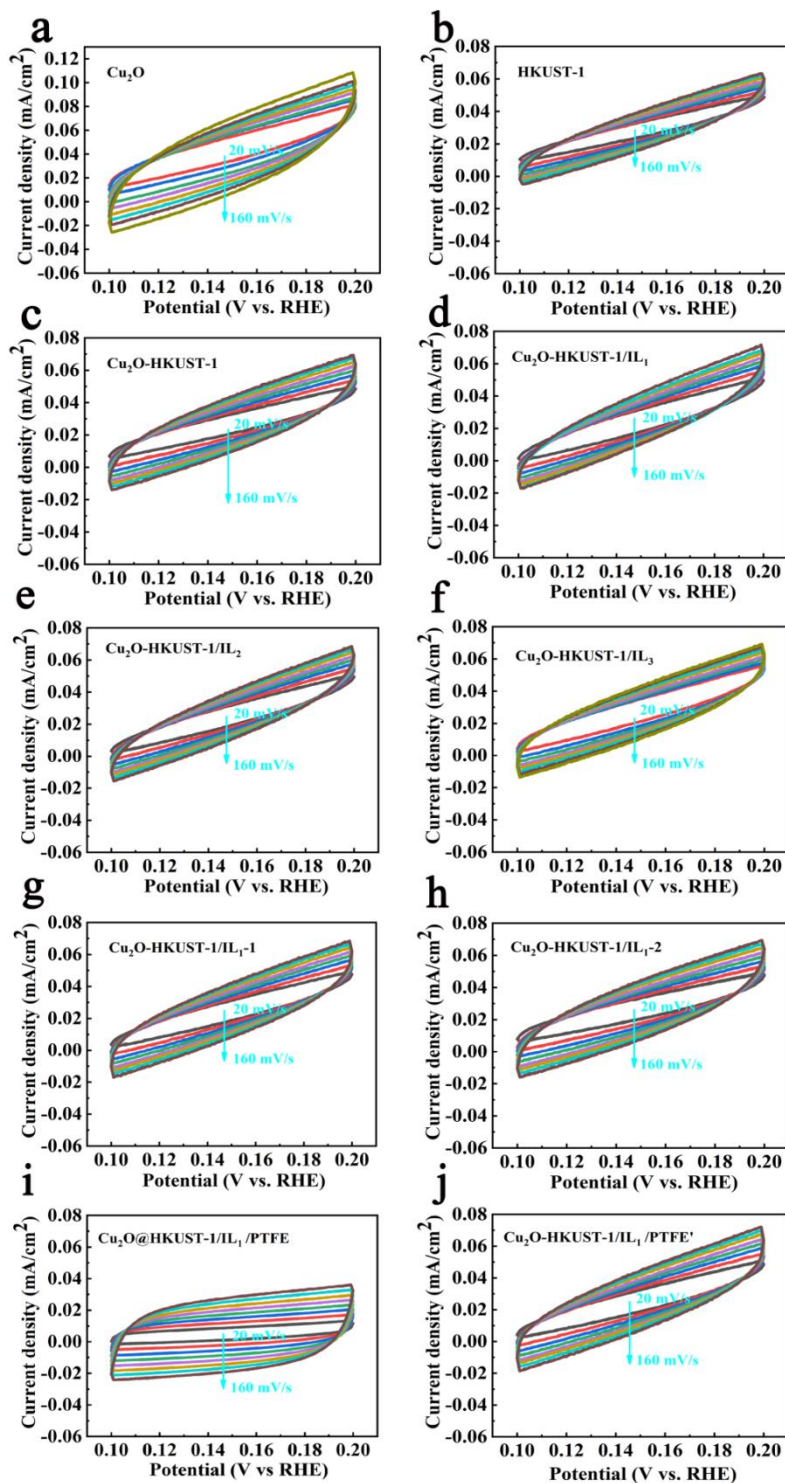


图 4-21 样品在 $20\text{-}160\text{ mV s}^{-1}$ 扫速下的循环伏安曲线

Figure 4-21 The CV of all catalysts at different rates from $20\text{ to }160\text{ mV s}^{-1}$

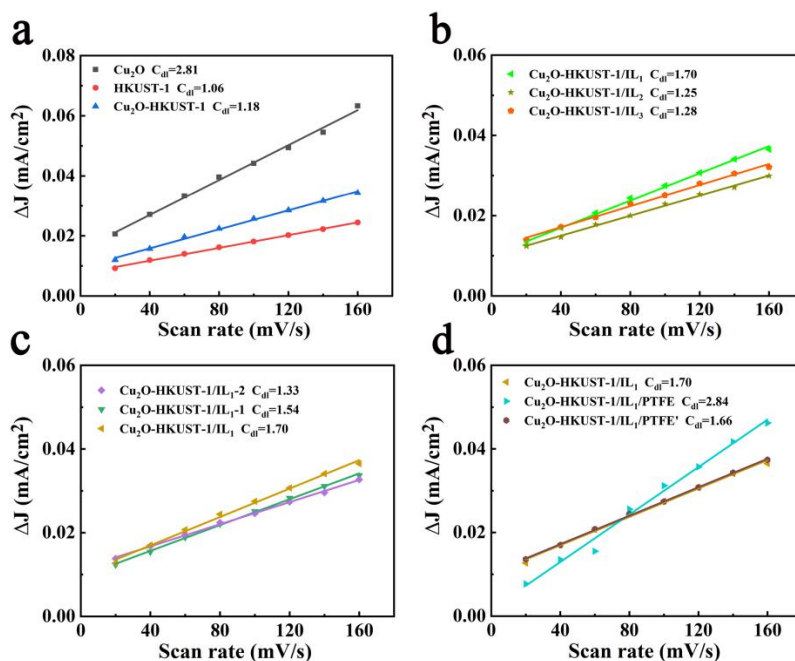


图 4-22 (a)不同组分, (b)不同种类离子液体, (c)离子液体的不同含量, (d)不同 PTFE 添加量样品的电化学活性比表面积

Figure 4-22 C_{dl} of all samples (a) different composition, (b) different kind of ILs, (c) different ILs contents and (d) different PTFE addition amounts.

为了研究催化剂活性位点的数目, 利用电化学双层电容来评估不同催化剂的电化学活性表面积。根据图 4-21 的 CV 曲线拟合的 C_{dl} 值(4-22), 表明 Cu_2O 具有较高的双层电容, 这意味着其具有较大的活性表面积, 但其大部分活性位点主要参与 HER 过程, 这一点从其较高的 FE_{H_2} 可以看出。 Cu_2O -HKUST-1/IL₁/PTFE 催化剂具有最大的电化学活性表面积(2.84 mF cm^{-2})。而其他样品的 C_{dl} 值较小, 这表明其他样品活性位点数量较少, 不利于 CO_2RR 反应。

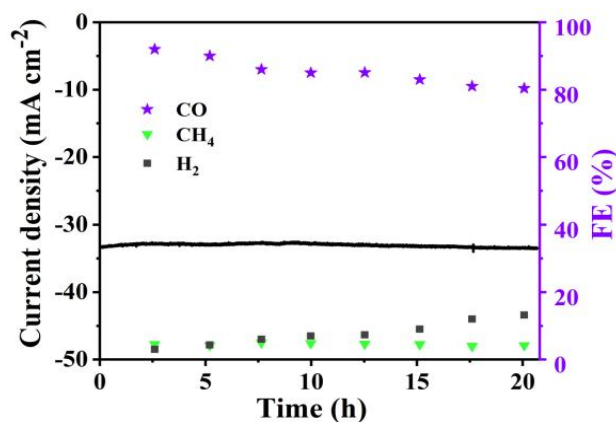
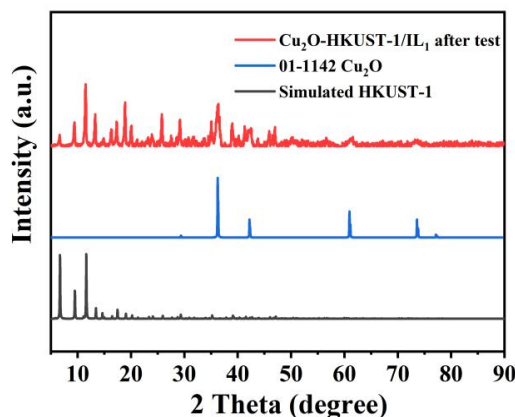


图 4-23 Cu_2O -HKUST-1/IL₁/PTFE 的长期稳定性测试

Figure 4-23 Long-term stability tests for Cu_2O -HKUST-1/IL₁/PTFE

图 4-24 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 测试后的 XRD 图样Figure 4-24 The XRD patterns of Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 after test

为了评估电极在 CO_2RR 的稳定性,在 -1.7 V vs. RHE 下进行了长时间的电解。如图 4-23 所示, Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE 表现出卓越的稳定性。几乎没有波动的 i - t 曲线证明电极能在 20 小时内保持稳定的电流而不会发生衰减, FE_{CO} 能保持在 80% 以上, 这表明它在 CO_2RR 中具有良好的电化学稳定性。此外, 对 CO_2RR 后的样品进行了 XRD 测试, 其 XRD 图的特征峰与测试前基本相同(图 4-24), 这说明 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 在电催化过程中保持了组分几乎不变, 具有优异的稳定性。

4.3.3 结论

在此, 设计并合成了复合催化剂 Cu_2O -HKUST-1/ IL_1 /PTFE 用于 CO_2RR 。催化剂在 -1.7 V vs. RHE 下生成 C_1 产物时表现出优异的催化活性, CO 的 FE 高达 92.7%。该催化剂具有优异的稳定性, 在超过 20 小时的电解后, 催化剂的电流密度几乎保持不变, FE_{CO} 可以保持在 80% 以上。优化后的催化剂具有良好的 CO_2RR 性能可能与以下因素有关: Cu_2O 和 HKUST-1 作为活性位点对 CO_2 具有高吸附性, ILs 提高了 CO_2RR 的选择性, 构建 PTFE 疏水界面对 HER 反应的有效抑制。具有疏水界面的离子液体功能化 Cu_2O -HKUST-1 复合材料可提高催化剂的稳定性和活性, 为 CO_2RR 反应促进 CO_2 转化为 CO 提供了新方法。

第5章 总结与展望

5.1 总结

本文使用价格低廉的过渡金属为原料,制备出以泡沫钴为基底的磷掺杂双金属氧化物阵列 P-CoMoO₄/CF-1 用于电解水,以泡沫铜为基底的双金属复合催化剂 CuMoO_x-HKUST-1/CF-1 用于析氧反应,具有疏水界面并负载离子液体的复合催化剂 Cu₂O-HKUST-1/IL₁/PTFE 用于二氧化碳电还原反应,主要内容如下:

(1) 采用简单的水热合成、浸渍生长和退火方法制备出在泡沫钴上原位生长的 P-CoMoO₄/CF-1 复合电催化剂。该催化剂对 HER 和 OER 均表现出优异的催化活性,HER 和 OER 的过电位分别为 28 mV@10 mA cm⁻² 和 292 mV@100 mA cm⁻²。P-CoMoO₄/CF-1 同时作为电解水过程的阳极和阴极时仅需 1.66 V 的电压就能提供 100 mA cm⁻² 的电流密度,并在 50 mA cm⁻² 的电流密度下能保持 24 小时以上的长期稳定性。空心纳米管阵列增大了催化剂的比表面积,使其有更多的活性位点,有利于电子与质子的传输,较低的 Tafel 斜率也说明其具有优良的动力学性能,这表明界面工程是一种可以改善界面反应动力学和催化剂活性的方法,该工作为可控合成高效的电解水催化剂提供了依据。

(2) 鉴于前一个工作中泡沫钴较高的成本,使用价格低廉的泡沫铜为基底,采用水热,退火和再水热的方法制备了金属氧化物和 MOFs 的复合电催化剂 CuMoO_x-HKUST-1/CF-1。对于碱性条件下 OER 反应,在过电位为 290 mV 时电流密度可达到 50 mA cm⁻²,塔菲尔斜率为 109.05 mV dec⁻¹,相对较小。此外,催化剂具有良好的稳定性,在循环 2000 圈后 LSV 极化曲线只有微小的偏移。CuMoO_x 与 HKUST-1 之间存在协同效应,可促进电荷转移速率,加快反应的动力学。催化剂结构中的电子转移促进了水分子的吸附和活化,有利于 OER 过程 O₂ 的逸出。该工作为设计低成本的铜基催化剂以实现高效析氧提供了合成思路。

(3) 在第二项工作中鉴于铜基催化剂较差的析氢性能,合成了一种用于 HER 的竞争反应 CO₂RR 的铜基催化剂 Cu₂O-HKUST-1/IL₁/PTFE。Cu₂O-HKUST-1/IL₁/PTFE 在 -1.7 V vs. RHE 时对 C₁(CO 和 CH₄) 的 FE 为 96.5%,特别是对 CO 的 FE 为 92.7%。该催化剂具有优异的稳定性,在超过 20 个小时的电解后,其电流密

度几乎不变, FE_{CO} 保持在 80%以上。较高的选择性归因于 Cu_2O -HKUST-1 对 CO_2 具有很高的吸附性能, 负载咪唑基离子液体为促进 CO_2RR 提供了低能耗途径, 疏水性材料 PTFE 的加入抑制了 HER 副反应, 并能促进连续的三相反应。离子液体和疏水材料的协同作用有利于提高催化剂的选择性并加快电荷转移速率, 该工作为设计具有大比表面积、高吸附量和高选择性的 MOFs 基催化剂提供了新方法。

5.2 展望

本论文在探索过渡金属氧化物的制备及电催化活性的提升上有所进展, 然而在对材料测试后稳定性的研究和反应机理的认识上还不深入, 可以通过对测试后样品进行多种表征和学习理论计算等进一步深入的了解电催化的过程。

对于所制备的过渡金属基复合材料的结构分析不够深入, 需采用球差电镜、同步辐射等更先进的表征手段, 在分子和原子尺度上深入研究催化剂的结构。

参考文献

- [1] Li J, Jing Z, Bai H, etc. Optimizing hydrogen production by alkaline water decomposition with transition metal-based electrocatalysts [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21: 2583-2617.
- [2] Hu C, Zhang L, Gong J. Recent progress made in the mechanism comprehension and design of electrocatalysts for alkaline water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(9): 2620-2645.
- [3] Zou Y, Wang S. An investigation of active sites for electrochemical CO₂ reduction reactions: from in situ characterization to rational design [J]. *Advanced Science*, 2021, 8: 2003579.
- [4] Ding Y Y, Du X Q, Zhang X S, etc. Cu-doped Ni₃S₂ interlaced nanosheet arrays as high-efficiency electrocatalyst boosting the alkaline hydrogen evolution [J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(7): 1824-1833.
- [5] Xiong L, Zhang X, Chen L, etc. Geometric modulation of local CO flux in Ag@Cu₂O nanoreactors for steering the CO₂RR pathway toward high-efficacy methane production [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2101741.
- [6] Glenk G, Reichelstein S. Economics of converting renewable power to hydrogen [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 216-222.
- [7] Yu Z Y, Duan Y, Feng X Y, etc. Clean and affordable hydrogen fuel from alkaline water splitting: past, recent progress, and future prospects [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2007100.
- [8] Li W D, Liu Y, Wu M, etc. Carbon-quantum-dots-loaded ruthenium nanoparticles as an efficient electrocatalyst for hydrogen production in alkaline media [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1800676.
- [9] Li Y, Wang W, Cheng M, etc. Arming Ru with oxygen-vacancy-enriched RuO₂ sub-nanometer skin activates superior bifunctionality for pH-universal overall water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35: 2206351.
- [10] Wang W, Xu M, Xu X, etc. Perovskite oxide-based electrodes for high-performance photoelectrochemical water splitting: a review [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58: 2-19.
- [11] Shi Y, Zhang B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 1529-1541.
- [12] Li Y, Zhang H, Xu T, etc. Under-water superaerophobic pine-shaped Pt nanoarray electrode for ultrahigh-performance hydrogen evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(11): 1737-1744.
- [13] Xiang R, Duan Y, Peng L, etc. Three-dimensional core@shell Co@CoMoO₄ nanowire arrays as efficient alkaline hydrogen evolution electro-catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2019, 246: 41-49.
- [14] Xu K, Cheng H, Lv H, etc. Controllable surface reorganization engineering on cobalt

phosphide nanowire arrays for efficient alkaline hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30: 1703322.

[15] Huang L, Yao R, Li Z, etc. Compositionally modulated FeMn bimetallic skeletons for highly efficient overall water splitting [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25: 4326-4335.

[16] Read C G, Callejas J F, Holder C F, etc. General strategy for the synthesis of transition metal phosphide films for electrocatalytic hydrogen and oxygen evolution [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 12798-12803.

[17] Jiang N, You B, Sheng M, etc. Electrodeposited cobalt-phosphorous-derived films as competent bifunctional catalysts for overall water splitting [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(21): 6251-6254.

[18] Jiao C, Hassan M, Bo X, etc. $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{P}$ nanoparticles embedded in carbon layers for efficient electrochemical water splitting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 764: 88-95.

[19] Liang Z, Yang Z, Dang J, etc. Hollow bimetallic zinc cobalt phosphosulfides for efficient overall water splitting [J]. *Chemistry*, 2019, 25: 621-626.

[20] Guo Y, Park T, Yi J W, etc. Nanoarchitectonics for transition-metal sulfide-based electrocatalysts for water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2022, 31: e1807134.

[21] Gong Y, Zhi Y, Yu L, etc. Controlled synthesis of bifunctional particle-like Mo/Mn- Ni_xS_y /NF electrocatalyst for highly efficient overall water splitting [J]. *Dalton Trans.* 2019, 48: 6718-6729.

[22] Wang C, Sui G, Guo D, etc. Structure-designed synthesis of hollow/porous cobalt sulfide/phosphide based materials for optimizing supercapacitor storage properties and hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 599: 577-585.

[23] Wang L, Duan X, Liu X, etc. Atomically dispersed Mo supported on metallic Co_9S_8 nanofakes as an advanced noble-metal-free bifunctional water splitting catalyst working in universal pH conditions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10: 1903137.

[24] Chen P R, Ye J S, Wang H, etc. Recent progress of transition metal carbides/nitrides for electrocatalytic water splitting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 883: 160833.

[25] Fang Y, Xue Y, Hui L, etc. In situ growth of graphdiyne based heterostructure: toward efficient overall water splitting [J]. *Nano Energy*, 2019, 59: 591-597.

[26] Wu A, Xie Y, Ma H, etc. Integrating the active OER and HER components as the heterostructures for the efficient overall water splitting [J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 353-363.

[27] Li R, Li X, Yu D, etc. $\text{Ni}_3\text{ZnC}_{0.7}$ nanodots decorating nitrogen-doped carbon nanotube arrays as a self-standing bifunctional electrocatalyst for water splitting [J]. *Carbon*, 2019, 148: 496-503.

[28] Li M, Zhu Y, Wang H, etc. Ni strongly coupled with Mo_2C encapsulated in nitrogen-doped carbon nanofibers as robust bifunctional catalyst for overall water splitting [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9: 1803185.

[29] Yu L, Zhou H, Sun J, etc. Cu nanowires shelled with NiFe layered double hydroxide nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10: 1820-1827.

- [30] Dong J N, Zhang X N, Huang J Y, etc. In-situ formation of unsaturated defect sites on converted CoNi alloy/Co-Ni LDH to activate MoS₂ nanosheets for pH-universal hydrogen evolution reaction [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 412: 128556.
- [31] Huang J, Han J, Wang R, etc. Improving electrocatalysts for oxygen evolution using Ni_xFe_{3-x}O₄/Ni hybrid nanostructures formed by solvothermal synthesis [J]. ACS Energy Lett, 2018, 3: 1698-1707.
- [32] Liu W, Yu L, Yin R, etc. Non-3d metal modulation of a 2D Ni-Co heterostructure array as multifunctional electrocatalyst for portable overall water splitting [J]. Small, 2020, 16: 1906775.
- [33] Gao D, Liu R, Biskupek J, etc. Modular design of noble-metal-free mixed metal oxide electrocatalysts for complete water splitting [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2019, 58: 4644-4648.
- [34] Zhang B, Zhang X, Wei Y, etc. General synthesis of NiCo alloy nanochain arrays with thin oxide coating: a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 1216-1223.
- [35] Nguyen T N, Ding C T. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49 (21): 7488-7504.
- [36] Johnson D, Qiao Z, Djire A, etc. Progress and challenges of carbon dioxide reduction reaction on transition metal based electrocatalysts [J]. ACS Applied Energy Materials. 2021, 4(9): 8661-8684.
- [37] Kim D, Yu S, Zheng F, etc. Selective CO₂ electrocatalysis at the pseudocapacitive nanoparticle/ordered-ligand interlayer [J]. Nature Energy, 2020, 5: 1032-1042.
- [38] Jin S, Hao Z M, Zhang K, etc. Advances and challenges for the electrochemical reduction of CO₂ to CO: from fundamentals to industrialization [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2021, 60(38): 20627-20648.
- [39] Nielsen D U, Hu X M, Daasbjerg K, etc. Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO₂ to CO with follow-up utilization to value-added chemicals [J]. Nature Catalysis, 2018, 1(4): 244-254.
- [40] She X J, Wang Y F, Xu H, etc. Challenges and opportunities in electrocatalytic CO₂ reduction to chemicals and fuels [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2022, 61, e202211396.
- [41] Ma S, Sadakiyo M, Luo R, etc. One-step electrosynthesis of ethylene and ethanol from CO₂ in an alkaline electrolyzer [J]. Journal of Power Sources, 2016, 301: 219-228.
- [42] Niu Z, Gao F, Zhang X, etc. Hierarchical copper with inherent hydrophobicity mitigates electrode flooding for high-rate CO₂ electroreduction to multicarbon products [J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 8011-8021.
- [43] Zhong M, Tran K, Min Y, etc. Accelerated discovery of CO₂ electrocatalysts using active machine learning [J]. Nature, 2020, 581: 178-183.
- [44] Zhou H, Chen Z X, Kountoupi E, etc. Two-dimensional molybdenum carbide 2D-Mo₂C as a superior catalyst for CO hydrogenation [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 5510.

- [45] Lee H E, Yang K D, Yoon S M, etc. Concave rhombic dodecahedral Au nanocatalyst with multiple high-index facets for CO₂ reduction [J]. ACS Nano, 2015, 9(8): 8384-8393.
- [46] Kauffman D R, Alfonso D, Matranga C, etc. Experimental and computational investigation of Au₂₅ clusters and CO₂: a unique interaction and enhanced electrocatalytic activity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(24), 10237-10243.
- [47] Zhang W, Hu Y, Ma L, etc. Progress and perspective of electrocatalytic CO₂ reduction for renewable carbonaceous fuels and chemicals [J]. Advanced Science, 2018, 5(1), 1700275.
- [48] Ting L R, Pique O, Lim S Y, etc. Enhancing CO electroreduction to ethanol on copper-silver composites by opening an alternative catalytic pathway [J]. ACS Catalysis, 2020, 10(7): 4059-4069.
- [49] Zhang Y J, Sethuraman V, Michalsky R, etc. Competition between CO₂ reduction and H₂ evolution on transition-metal electrocatalysts [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(10): 3742-3748.
- [50] Ma M, Djanashvili K, Smith W A. Controllable hydrocarbon formation from the electrochemical reduction of CO₂ over Cu nanowire arrays [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2016, 55(23): 6680-6684.
- [51] Xiang H, Rasul S, Hou B, etc. Copper-indium binary catalyst on a gas diffusion electrode for high-performance CO₂ electrochemical reduction with record CO production efficiency [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(1): 601-608.
- [52] Wang H, Matios E, Wang C, etc. Rapid and scalable synthesis of cuprous halide-derived copper nano-architectures for selective electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. Nano Letters, 2019, 19(6): 3925-3932.
- [53] Wang Y, Liu H, Yu J, etc. Copper oxide derived nanostructured self-supporting Cu electrodes for electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. Electrochim Acta, 2019, 328: 135083.
- [54] Mistry H, Varela A S, Bonifacio C S, etc. Highly selective plasma-activated copper catalysts for carbon dioxide reduction to ethylene [J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 12123.
- [55] Chou T C, Chang C C, Yu H L, etc. Controlling the oxidation state of the Cu electrode and reaction intermediates for electrochemical CO₂ reduction to ethylene [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(6): 2857-2867.
- [56] Yang P P, Zhang X L, Gao F Y, etc. Protecting copper oxidation state via intermediate confinement for selective CO₂ electroreduction to C₂₊ fuels [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(13): 6400-6408.
- [57] Zhu Q, Sun X, Yang D, etc. Carbon dioxide electroreduction to C₂ products over copper-cuprous oxide derived from electrosynthesized copper complex [J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 3851.
- [58] Malik M I, Malaibari Z O, Atieh M, etc. Electrochemical reduction of CO₂ to methanol over MWCNTs impregnated with Cu₂O [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 152: 468-477.
- [59] Lee S, Park G, Lee J. Importance of Ag-Cu biphasic boundaries for selective electrochemical reduction of CO₂ to ethanol [J]. ACS Catalysis, 2017, 7(12): 8594-8604.

- [60] Gao D, Zhang Y, Zhou Z, etc. Enhancing CO₂ electroreduction with the metal-oxide interface [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5652-5655.
- [61] Lee C W, Shin S J, Jung H, etc. Metal-oxide interfaces for selective electrochemical C-C coupling reactions [J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(9): 2241-2248.
- [62] Shao Q, Wang P, Huang X. Opportunities and challenges of interface engineering in bimetallic nanostructure for enhanced electrocatalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(3): 1806419.
- [63] Chang X, Wang T, Zhao Z J, etc. Tuning Cu/Cu₂O interfaces for the reduction of carbon dioxide to methanol in aqueous solutions [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(47): 15415-15419.
- [64] Zhu B J, Wen D S, Liang Z B, etc. Conductive metal-organic frameworks for electrochemical energy conversion and storage [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 446: 214119.
- [65] Li X, Yang X, Xue H, etc. Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications [J]. *EnergyChem*, 2020, 2(2): 100027.
- [66] Yao K L, Xia Y J, Li J, etc. Metal-organic framework derived copper catalysts for CO₂ to ethylene conversion [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 11117-11123.
- [67] Ahmad A, Iqbal N, Noor T, etc. Cu-doped zeolite imidazole framework (ZIF-8) for effective electrocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 48: 101523.
- [68] Tan X, Yu C, Zhao C, etc. Restructuring of Cu₂O to Cu₂O@Cu-Metal-Organic Frameworks for selective electrochemical reduction of CO₂ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(10): 9904-9910.
- [69] Qian Q, Zhu Y, Ahmad N, etc. Recent advancements in electrochemical hydrogen production via hybrid water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36: 2306108.
- [70] Viswanathan P, Kim K. In situ surface restructuring of amorphous Ni-doped CoMo phosphate based three-dimensional networked nanosheets: highly efficient and durable electrocatalyst for overall alkaline water splitting [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, 15: 16571-1683.
- [71] Xiang R, Duan Y, Peng L, etc. Three-dimensional core@shell Co@CoMoO₄ nanowire arrays as efficient alkaline hydrogen evolution electro-catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2019, 246: 41-49.
- [72] Huang L, Yao R, Li Z, etc. Compositionally modulated FeMn bimetallic skeletons for highly efficient overall water splitting [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25: 4326-4335.
- [73] Xiong T, Huang B, Xiao R, etc. Unveiling the promotion of accelerated water dissociation kinetics on the hydrogen evolution catalysis of NiMoO₄ nanorods [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 805-813.
- [74] Li S, Li E, An X, etc. Transition metal-based catalysts for electrochemical water splitting at high current density: current status and perspectives [J]. *Nanoscale*, 2021, 13: 12788-12817.
- [75] Niu S, Jiang J W, Tang T, etc. Facile and scalable synthesis of robust Ni(OH)₂ nanoplate arrays on NiAl foil as hierarchical active scaffold for highly efficient overall water splitting [J].

Advanced Science, 2017, 4: 1700084.

[76] Jiang B, Guo N Y, Kim J, etc. Mesoporous metallic iridium nanosheets [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140: 12434-12441.

[77] Tang T, Jiang W J, Niu S, etc. Electronic and morphological dual modulation of cobalt carbonate hydroxides by Mn doping toward highly efficient and stable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 8320-8328.

[78] Guo Y, Tang J, Henzie J, etc. Mesoporous iron-doped $\text{MoS}_2/\text{CoMo}_2\text{S}_4$ heterostructures through organic-metal cooperative interactions on spherical micelles for electrochemical water splitting [J]. ACS Nano, 2020, 14: 4141-4152.

[79] Jiang J, Zhou X L, Yu H Q, etc. Bimetallic-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2212160.

[80] Wang R, Li F, Ji J, etc. CoMoO_4 enhanced anodized cobalt oxide nanotube as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction [J]. Applied Surface Science, 2022, 579: 152128.

[81] Huang L B, Zhao L, Zhang Y, etc. Self-limited on-site conversion of MoO_3 nanodots into vertically aligned ultrasmall monolayer MoS_2 for efficient hydrogen evolution [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1800734.

[82] Zhang Y Y, Zhang X, Wu Z Y, etc. Fe/P dual doping boosts the activity and durability of CoS_2 polycrystalline nanowires for hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 5195-5200.

[83] Liang L Q, Chen J M, Wang F L, etc. Transition metal-based metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 424: 213488.

[84] Hou Q Q, Zhou S, Wei Y Y, etc. Balancing the grain boundary structure and the framework flexibility through bimetallic metal-organic framework membranes for gas separation [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 9582-9586.

[85] Zhang H T, Guo H R, Zhang Y, etc. Metal-organic framework-derived multidimensional hierarchical assembling body with a superhydrophilic and superaerophobic surface toward efficient electrochemical overall water splitting [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10: 6402-6413.

[86] Liu Y, Wang Y, Zhao S, etc. Metal-organic framework-based nanomaterials for electrocatalytic oxygen evolution [J]. Small Methods, 2022, 6: 2200773.

[87] Sanati S, Morsali A, García H. First-row transition metal-based materials derived from bimetallic metal-organic frameworks as highly efficient electrocatalysts for electrochemical water splitting [J]. Energy & Environmental Science, 2022, 15: 3119-3151.

[88] Gao W, Gou W, Wei R, etc. In situ electrochemical conversion of cobalt oxide@MOF-74 core-shell structure as an efficient and robust electrocatalyst for water oxidation [J]. Applied Materials Today, 2020, 21: 100820.

[89] Yang J, Zhang F, Lu H, etc. 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: 10889-10893.
- [90] Shen F C, Sun S N, Xin Z F, etc. Hierarchically phosphorus doped bimetallic nitrides arrays with unique interfaces for efficient water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2019, 243: 470-480.
- [91] Sun R, Huang X, Zhou Q, etc. Unique three-dimensional heterostructure of MoS₂@Co-MOF decorated with Co-Al layered double hydroxide: An effective synergistic alkaline hydrogen evolution electrocatalyst [J]. *Electrochim Acta*, 2022, 430: 141072.
- [92] Ren S S, Duan X, Ge F, etc. Trimetal-based N-doped carbon nanotubes arrays on Ni foams as self-supported electrodes for hydrogen/oxygen evolution reactions and water splitting [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 480: 228866.
- [93] Cui S, Li M and Bo X J. Co/Mo₂C composites for efficient hydrogen and oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 21221-21231.
- [94] Zhang M B, Ma X, Yang J, etc. Morphology reconstruction and electronic optimization: Nickel-iron selenide nanospheres with Mo-doping as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 935: 168135.
- [95] Wen Y, Li C X, Wang J, etc. Hierarchically self-Supporting phosphorus-doped CoMoO₄ nanoflowers arrays toward efficient hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5: 6814-6822.
- [96] Li C, Jang H, Liu S, etc. P and Mo dual doped Ru ultrasmall nanoclusters embedded in P-doped porous carbon toward efficient hydrogen evolution reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12: 2200029.
- [97] Vaquero F, Navarro R M, Fierro J L. Influence of the solvent on the structure, morphology and performance for H₂ evolution of CdS photocatalysts prepared by solvothermal method [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2017, 203: 753-762.
- [98] Zhao S L, Yang Y C, Tang Z Y. Insight into structural evolution, active sites, and stability of heterogeneous electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2022, 61: e202110186.
- [99] Yang H, Gong L Q, Wang H M, etc. Preparation of nickel-iron hydroxides by microorganism corrosion for efficient oxygen evolution [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 5075.
- [100] Tao L, Qiao M, Jin R, etc. Bridging the surface charge and catalytic activity of a defective carbon electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2022, 58: 1019-1024.
- [101] He J Y, Liu Y B, Huang Y C, etc. Fe²⁺-induced in situ intercalation and cation exsolution of Co₈₀Fe₂₀(OH)(OCH₃) with rich vacancies for boosting oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31: 2009245.
- [102] Xiao Z H, Huang Y C, Dong C L, etc. Operando identification of the dynamic behavior of oxygen vacancy-rich Co₃O₄ for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical*

Society, 2020, 142: 12087-12095.

[103] Yao Q, Huang B L, Zhang N, etc. Channel-rich RuCu nanosheets for pH-universal overall water splitting electrocatalysis [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58: 13983-13988.

[104] Yue K H, Liu J L, Zhu Y T, etc. In situ ion-exchange preparation and topological transformation of trimetal-organic frameworks for efficient electrocatalytic water oxidation [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14: 6546-6553.

[105] Zhang Y P, Gao F, You H M, etc. Recent advances in one-dimensional noble-metal-based catalysts with multiple structures for efficient fuel-cell electrocatalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 450: 214244.

[106] Liu X, Jia H, Sun Z, etc. Nanostructured copper oxide electrodeposited from copper(II) complexes as an active catalyst for electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 46: 1-4.

[107] Zhou Q, Li T T, Qian J, etc. Self-supported hierarchical $\text{CuO}_x@\text{Co}_3\text{O}_4$ heterostructures as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(29): 14431-14439.

[108] Yin L, Du X, Di C, etc. In-situ transformation obtained defectrich porous hollow $\text{CuO}@\text{CoZn-LDH}$ nanoarrays as self-supported electrode for highly efficient overall water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128809.

[109] Jiang S S, Li H Y, Zhao Q, etc. Hierarchical core-shell $\text{Cu}_x\text{O}@\text{CoMoO}_4/\text{CF}$ nanoarrays as an efficient electrocatalyst for overall water splitting in alkaline media [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 982: 173752.

[110] Long C, Han J Y, Guo J, etc. Operando toolbox for heterogeneous interface in electrocatalysis [J]. *Chem Catalysis*, 2021, 1: 509-522.

[111] Li M G, Zhao Z L, Xia Z H, etc. Exclusive strain effect boosts overall water splitting on Pd/Cu/Ir core-shell nanocrystals[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60: 8243-8250.

[112] Hou J G, Sun Y Q, Wu Y Z, etc. Promoting active sites in core-shell nanowire array as Mott-Schottky electrocatalysts for efficient and stable overall water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28: 1704447.

[113] Cheng W R, Wu Z P, Luan D Y, etc. Synergetic cobalt-copper-based bimetal-organic framework nanoboxes toward efficient electrochemical oxygen evolution [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60: 26397-26402.

[114] Song J J, Wei C, Huang Z F, etc. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49: 2196-2214.

[115] Zheng X B, Yang J R, Xu Z F, etc. Ru-Co pairsites catalyst boosts the energetics for the oxygen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2022, 61: e202205946.

[116] Li Q, Bi J, Yao Y, etc. A novel 3D $\text{CoNiCu-LDH}@\text{CuO}$ micro-flowers on copper foam as

- efficient electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 622: 156874.
- [117] Zang Z, Wang X, Li X, etc. Co₉S₈ nanosheet coupled Cu₂S nanorod heterostructure as efficient catalyst for overall water splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(8): 9865-9874.
- [118] Nam D H, Bushuyev O S, Li J, etc. Metal-organic frameworks mediate Cu coordination for selective CO₂ electroreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 11378-11386.
- [119] Wang K B, Xun Q, Zhang Q C. Recent progress in metal-organic frameworks as active materials for supercapacitors [J]. *EnergyChem*, 2020, 2: 100025.
- [120] Niyitanga T, Kim H. Synergistic effect of trimetallic-based Cu_xMo_x/Co_{1-x}O nanoparticles/reduced graphene oxide as high efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138649.
- [121] Zou Y, Wang S. An Investigation of active sites for electrochemical CO₂ reduction reactions: from in situ characterization to rational design [J]. *Advanced Science*, 2021, 8: 2003579.
- [122] Huang J M, Zhang X D, Huang J Y, etc. MOF-based materials for electrochemical reduction of carbon dioxide [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 494: 21533.
- [123] Tan X Y, Yu C, Ren Y W, etc. Recent advance in innovative strategies for CO₂ electroreduction reaction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14: 765-780.
- [124] Ma Y, Wang J, Yu J, etc. Surface modification of metal materials for highperformance electrocatalytic carbon dioxide reduction [J]. *Matter*, 2021, 4: 888-926.
- [125] Xiong L, Zhang X, Chen L, etc. Geometric modulation of local CO flux in Ag@Cu₂O nanoreactors for steering the CO₂RR pathway toward high-efficacy methane production [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2101741.
- [126] Singh G, Lee J, Karakoti A, etc. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4360-4404.
- [127] Fu X Z, Zhang P P, Sun T T, etc. Atomically dispersed Ni-N₃ sites on highly defective micro-mesoporous carbon for superior CO₂ electroreduction [J]. *Small*, 2022, 18 (20): e2107997.
- [128] Ye W, Guo X, Ma T. A review on electrochemical synthesized copper-based catalysts for electrochemical reduction of CO₂ to C₂₊ products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 434: 128825.
- [129] Wakerley D, Lamaison S, Ozanam F, etc. Bio-inspired hydrophobicity promotes CO₂ reduction on a Cu surface [J]. *Nature Materials*, 2018, 18: 1222-1227.
- [130] Zhang S, Zhao S, Qu D, etc. Electrochemical reduction of CO₂ toward C₂ valuables on Cu@Ag core-shell tandem catalyst with tunable shell thickness [J]. *Small*, 2021, 17: 2102293-2102299.
- [131] Xie S, Ma W, Wu X, etc. Photocatalytic and electrocatalytic transformations of C₁ molecules involving C-C coupling [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(5): 37-89.
- [132] Yang F, Mao X, Ma, M, etc. Scalable strategy to fabricate single Cu atoms coordinated

- carbons for efficient electroreduction of CO₂ to CO [J]. *Carbon*, 2020, 168(7): 528-535.
- [133] He Q, Lee J H, Liu D, etc. Accelerating CO₂ electroreduction to CO over Pd single-atom catalyst [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30: 2000407.
- [134] Sheng W, Kattel S, Yao S, etc. Electrochemical reduction of CO₂ to synthesis gas with controlled CO/H₂ ratios [J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(7): 1180-1185.
- [135] Wang W B, Gong S, Liu J, etc. Ag-Cu aerogel for electrochemical CO₂ conversion to CO [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 595(6): 59-167.
- [136] Gao F Y, Bao R C, Gao M R, etc. Electrochemical CO₂ to CO conversion: electrocatalysts, electrolytes, and electrolyzers [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(31): 15458-15478.
- [137] Zhao S L, Sun Y, Lu K K, etc. Cu dopant triggered Fe-N-C catalysts toward high efficiency electroreduction of CO₂ to CO [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 70: 102420.
- [138] Gao Y, Wu Q, Liang X, etc. Cu₂O nanoparticles with both 100 and 111 facets for enhancing the selectivity and activity of CO₂ electroreduction to ethylene [J]. *Advanced Science*, 2020, 7: 1902820-1902826.
- [139] Zhan C, Dattila F, Rettenmaier C, etc. Revealing the CO coverage driven C-C coupling mechanism for electrochemical CO₂ reduction on Cu₂O nanocubes via operando raman spectroscopy [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11: 7694-7701.
- [140] Herzog A, Bergmann A, Jeon H S, etc. Operando investigation of Ag-decorated Cu₂O nanocube catalysts with enhanced CO₂ electroreduction toward liquid products [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2021, 60: 7426-7435.
- [141] Min Z J, Chang B, Shao C F, etc. Enhancing CO₂ electroreduction to syngas by active protons of imidazolium ionic liquids: From performance to mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, 326: 122185.
- [142] Chen L, Guo S X, Li F, etc. Electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in a distillable ionic liquid [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1271-1278.
- [143] Dongare S, Coskun O K, Cagli E, etc. A bifunctional ionic liquid for capture and electrochemical conversion of CO₂ to CO over silver [J]. *ACS. Catalysis*, 2023, 13: 7812-7821.
- [144] Delmo E P, Wang Y, Wang J, etc. Metal organic framework-ionic liquid hybrid catalysts for the selective electrochemical reduction of CO₂ to CH₄ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43 (6): 1687-1696.
- [145] Snyder J, Fujita T, Chen M W, etc. Oxide electronics: Transistors pick up steam [J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 904-907.
- [146] Wu Y M, Charlesworth L, Maglaya I, etc. Mitigating electrolyte flooding for electrochemical CO₂ reduction via infiltration of hydrophobic particles in a gas diffusion layer [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7: 2884-2892.
- [147] Yang K L, Kas R, Smith W A, etc. Role of the carbon-based gas diffusion layer on flooding in a gas diffusion electrode cell for electrochemical CO₂ reduction [J]. *ACS Energy Letters*, 2021, 6: 33-40.

- [148] Mot B D, Hereijgers J, Duarte M, etc. Influence of flow and pressure distribution inside a gas diffusion electrode on the performance of a flow-by CO₂ electrolyzer [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122224.
- [149] Leonard M E, Clarke L E, Cuenca A F, etc. Investigating electrode flooding in a flowing electrolyte, gas-fed carbon dioxide electrolyzer [J]. ChemSusChem, 2020, 13 (6): 400-411.
- [150] Azhar M R, Hussain G, Tade M O, etc. Electrodeposited metal organic framework toward excellent hydrogen sensing in an ionic liquid [J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(5): 4376-4385.
- [151] Wu Y, Li X M, Zhao H, etc. Core-shell structured Cu₂O@HKUST-1 heterojunction photocatalyst with robust stability for highly efficient tetracycline hydrochloride degradation under visible light [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131255.
- [152] Neyrizi S, Kiewiet J, Hempenius M A, etc. What it takes for imidazolium cations to promote electrochemical reduction of CO₂ [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7: 3439-3446.
- [153] Albo J, Vallejo D, Beobide G, etc. Copper-based metal-organic porous materials for CO₂ electrocatalytic reduction to alcohols [J]. ChemSusChem, 2017, 10(6): 1100-1109.
- [154] Ma X, Tian J J, Wang M, etc. Metal-organic framework derived carbon supported Cu-In nanoparticles for highly selective CO₂ electroreduction to CO [J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11: 6096-6102.
- [155] Li Y, Zhang X, Zhuo S, etc. Flower-like CoO@Cu₂S nanocomposite for enhanced oxygen evolution reaction [J]. Applied Surface Science, 2021, 555: 149441.

攻读硕士学位期间论文发表情况

[1] **Jie Wang**, Peng Chen, Shengnan Ruan, Rongmei Liu and Fengcui Shen*. Construction and optimization of multi-interfaces nanotube structured phosphorus-doped bimetallic oxides arrays as efficient electrocatalysts for water splitting[J]. CrystEngComm, 2024, 26, 2692-2703.

[2] **Jie Wang**, Yingying Chao, Liping Tang, Shengnan Ruan, Peng Chen and Fengcui Shen*. Customizing the hydrophobic interface of ionic liquids functionalized Cu₂O-HKUST-1 composites for efficient electrochemical reduction of carbon dioxide. (In preration)

[3] Yan Wen, Cunxin Li, **Jie Wang**, Yinyin Qian* and Fengcui Shen*. Hierarchically self-Supporting phosphorus-doped CoMoO₄ nanoflowers arrays toward efficient hydrogen evolution reaction[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5: 6814-6822.

致谢

时光荏苒，岁月如梭，三年时间一瞬而过，硕士研究生生涯即将告一段落。诚挚的感谢这些年求学路上所有帮助过我的人！

本论文是在导师沈凤翠副教授悉心指导下完成的。从论文选题、实验设计以及分析，到论文的修改和定稿，无不凝结了导师的大量心血。沈老师敏锐的科学洞察力，严谨的科研态度和对科研的热情使我受益匪浅，硕士研究生期间，导师对我的学习和生活给予了无微不至的关怀，还教导了我如何做人的道理，这些都使我受益匪浅，终身难忘，在此，向沈老师致以最由衷的敬意和感谢！

感谢课题组的同学们给我的研究生生活增添了很多色彩，感谢课题组的阮胜男、汤丽萍、石梦、潮莹莹、陈鹏在硕士期间对我科研上的帮助。感谢 409 实验室的陈凯、董慧茹、孙飒、赵焱在实验过程中给予的大力支持和帮助。感谢室友朱洁和朱奇越在生活上对我的关心和包容。感谢师弟宋玉全、吴祥、童尧、杨华等人在篮球路上陪伴。充实的研究生生活将是我人生中最难忘，最美好的回忆，愿诸君前程似锦，未来可期！

求学二十载，感谢父母一直以来对我的养育之恩和无私的支持，感谢我的女朋友在我的科研道路上给予的理解和鼓励，生活上给予的陪伴和照顾。是他们给我提供了坚强的后盾，让我克服了科研道路上的困难和挫折，坚持走到了今天，愿他们身体健康，万事顺遂，一切顺利！

在此感谢硕士论文评审专家们以及参加论文答辩的老师 and 同学们！

以梦为马，不负韶华，在安徽工程大学度过这七年的美好时光，感恩所有的遇见和经历！