

分类号：o646

密 级：公开

单位代码：10363

学 号：2220620101

题 目 缺位过渡金属基复合物的制备及其电催化性能研究

题 目 Preparation and Electrocatalytic Performance of Vacancy Transition Metal Based Composites

学生姓名： 陈鹏

校内导师： 沈凤翠 教授

专 业： 化学

研究方向： 洁净能源材料及光电转化化学

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 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：陈鹏

日期：2025 年 5 月 16 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：

陈鹏

指导教师签名：

沈司率

日期： 2025 年 5 月 16 日

日期： 2025 年 5 月 16 日

缺位过渡金属基复合物的制备及其电催化性能研究

摘 要

目前温室气体排放和能源消耗等方面是造成环境污染的主要原因。电解水制氢以及二氧化碳电还原技术(CO_2RR)均是替代传统能源的生产方式,有助于减少温室气体的排放。因而,设计和开发过渡金属基催化剂成为当前的研究热点之一。特别是,缺位过渡金属基元素(例如: Ce、La、W 等)本身有着丰富空位基团和可调节的氧化还原性能,通常作为助催化剂或者催化载体用于改善催化剂表面的电子结构从而提高电化学活性。本论文的具体研究内容如下:

(1) 制备了磷掺杂的 Ce, Mo 双金属缺陷异质结纳米片阵列 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 用于催化析氧反应(OER)。以硝酸亚铈(III)、磷钼酸和尿素为原料,通过简单的水热和退火的方法在泡沫镍(NF)的表面制备出不同形貌的催化剂。探究了不同金属摩尔比、金属源、水热反应温度和时间对材料性能的影响。此外, $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 在碱性介质中对 OER 显示出非凡的催化活性。在 $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下,催化剂的过电位和塔菲尔斜率分别为 270 mV 和 $87.27 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 并且在 24 h 内具有优异的电化学稳定性。这主要得益于双金属氧化物异质结具有稳定的结构、更多的活性位点、更快的电子转移速率等优势。同时,磷掺杂的催化剂可以显著提高金属性。本工作探讨了 Ce 和 Mo 双金属氧化物在缺陷电催化剂中的协同作用,并为设计具有缺陷金属异质结的 OER 催化剂提供了思路。

(2) 结合上述工作中缺位过渡金属基材料在 OER 反应中优异的性能，并将其引入 CO₂RR 中。以 Cu₂O 为核在其表面负载一层主链咪唑基离子聚合物 (IMIP) 的有机质材料为壳构成核壳结构，并在氮气的氛围下退火使得 Pd NPs 负载在球体 Cu₂O@IMIP 氮掺杂多孔碳材料的表面并形成含有氧空位 (O_v) 且分散良好的 Pd-Cu 合金催化剂 (PdCu-Cu₂O/NPC-O_v)。探究了不同组分、有机质含量、金属摩尔比和退火温度对催化剂电化学性能的影响。PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 催化剂在 -0.9 V_{RHE} 下的一氧化碳电流密度 (j_{CO}) 为 -58.73 mA·cm⁻²。生成的 C₁ 化合物的选择性为 98.21%；特别是 CO 的法拉第转化效率达到 93.18%，在 48 h 内仍保持优异的电化学稳定性。Cu₂O 在退火后由于表面电子云密度的改变而产生了明显的氧空位，从而调节金属的结构性质。该研究为开发具有碳材料的合金金属催化剂提供了创新性策略，对推动 CO₂RR 的应用具有重要意义。

(3) 结合 Ce 基金属优异的缺位特性以及 Cu 基金属对于 CO₂RR 具有优异的选择性。将两者相结合通过三步合成法制备缺位过渡双金属材料用于 CO₂RR。探究了不同有机质含量、组分、金属摩尔比和退火温度对催化剂性能的影响。已获得的 CeO₂-Cu/NPC-O_v 纳米棒阵列电极显示出高效的电化学 CO₂RR 活性，CeO₂-Cu/NPC-O_v 催化剂在 -1.0 V_{RHE} 下的 FE_{CH₄} 为 59.33%，并且具有良好的电循环稳定性。CeO₂-Cu/NPC-O_v 催化剂中的 Cu、Ce 作为缺陷金属源在退火后具有丰富的氧空位活性位点，并且形成的 Cu-O、Ce-O 键已被证明是 CO₂RR-to-CH₄ 转化的有效位点。同时提高了 Cu 活性位点的数量和增强了 CO*

中间体的吸附相互作用，从而提高了 CO_2RR 的性能。这项工作中为缺位过渡双金属催化剂的制备提供了新思路以及提高催化剂多碳产物的含量和抑制析氢反应的发生提供了新策略。

关键词： 缺位过渡金属基催化剂，氧空位，析氧反应，电催化，二氧化碳电还原

PREPARATION AND ELECTROCATALYTIC PERFORMANCE OF VACANCY TRANSITION METAL BASED COMPOSITES

ABSTRACT

Currently, greenhouse gas emissions, energy consumption, and human factors are the main causes of environmental pollution. The water splitting for hydrogen production and carbon dioxide electroreduction (CO₂RR) technologies serve as alternative approaches to traditional energy production methods, contributing to the mitigation of greenhouse gas emissions. Consequently, the design and development of transition metal-based catalysts have emerged as a focal point of research. Particularly, defect-rich transition metal-based elements (e.g. Ce, La, W, et al.) inherently possess abundant vacancy groups and tunable redox properties, often serving as co-catalysts or catalytic supports to enhance the electronic structure of catalyst surfaces, thereby improving electrochemical activity. The specific research content of this thesis is as follows:

(1) A phosphorus doped Ce, Mo bimetallic defect heterojunction nanosheet array P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 was prepared to enhance oxygen evolution reaction (OER). The catalyst with different morphologies were prepared on the surface of foam nickel (NF) by simple hydrothermal and annealing methods to use cerium nitrate (III), molybdophosphoric acid and urea as raw materials. The effects of different components, metal molar

ratios, hydrothermal reaction temperatures, and times on material properties were systematically explored. In addition, P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 exhibits extraordinary catalytic activity towards OER in alkaline media. The overpotential and Tafel slope of the catalyst at a current density of 50 mA cm⁻² were 270 mV and 87.27 mV·dec⁻¹, respectively and exhibited excellent electrochemical stability in 24 h. It maintains an impressive balance between electrocatalytic activity and stability. This is mainly due to several advantages of bimetallic oxide heterojunctions, including stable structure, more active sites, and faster electron transfer rate. Meanwhile, phosphorus doped catalysts can significantly enhance their metallic properties. This research explores the co-effects of Ce and Mo bimetallic oxide in defective electrocatalysts and provides ideas for designing OER catalysts with defective metal heterojunctions.

(2) Based on the excellent OER performance of vacancy-engineered transition metal-based materials, we subsequently introduce them into CO₂RR systems. A core-shell structure was fabricated by depositing a layer of main-chain imidazolium-based ionic polymers (IMIP) onto Cu₂O substrate, followed by nitrogen-annealing to embed Pd nanoparticles (NPs) into the spherical nitrogen-doped porous carbon derived from Cu₂O@IMIP. This process yielded a well-dispersed Pd-Cu alloy catalyst (PdCu-Cu₂O/NPC-O_v) containing oxygen vacancies (O_v). The effects of different

components, organic matter content, metal molar ratios, and annealing temperatures on the electrochemical performance of the catalysts were explored. The carbon monoxide current density (j_{CO}) of PdCu-Cu₂O/NPC-O_v catalyst at -0.9 V_{RHE} is -58.73 mA·cm⁻². The unique structure of the catalyst PdCu-Cu₂O/NPC-O_v leads to a significant improvement of the C₁ product with a high Faraday efficiency (FE) of 98.21 %. Especially, the Faraday efficiency of CO reached 93.18 %, maintaining excellent electrochemical stability within 48 h. After annealing, Cu₂O produces significant oxygen vacancies due to changes in surface electron cloud density, thereby regulating the structural properties of the metal. This research provides an innovative strategy for developing carbon with alloy metal characteristics, which holds significant importance for advancing the application of CO₂RR.

(3) Building upon the outstanding vacancy properties of Ce-based metals demonstrated and the superior CO₂RR selectivity of Cu-based metals shown, we designed a vacancy-engineered bimetallic material for CO₂RR via a three-step synthesis approach. The CeO₂-Cu/NPC-O_v nanorod array electrode exhibits excellent electrochemical CO₂RR activity. The CeO₂-Cu/NPC-O_v catalyst has a FE_{CH₄} of 59.33 % at -1.0 V_{RHE} and excellent electrochemical cycling stability. The Cu and Ce as defect metal sources have abundant oxygen vacancy active sites after annealing in CeO₂-Cu/NPC-O_v catalyst, and the Cu-O and Ce-O bonds have been

proven to be effective sites for CO₂RR-to-CH₄ conversion. Simultaneously, the catalyst increases the number of Cu active sites and enhances the adsorption interaction of CO* intermediates, thereby improving the performance of CO₂RR. This research provides new ideas for the preparation of deficient transition bimetallic catalysts, as well as new strategies for increasing the content of multi carbon products in the catalyst and suppressing the occurrence of hydrogen evolution reactions.

Chen Peng (Chemistry)

Supervised by Shen Fengcui

KEY WORDS: vacancy transition metal-based catalysts, oxygen vacancies, oxygen evolution reactions, electrocatalysis, carbon dioxide electroreduction

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 缺位过渡金属基催化剂在析氧反应中的应用.....	1
1.2.1 电催化析氧反应的简介.....	1
1.2.2 缺位过渡金属基催化剂用于析氧反应的研究进展.....	3
1.3 缺位过渡金属基催化剂在二氧化碳电还原中的应用.....	7
1.3.1 电催化二氧化碳电还原的简介.....	7
1.3.2 缺位过渡金属基催化剂用于二氧化碳电还原的研究进展.....	9
1.4 本论文的选题意义和主要内容.....	14
第 2 章 P-MoO ₃ /Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ @NF 的制备及其析氧性能的研究	17
2.1 引言.....	17
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 电催化析氧性能.....	32
2.3.3 结论.....	39
第 3 章 PdCu-Cu ₂ O/NPC-O _v 的制备及其二氧化碳电还原性能的研究	41
3.1 引言.....	41
3.2 实验部分.....	42
3.2.1 实验材料与仪器.....	42
3.2.2 催化剂的制备.....	43
3.2.3 催化剂的电化学测试.....	44

3.3 结果与讨论.....	45
3.3.1 结构和形貌表征.....	45
3.3.2 电催化二氧化碳还原性能.....	51
3.3.3 结论.....	63
第 4 章 CeO ₂ -Cu/NPC-O _v 的制备及其二氧化碳电还原性能的研究.....	64
4.1 引言.....	64
4.2 实验部分.....	65
4.2.1 实验材料与仪器.....	65
4.2.2 催化剂的制备.....	65
4.2.3 催化剂的电化学测试.....	66
4.3 结果与讨论.....	67
4.3.1 结构和形貌表征.....	67
4.3.2 电催化二氧化碳还原性能.....	71
4.3.3 结论.....	77
第 5 章 总结与展望.....	78
5.1 总结.....	78
5.2 展望.....	79
参考文献.....	80
攻读学位期间发表的学术成果目录.....	100
致 谢.....	101

第 1 章 绪论

1.1 引言

现代工业文明的发展极大地丰富了人们的生活，并提供了诸多便利^[1]。然而，能源作为现代社会的基石，正面临全球人口增长与经济扩张带来的严峻挑战。能源需求激增与化石能源枯竭的矛盾日益突出，亟需推动能源结构转型。通过优化供给体系、加快新能源技术研发与产业化，逐步摆脱对传统能源的依赖，才能实现可持续发展^[2-4]。氢气具有很高的能量密度（ 140 MJ kg^{-1} ），燃烧产物只有水，不会产生二氧化碳，因此被认为是一种极具发展潜力的能源载体^[5]。目前，氢气主要通过天然气和煤炭的蒸汽重整和煤气化进行大规模生产，但是该过程不仅能耗高，还不可避免地伴随着温室气体排放^[6]。另一方面，考虑到化石燃料的不可再生性，传统产氢途径显然并不符合可持续发展的要求^[7-8]。在这样的背景下，利用电能或太阳能等可再生能源电解水产生绿氢，是获得清洁、高效绿色能源的一种有前景的途径^[9-11]。而实现这一目标的关键在于开发具有优异活性、廉价、稳定性电催化剂。尽管钌、铱、铂等贵金属基材料在催化电解水方面通常具有高活性，但是由于价格昂贵、储量稀少的问题，其大规模应用仍然严重受限^[11-14]。因而，设计和开发过渡金属基纳米催化剂成为当前的研究热点之一。特别是，有一些过渡金属元素（例如：Ce、La、W 等）本身有着良好的热力学稳定性、高亲氧性、丰富氧空位和可调节的氧化还原性能，通常作为助催化剂或者催化载体应用于电解水催化以及二氧化碳电还原（ CO_2RR ）等领域^[14, 15]。因此，利用这一类过渡金属具有缺位的特性与其他过渡金属复合材料的精准合成，有望带来新颖的催化剂设计和提升电催化性能。

1.2 缺位过渡金属基催化剂在析氧反应中的应用

1.2.1 电催化析氧反应的简介

电解水反应的实现需要电能与催化剂的协同作用，二者不可或缺。尽管电解水研究取得了诸多里程碑式的进展，甚至早已实现工业化，但是目前仍然难以达到成本和效率之间的平衡，限制了其实现大规模应用^[16]。因此，对于电催化剂的

开发以及工艺设备和技术的改进,仍然是需要广大科研工作者和工程人员需要解决的问题^[17]。电解水包括阴极的析氢反应 (HER) 和阳极的析氧反应 (OER) 两个基本过程^[18,19]。特别是 OER 在动力学上需要四电子转移过程,通常要比理论电位 (1.23 V vs.可逆氢电极 (RHE)) 更高的电位,这严重阻碍了水裂解制氢整体效率的提升,所以解决低效的 OER 过程是实现电解水大规模应用的关键^[20]。此外, OER 在可逆金属空气电池、燃料电池等能源技术中同样发挥着关键作用,因此成为材料研究领域的重点之一。目前广为接受的 OER 反应机理认为:该过程主要通过催化剂活性位点对含氧中间体 (包括 O^* 、 OH^* 和 OOH^*) 的连续吸-脱附循环来实现,这一多步反应路径直接决定了 OER 的整体催化效率。OER 在酸性和碱性条件下的具体路径可以描述如下^[21]:

(a) 酸性条件下



(b) 碱性条件下

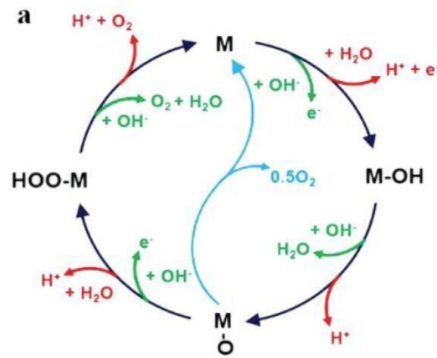


图 1-1 碱性(绿线)和酸性(红线)条件下的 OER 过程^[21]

Figure 1-1 OER process under alkaline (green line) and acidic (red line) conditions^[21]

研究表明, OER 通过 $2O^* \rightarrow 2* + O_2 + 2e^-$ 路径释放氧气 (如图 1-1 所示)。与

仅涉及单一中间体 (H^*) 的 HER 相比, OER 需要经历 OH^* 、 O^* 、 OOH^* 等多个反应中间体的转化, 这种复杂的机制导致其化学动力学过程较缓。为了更好地理解 OER 机理并为设计和评价高效 OER 催化剂提供指导, 可以利用活性物种 (如 OH^* 和 O^*) 之间吉布斯自由能 (ΔG) 的差值与催化性能建立关系^[22]。然而, 贵金属其起丰度低和高成本而不利于进行大规模的商业应用, 因此开发廉价、稳定的催化剂用于 OER 就成为各国科研工作者不断奋斗的目标。

1.2.2 缺位过渡金属基催化剂用于析氧反应的研究进展

在催化材料的不断探索过程中, 贵金属由于其自旋轨道耦合效应, 整体活性优异, 但资源、成本、易毒化等缺点一直成为制约其可持续发展的主要因素, 而过渡金属恰好具有贵金属上述方面的优势^[23]。同时, 外层 d 电子具有丰富的可变价态和可调控特性, 赋予材料优异的电催化活性, 使其能够成为替代贵金属催化剂、实现商业应用的理想材料之一。近些年, 在过渡金属化合物的电解水方面的研究, 主要包括硫化物 (TMDs), 氮化物 (TMNs), 氧化物 (TMOs) 等^[24-28]。然而, 其性能仍未能完全满足实际工业化应用的要求。值得注意的是, 通过缺陷工程策略可精准调控材料的晶格结构、电荷分布及电子自旋态等关键参数, 这为显著提升催化活性提供了有效的途径。

过渡金属硫化物 (TMDs) 在其复杂的配位环境中产生了硫空位。Ma 等人^[29]的研究表明, 过渡金属二硫化物 (TMDs) 是用于代替贵金属基催化剂用于氢气生产的有前景且成本效益高的替代品。TMDs 惰性基面的活化对于提高催化效率至关重要。Ni-S_v-MoS₂ 和 Co-S_v-MoS₂ 电催化剂表现出优异的稳定性和碱性 HER 和 OER 特性, 例如在 10 mA cm⁻² 下分别具有 101 和 190 mV 的低过电位。其合成示意图如图 1-2 所示。该体系通过协同效应引入面内硫空位 (S_v) 和 3d 过渡金属掺杂剂 (M-S_v-MoS₂) 来激活 MoS₂ 惰性基面的创新策略。采用醋酸盐湿化学蚀刻法可选择性去除表面硫原子, 促使暴露的 Mo 位点与溶液中的金属离子发生阳离子交换。密度泛函理论计算证实了, 3d 过渡金属掺杂剂在 MoS₂ 基面中形成多功能活性中心, 既能优化氢吸附自由能 (ΔG_{H^*}), 又可促进水氧动力学。该研究不仅开发了一种通过缺陷-掺杂协同效应调控二维材料催化活性的普适性方法, 更为拓展过渡金属二硫族化合物 (TMDs) 在电解水及其他电催化领域的应用

用提供了新思路。

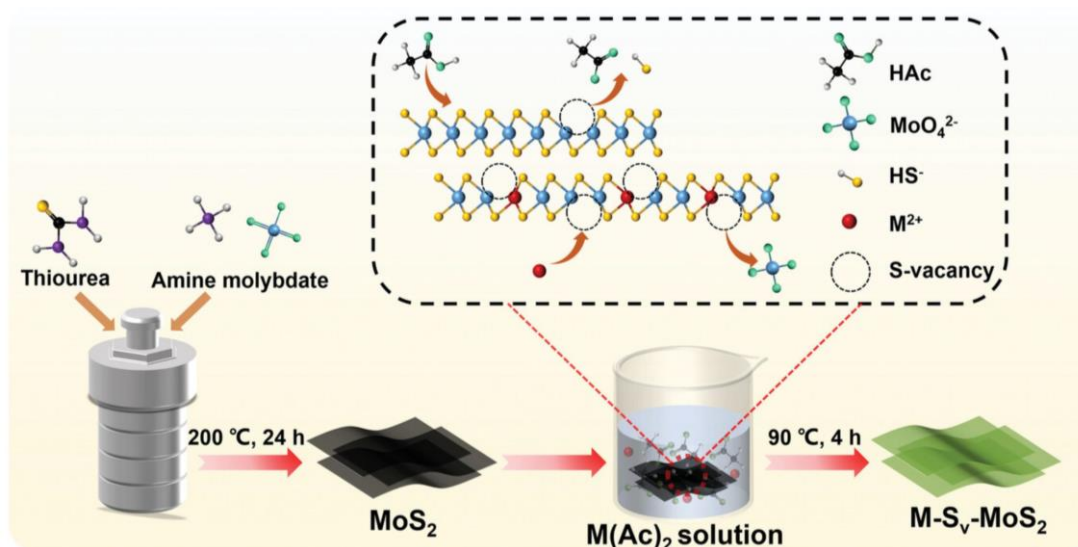


图 1-2 M-Sv-MoS₂ 合成工艺示意图^[29]

Figure 1-2 Illustration of synthesized process of M-Sv-MoS₂^[29]

近年来,过渡金属硫化物中的 2D 材料因其良好的电子和几何结构以及优异的物理和化学性能而被认为是多功能 SAC 的优秀支撑材料^[30-32]。其中, Janus TMDs 材料是一种新型的二维过渡金属二硫化物(TMDs)材料,是在传统 TMDs 单层的基础上,通过用一层硫族元素替换另一层硫化物来进行合成^[33]。从理论上讲, Janus TMDs 相对于传统 TMDs 的优势在于存在两个不同的基面,这使得它在构建 SAC 时具有更高的活性位点密度。通过定向修改方法,可以在一种材料上构建两个具有不同配位形式的活性中心。这不仅为材料实现催化不同反应提供了多功能性,而且为优化单一反应的催化活性提供了更大的自由度^[34-36]。此外, Janus 材料由于其结构的反对称性,可能会导致拓扑性质的出现,这使得它们在量子计算和拓扑电子学领域具有重要潜力。这种特殊的结构使其能够适应不同的应用环境,并且更稳定,这对于具有长期稳定性需求的应用至关重要。此外,由于其独特的电子、光学、热力学和电化学性质,高比表面积和面内不对称性,这种材料可以更好地应用于不同的环境,使其在电化学催化领域中具有更高的催化活性^[37,38]。Guo 等人^[39]利用第一性原理计算研究了负载在 Janus-MoSSe 单层表面的 Pt、Pd 和 Ir 形成的 SACs 对 ORR 和 OER 催化性能的影响,其机理如图 1-3 所示。特别是前者对 ORR 和 OER 具有较低的电势 0.43 和 0.50V,分别优于众所周知的 Pt (111) 晶面的 0.45V 和 IrO₂ 的 0.56V 电催化剂。以及对 NO、CO 和 NH₃ 的吸附能力进行了测试。结果表

明, Pd 和 Pt-MoSSe 作为 ORR/OER 双功能电催化剂在电解水中具有良好的应用前景。

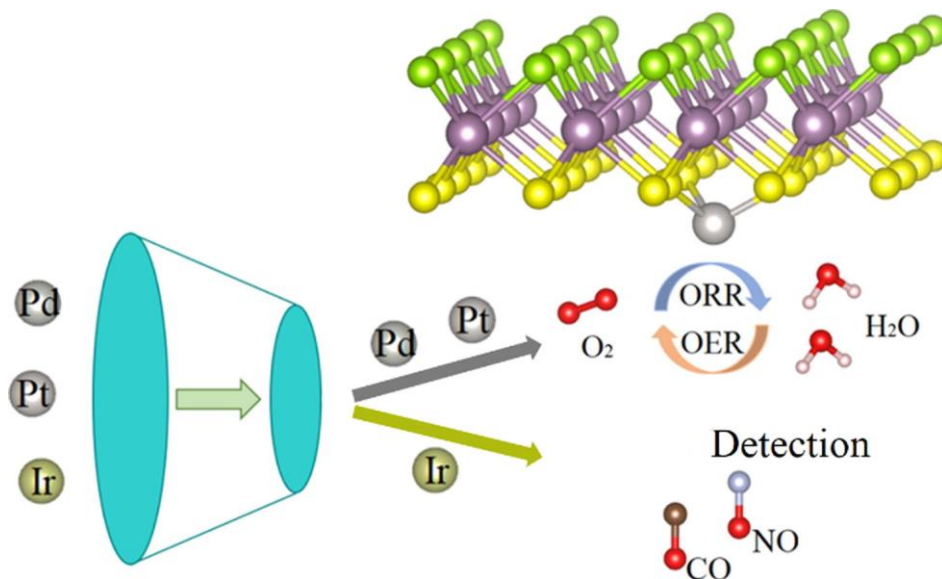


图 1-3 催化剂的机理图^[39]

Figure 1-3 Mechanism diagram of catalyst^[39]

过渡金属氮化物 (TMNs) 属于间隙化合物或合金化合物, 由金属和氮原子整合到间隙位置中组成^[40]。在过渡金属氮化物的形成过程中, 金属晶格膨胀, 金属原子之间的距离增加, 形成了含氮空位的缺陷类型^[41], 产生与原金属不同的催化活性, 与贵金属类似。Li 等人^[42]报道了一种由碳布负载的富氮空位 Ce 掺杂 Ni₃N 分级纳米片电催化剂 (Ce-Ni₃N@CC) 用于优化 TMNs 动力学。其制备流程图如图 1-4 所示。引入价态变量 Ce 后, 氮空位富集 Ce-Ni₃N@CC 表现出增强的 TMNs 性能, 其中工作电压仅需要 1.31 V 即可提供 10 mA cm⁻² 的电流密度, 这优于 Ni₃N@CC 催化剂 (1.36V) 和其他对应物。密度泛函理论 (DFT) 的结果表明, Ce 掺杂显著降低了 Ni₃N 中氮空位的形成能, 成功制备出富含氮空位的 Ce-Ni₃N@CC 催化剂。说明 Ce 掺杂诱导产生的氮空位与铈原子协同调控了镍活性位点的局域电子结构, 这种独特的电子调控作用实现了对 CO₂ 吸附能的精准优化, 同时改善了尿素分子在催化剂表面的初始吸附构型从而共同降低了反应决速步 (RDS) 的能垒, 使 Ce-Ni₃N@CC 展现出卓越电催化性能。为 Ce 基催化剂的掺杂和缺陷工程协同调控催化剂电子结构提供了新的研究思路。当将 Ce-Ni₃N 催化剂集成到 TMNs//HER 和 TMNs//CO₂RR 流动电解槽中时, 两者都表现良好, 工作电压低, 长期稳定性强。研究结果不仅提供了一种新型的 TMNs 催化剂, 还

为未来能源相关的设备发展提供了有前景的设计策略^[43]。然而，TMNs 因其在 OER 反应过程中原子化利用效率的低下，使得在对催化剂的结构进行设计时需要花费大量的时间。

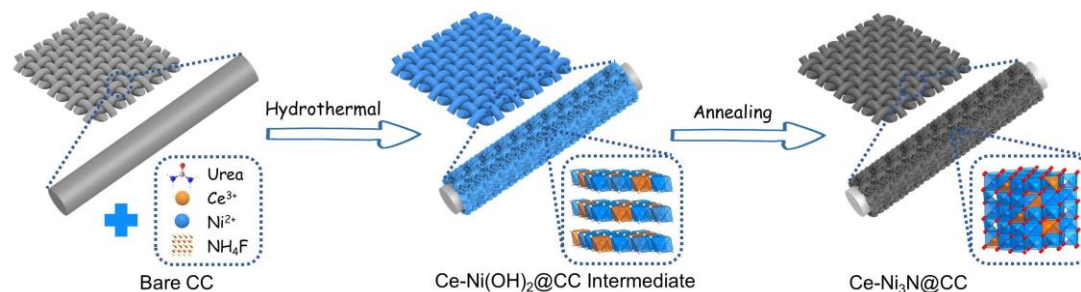


图 1-4 在碳布上生长的 Ce-Ni₃N@CC 的制备过程^[42]

Figure 1-4 Preparation process of Ce-Ni₃N@CC grown on carbon cloth^[42]

过渡金属氧化物 (TMOs) 是用于 OER 的有效和可持续的电催化剂，这要归功于它们的丰富性、低成本以及在可再生能源技术中易于实施^[44-47]。尽管 TMOs 的电子性质通常被认为是控制电催化性能的关键因素^[48]，但最近的研究强调了特定表面化学在调节这类材料的催化活性方面的影响：空位或替代掺杂剂等缺陷可以显著改变 TMOs 的电子结构、电荷分布和表面化学^[49]。通过缺陷工程或受控掺杂来定制表面化学，研究人员可以优化特定电化学反应的催化剂性能。例如，表面结构重建可以开辟额外的反应位点并影响 TMOs 的反应性能。了解缺陷驱动的表面重建作用对于设计高效的电催化剂至关重要。因此，人们对 TMOs 结构-性质关系的微调进行了大量的研究。

在这里，缺陷驱动的表面重建在 TMOs 催化特征中对 OER 的作用。为此，最近案例研究的关键发现，CeO₂ 在催化过程中可以促进含氧物质的吸附和解吸，其灵活的电子价态 (Ce³⁺/Ce⁴⁺) 和丰富的 O_v 可以有效地促进 TMOs 催化过程中的电荷/质量传递^[50]。例如，CeO₂ 和 Co 基化合物之间异质结的形成可以大大增加活性位点的数量^[51]。此外，Co 和 Ce 的电子协同效应可以有效提高催化剂的稳定性。因此，在 Co₃O₄ 中掺杂 CeO₂ 可以有效提高材料的催化性能。例如，Liu 等人^[52]通过水热法制备了 Co₃O₄/CeO₂ 异质结纳米杂化物 (Co₃O₄/CeO₂-NH)。与纯 Co₃O₄ 和 CeO₂ 相比，Co₃O₄/CeO₂ NH 表现出显著增强了 OER 性能，在 10 mA cm⁻² 下过电位具为 270 mV 和 0.25 s⁻¹ 的高周转频率。这主要归应于异质结界面提供的高导电性和 CeO₂ 提供的高 O_v 含量，优化的 Co₃O₄/CeO₂-NHs 促进了析氧

性能的提高。Liu 等人^[53]制备了一种多孔 yolk@shell 异质结纳米球 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 催化剂,通过界面和空位工程设计作为 OER 的电催化剂。其制备过程如图 1-5 所示。 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米球表现出相对优异的析氧性能 ($318 \text{ mV}@10 \text{ mA cm}^{-2}$) 和在 1.0 M KOH 溶液中具有 45 h 的长期稳定性。利用多孔材料 yolk@shell 的大比表面积的特性,为 CeO_2 提供的结构、高氧空位含量和良好的稳定性、丰富的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$ 异质结界面促进了 Co_3O_4 相中氧缺陷含量的增加,优化了材料的电子构型,提高了材料的电导率和有效比表面积,从而加速了 OER 动力学过程。从这些研究中获得的见解为增强 TMOs 材料催化性能的合理设计和优化提供了宝贵的知识,突出了 TMOs 材料的表面重建对催化反应性能的关键影响。

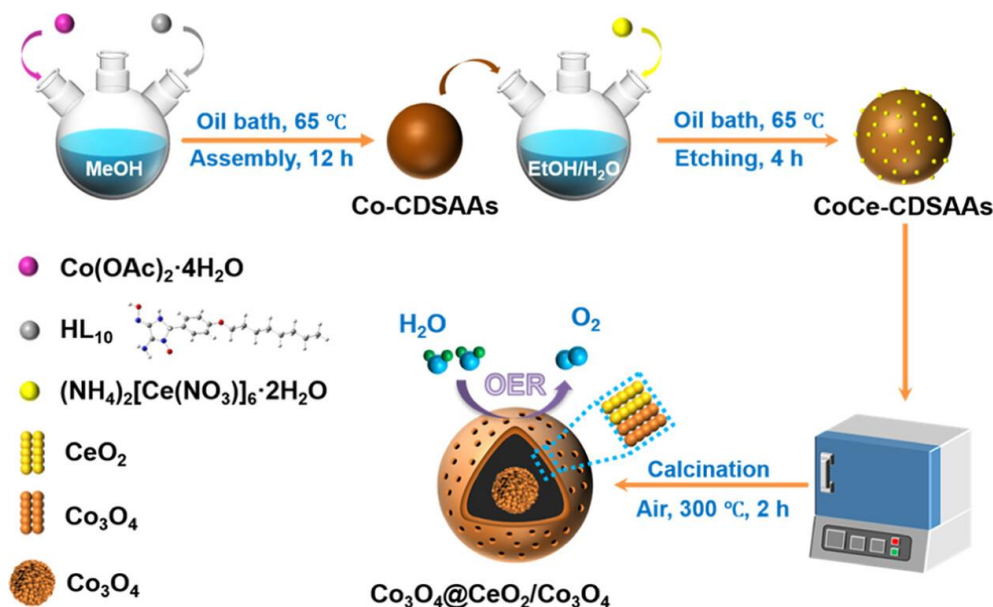


图 1-5 合成程序示意图 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ^[53]

Figure 1-5. Schematic Illustration of the Synthesis Procedure for $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ^[53]

1.3 缺位过渡金属基催化剂在二氧化碳电还原中的应用

1.3.1 电催化二氧化碳电还原的简介

自 20 世纪 80 年代在金属电催化剂上开展 CO_2RR 的开创性工作以来,由于 CO_2RR 在减少温室气体排放方面的潜力,人们对其进行了研究。随着过去几十年在设计先进纳米材料和技术方面的大量努力, CO_2RR 在减少二氧化碳排放和

促进与可再生能源（如太阳能、风能或水电）整合方面的潜力正在增加^[54-57]。
CO₂RR 技术是实现人工碳循环的重要环节，为减少碳排放提供了一种可行的方案^[58]。相较于传统二氧化碳热催化等技术，CO₂RR 具有显著优势：其反应条件温和（常温常压、pH 中性/碱性），装置结构小巧紧凑，且操作简单灵活。CO₂RR 反应中的氢源是水而不是氢气，使得反应过程更加安全^[59]。这些优势使得 CO₂RR 技术成为实现人工碳循环最具前景的途径。

CO₂RR 以二氧化碳作为原料，在水相电解质中电解还原，得到各种产物。这些产物包括碳一（C₁）产物（一氧化碳、甲烷、甲酸、甲醇）^[60]、碳二（C₂）产物（乙烯、乙醇、乙酸）^[61]、碳三（C₃）产物（正丙醇）^[62]等。通过电化学原位红外光谱、电化学原位拉曼光谱等原位表征手段的研究，如图 1-6 所示，二氧化碳的主要反应路径涉及到二氧化碳得电子、二氧化碳加氢、碳氧中间体(*CO)的生成、碳碳偶联（C-C）等关键步骤^[63]。

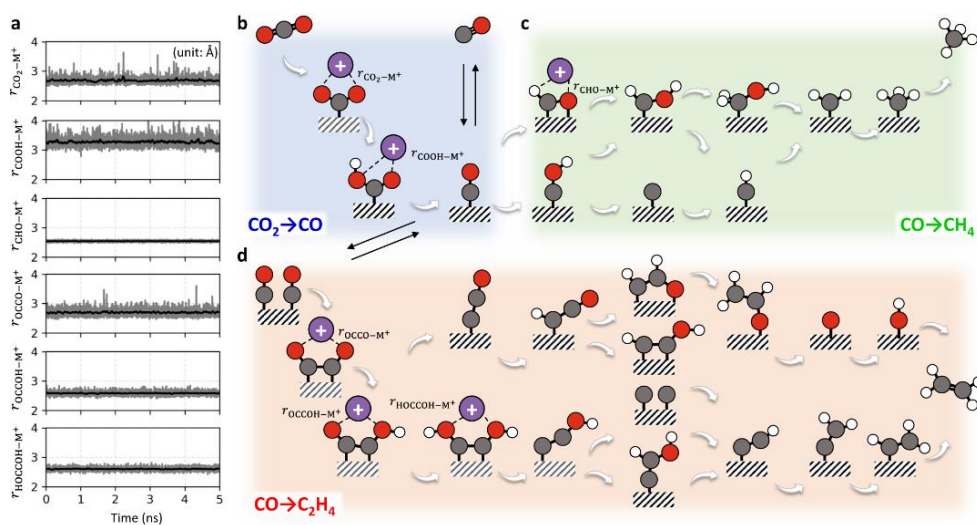


图 1-6 CO₂ 电化学还原为 C₁ 和 C₂ 产物可能的反应路径^[63]

Figure 1-6 Possible reaction pathways for CO₂ electrochemical reduction to C₁ and C₂ products^[63]

此外，CO₂RR 的实验研究一般采用的反应池包括 H 型池、流动池和膜组装电极（MEA）、多孔固体电解质反应（PSE）^[64]。OER 作为阳极反应与 CO₂RR 的阴极匹配如图 1-7 所示。其反应器转化为高纯度甲酸（HCOOH），同时保持电池电压和 HCOOH 法拉第效率。并减少了 PSE 系统中的碳损失，使其在 100 mA cm⁻² 电流密度下 CO₂ 转化为 HCOOH 的法拉第效率达到 95.1±1.7 %的，并在 100

h 内稳定运行^[65]。在研究中，在评估 CO_2RR 催化剂性能时，活性、选择性和稳定性是三大核心评价指标。其中催化活性主要通过阴极电位下的反应电流密度来表征——电流密度越高，表明催化剂在单位时间内转化的 CO_2 分子数量越多，催化活性越优异。选择性一般指 CO_2RR 反应产物的法拉第效率，某特定产物的选择性越接近 100%，说明对其单一选择性越好^[67]。稳定性指在恒电位（或恒电流）工作状态下进行 CO_2RR ，电流（或电位）以及产物选择性维持长时间基本不变，衡量催化剂以及装置的稳定续航能力^[66]。

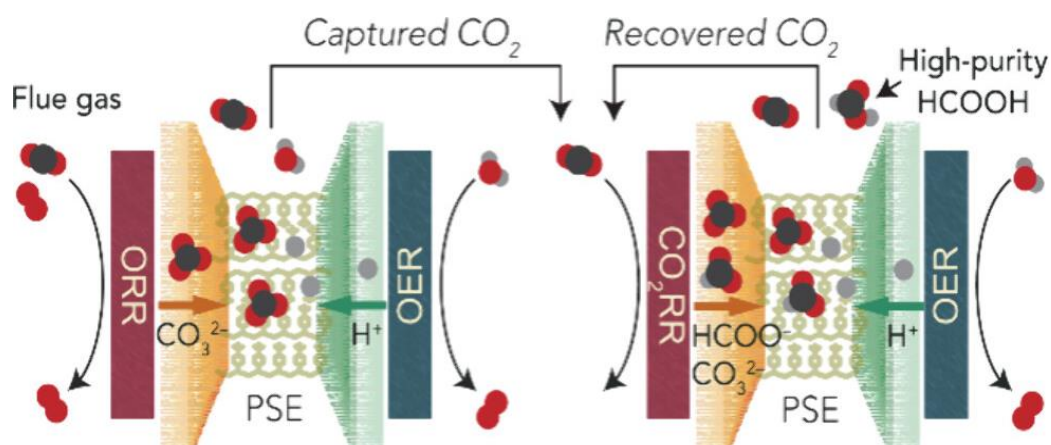


图 1-7 多孔固体电解质（PSE）反应器来实现高效 CO_2RR ^[65]

Figure 1-7 A porous solid electrolyte (PSE) reactor achieves efficient CO_2RR ^[65]

1.3.2 缺位过渡金属基催化剂用于二氧化碳电还原的研究进展

在过去的几十年里，各国科研工作者研究和开发有效和高选择性的 CO_2RR 催化剂成为了一致的目标^[67]。某些金属氧化物催化剂因其优异的性价比和对 C_1 产物（特别是 CO 和 HCOOH ）的高选择性，已成为 CO_2RR 研究领域的重要候选材料。此外，已经提出了几种结合掺杂剂、缺陷和异质结构的电子结构调制策略来调节金属氧化物催化剂的催化性能^[68]。从而在金属氧化物催化剂中引入空位效应为提高 CO_2RR 活性提供了一种强有力的策略^[69]。理论上，产生的缺陷可以作为捕获二氧化碳的电子陷阱中心，这将有利于电子转移到二氧化碳并降低活化能势垒。然而，在中性电解质中，这种电荷富集的活性位点可以被吸附的氢 (H^*) 占据，并失去其对 CO_2RR 的有效性^[70]。尽管已经对 CO_2RR 和 HER 活性进行了初步比较，以确定理想的缺陷催化剂，但目前的理论研究仅限于研究氧空位在

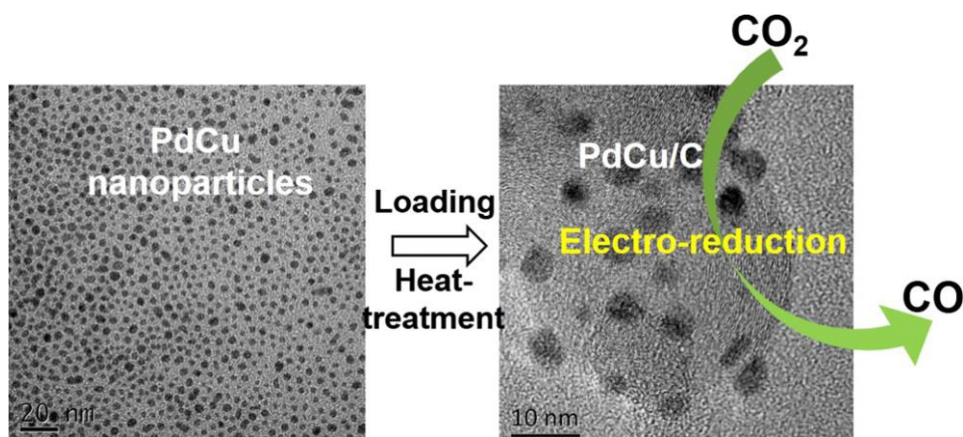
CO₂RR 中的积极作用，而没有考虑 HER 过程^[71]。这主要是因为，单个氧空位会释放两个电子，占据相邻的重整分子轨道；这在很大程度上取决于空缺地点的当地环境。杂原子掺杂可以诱导该区域的电荷重新分布并影响轨道杂化，从而改变氧空位的性质。特别是，通过使用可还原物种，可以触发来自氧空位的不同电荷转移，以进一步调节电子结构和反应性^[72]。因此，预计这种策略可以优化氧空位的电子结构，从而减弱 H* 的吸附，提高氧空位修饰电催化剂的 CO₂RR。

铜 (Cu) 在 CO₂RR 中是独一无二的，因为铜被认为是已知过渡金属元素中唯一一种对 CO 表现出负吸附能、对 H 表现出正吸附能的金属。合适的 CO 吸附能有效促进中间体的 C 单键 C 偶联，避免催化剂表面中毒。然而，CO₂RR 生产乙烯仍面临相当大的挑战。为了促进 CO₂ 优先转化为 C₂H₄，使用了许多方法，如杂原子掺杂、价态控制、有机分子修饰和分子吸附态的调节^[73]。

Hao Lan 等人^[74]采用自牺牲模板与铋掺杂相结合的方法合成了 Bi-Cu_xO-X 催化剂，制备过程如图 1-8 所示。正如预期的那样，CO₂RR 实验结果表明，Bi-Cu_xO-3 制备 C₂H₄ 的法拉第效率为 50.95 %，明显高于未添加 Bi 的 Cu_xO。在 -1.2 V 下（相对于可逆氢电极 (RHE)）。它的乙烯法拉第效率 > 50 %，稳定性 > 60 h。这主要得益于，在催化剂 Bi-Cu_xO-X 中形成了富氧空位和 CuO/Cu₂O 的异质结构。受益于这些结构特征，Bi-Cu_xO-X 的电子结构可以达到最佳。可以增强 Bi-Cu_xO-X 表面对 CO₂ 的吸附和活化。随后，详细研究了合成样品 Bi-Cu_xO-X 的化学结构和 CO₂RR 性能。最后，结合 DFT 计算结果，提出并验证了由氧空位和 CuO/Cu₂O 异质结构诱导的催化剂 Bi-Cu_xO-X 上可能的电催化 CO₂RR 机理。Wang 等人^[75]发现，通过调节 Cu 和 Sn 的比例合成的 Cu₂OSn₁ 核壳结构催化剂在 -1.0 V 下的 CO 选择性为 95.3 %，在 -0.9 V 下的稳定性为 10 h。考虑到实际应用的复杂性。利用密度泛函理论 (DFT) 计算的研究表明，Vo-CuO (Sn) 可以有效地增强 CO₂ 分子的吸附和活化过程，进一步降低 *COOH 中间体形成和 *CO 解吸的能量势垒，从而在 CO₂ 还原为 CO 方面表现出色。结果表明，引入其他金属（如 Zn 和 Sn）是提高 *COOH 中间体稳定性和引导 CO 形成的有效策略。

图 1-8 Bi-Cu_xO-3 合成示意图^[74]Figure 1-8 Schematic illustration of the synthesis of Bi-Cu_xO-3^[74]

在铜基金属与 Pd NPs 形成合金也可以有效的提高 CO₂RR 的性能。Li 等^[76]人报道了一个介孔 Pd-Cu 合金，在 -0.8 V_{RHE} 下，Pd-Cu 合金的表面粗糙度超过 80 %。Pd 位点作为电子供体为电子受体（如 COOH* 中间体）提供活性位点，促进了 CO 在铜基催化剂表面的稳定存在。其次，铜原子通过电子耦合作用调控邻近 Pd 位点的电子结构，同时诱导产生表面空位效应。为介孔结构赋予了材料更大的比表面积从而提供了丰富的活性位点。这种协同作用共同提升了催化性能。Yin 等^[77]人提出，欠协调的电子能垒可能是 Pd-Cu 合金催化剂上高选择性 CO 产物的一个原因。将不同组成的双金属钯铜纳米粒子负载在碳载体上，以获得用于 CO₂ 电化学还原的双金属 PdCu/C 催化剂。在测试的 PdCu/C 和 Pd/C 催化剂中，Pd₈₅Cu₁₅/C 催化剂显示出最高的 CO 法拉第效率为 86 %，CO 电流密度为 6.9 mA cm⁻²，在 -0.89 V_{RHE} 下，CO 生产的质量活性为 24.5 A g⁻¹，与充满饱和 CO₂ 的 0.1 M KHCO₃ 溶液相比，分别比 Pd/C 催化剂高约 5 倍、8 倍和 2.2 倍。同时，双金属纳米粒子的尺寸调控和组分优化对提升 CO₂RR 活性和 CO 选择性具有关键作用（图 1-9）。研究表明，当 Pd-Cu 合金粒径控制在 5nm 左右时，适中的 Pd-Cu 合金和 CO 结合能既能保证反应中间体的稳定吸附，又有利于产物的及时脱附，从而实现了催化效率的最大化。

图 1-9 PdCu 合金金属应用于 CO₂RR^[77]Figure 1-9 Application of PdCu alloy metal in CO₂RR^[77]

二氧化铈 (CeO₂) 由于其易于氧化还原的行为, 已被广泛用于通过将 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺ 来稳定 Cu²⁺ 或 Cu⁺ 活性成分。已经研究了各种 Cu-CeO₂ 复合电催化剂, 如掺杂 Cu 的 CeO₂、锚定在 CeO₂ 上的 Cu 单原子/簇和负载在 CeO₂ 的 Cu 纳米粒子, 用于电催化 CO₂RR。Chang 等人^[78] 使用 CeO₂ 掺杂的 CuO 通过水热合成获得 CeO₂/CuO 纳米片 (NSs) 异质结电催化剂。使其催化剂在具有 H 型电池的 0.1M KCl 电解质中, C₂₊ 产物的最大法拉第效率 (FE) 高达 69.8 % 并原位重构所获得的 CeO₂/CuO NSs, 其中 CeO₂ 在 CuO NSs 上分散良好, 形成了 CeO₂/CuCO、CeO₂/CuTO 等多相界面结构, 成功实现了催化剂表面的精准调控。这些氧化物衍生界面暴露出丰富的 Cu⁰-Cu⁺-Cu²⁺ 多价态活性位点和氧空位缺陷, 并促进 C₂₊ 产物选择性方面发挥关键作用。此外, 实验结果表明, 通过界面/表面协同作用诱导的 Cu⁰-Cu⁺-Cu²⁺ 位点和氧空位有利于 CO₂ 吸附和活化, 加速 *CO 氢化为 *CHO, 并进一步促进 *CHO 二聚, 促进 C-C 偶联并产生 C₂₊ 产物。此外, Wang 等人^[79] 报道了一种新型的电催化剂, 其由高度分散的 Cu 纳米簇 (CuNCs) 锚定在富含 O_v 的 CeO₂ 碳纸上 (CuNCs-CeO₂/CP)。优化的 CuNCs-CeO₂/CP 电催化剂具有丰富的 Cu⁺-O-Ce³⁺-O_v 位点, 在 500 mA cm⁻² 的电流密度下显示出 68.3 % 的 CH₄ 法拉第效率。通过对催化剂进行 H₂ 程序升温脱附 (H₂-TPD)、原位衰减全反射红外 (ATR-IR) 光谱和原位表面增强拉曼光谱 (原位拉曼) 分析表明 (图 1-10), Cu⁺-O-Ce³⁺-O_v 可以作为有效的活性位点, 增强 CO₂ 的吸附, 促进 *CO 转化为 *CHO, 稳定关键的 *CHO 中间体, 促进其连续氢化, 从而产生高 CH₄ 选择性。这意味着在 CO₂RR 过程中, Cu⁺ 物种可以保持不变, 而不会转化为 Cu⁰。本研究揭示了 Cu-

CeO₂ 电催化剂体系中 Cu⁺-O-Ce³⁺-O_v 结构上独特的 CO₂RR 电催化机制，并为 CO₂RR 铜基催化剂的设计提供了有价值的见解。

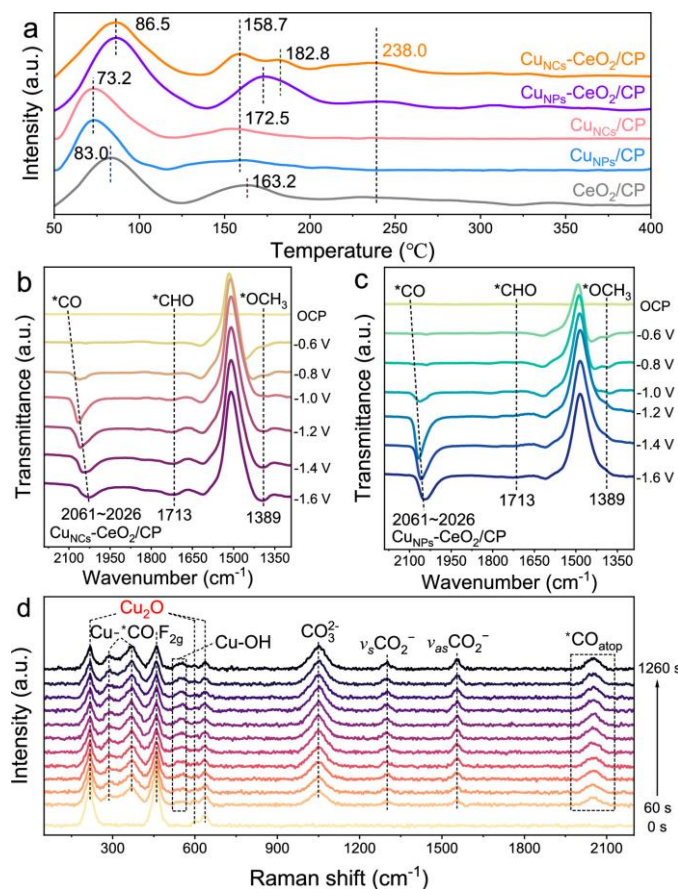


图 1-10 (a) CuNCs-CeO₂/CP、CuNPs-CeO₂/CP、CuNCs/CP、CuNPs/CP 和 CeO₂/CP 的 H₂-TPD 曲线, (b, c) 在 CO₂ 饱和的 0.5 M KHCO₃ 电解质中, (b) CuNCs-CeO₂/CP 和 (c) CuNPs-CeO₂/CP 在不同电位下的原位 ATR-IR 光谱。 (d) 在不同反应时间记录的 CO₂RR 条件下 CuNCs-CeO₂/CP 的原位拉曼光谱^[79]

Figure 1-10 (a) H₂-TPD curves of CuNCs-CeO₂/CP, CuNPs-CeO₂/CP, CuNCs/CP, CuNPs/CP, and CeO₂/CP. (b, c) In situ ATR-IR spectra on (b) CuNCs-CeO₂/CP and (c) CuNPs-CeO₂/CP at different potentials in CO₂-saturated 0.5 M KHCO₃ electrolyte. (d) In situ Raman spectra of CuNCs-CeO₂/CP under CO₂RR conditions recorded at different reaction times^[79]

CeO₂ 作为含有氧空位的特征金属，在与贵金属相结合时提供了高效电子再分配的巨大潜力从而提高了 CO₂RR 的效率。Tang 等人^[80]的研究表面，将 Ag 纳米簇锚定在富含氧空位的 CeO₂ 纳米棒 (Ag/O_v-CeO₂) 上用于 CO₂RR，发现氧空位驱动的异质界面可以在整个电势窗口内有效地促进 CO₂RR 转化为 CO，其中在 -0.9 V_{RHE} 的低过电势下，在流动池内实现了 96.3 % 的最大 CO 法拉第效率 (FE)。

实验和计算结果共同表明,氧空位驱动的异质界面电荷溢出赋予了 Ag 的最佳电子结构,并引入了仅对*COOH 可识别的额外吸附位点,这超出了线性标度关系,在不阻碍*CO 解吸的情况下提高了与*COOH 的结合能,从而有效地将 CO₂RR 转化为 CO。Fu 等人^[81]通过调节 Au 和 CeO₂ 的表面电荷来操纵小尺寸 Au (3.5 nm) 和 CeO₂ 纳米颗粒的界面。良好的界面结构不仅保证了 Au 的最大利用率,而且增强了 CO₂ 的吸附。其合成工艺如图 1-11 所示。因此,最佳 AuCeO₂/C 催化剂的质量活性 (CO) 在 -0.6 V_{RHE} 下达到 139 mA mg⁻¹, CO 法拉第效率 (FE_{CO}) 为 97%。此外, Au 和 CeO₂ 之间的强相互作用使催化剂具有优异的长期稳定性。这项工作提供了一种电荷引导的方法来构建 CO₂RR 及其他材料的界面结构。

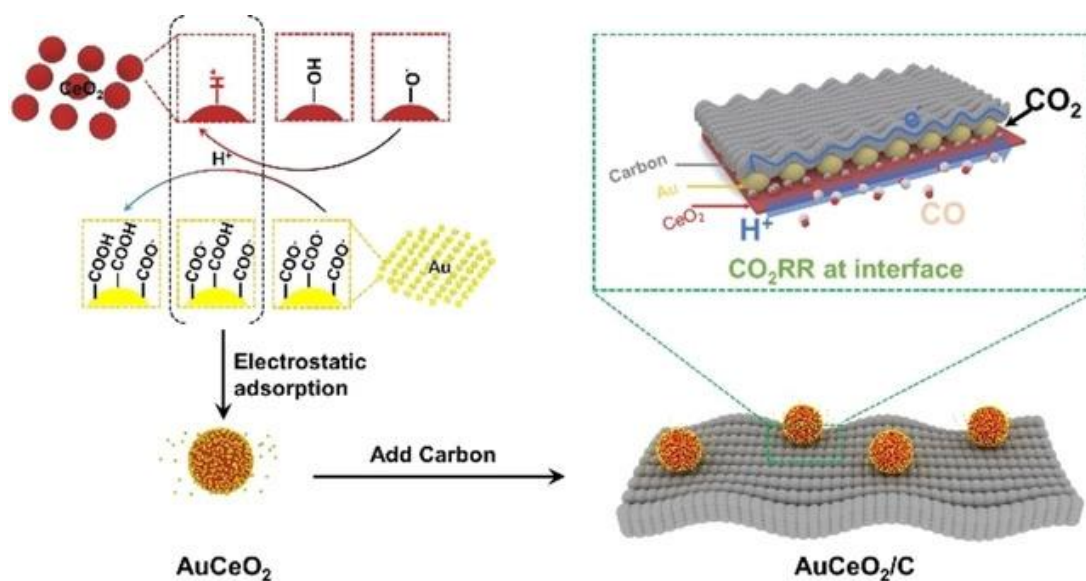


图 1-11 AuCeO₂/C 的合成工艺^[81]

Figure 1-11 Synthesis process of AuCeO₂/C ^[81]

1.4 本论文的选题意义和主要内容

目前环境的影响主要体现在温室气体排放、能源消耗和环境污染等方面。电解水制氢制氧是一种清洁的能源生产方式,对环境的影响相对较小。因此有助于减少温室效应。然而,电解水制氢制氧需要大量的电力,这可能导致能源消耗增加,如果电力来源主要是化石燃料,那么可能会产生一定的碳排放。而 CO₂RR 通过将二氧化碳转化为燃料或化学品,有助于减少温室气体排放,从而缓解全球气候变化。这种技术可以利用可再生能源(如太阳能)来驱动,减少对化石燃料的依赖,降低温室气体排放。因而,设计和开发过渡金属基纳米催化剂成为当前的

的研究热点之一。特别是，缺位过渡金属基元素（例如：Ce、La、W 等）本身有着良好的热力学稳定性、高亲氧性、丰富氧空位和可调节的氧化还原性能，通常作为助催化剂或者催化载体改善催化剂整体的电子结构从而提高电催化活性。

基于以上现状，选择缺位过渡金属基材料作为催化剂的重点研究对象，应用于电化学 OER 和 CO₂RR，本论文的主要研究内容如下：

（1）通过一种独特而简单的方法来制备掺有磷元素的铈钼双金属氧化物异质结纳米片阵列催化剂。利用 Mo 和 Ce 双金属之间的强相互作用有效地调节了催化剂的电子结构。同时，随着 P 元素的掺杂形成 M-P 键和 P-O 键，其体系中的 Ce 元素表现出结合能向更高场的迁移，导致 Ce 元素的电子云密度降低，增加氧空位的数量。结果表明，铈钼双金属的强相互作用降低了 OER 的电子跃迁能垒，在 1.0 M KOH 中其过电势为 270 mV@50 mA cm⁻² 和塔菲尔斜率为 87.27 mV dec⁻¹，并表现出良好的稳定性，24 h 后不同电压下的过电位没有明显变化。这项工作为进一步研究双金属氧化物异质结催化剂和提高缺陷金属氧空位 OER 催化性能提供了一种可行的方法。

（2）通过在 Cu₂O 的表面负载一层有机质材料构成核壳结构，并在氮气的氛围下退火使得 Pd NPs 形成 Pd-Cu NPs 催化剂（PdCu-Cu₂O/NPC-O_v）。尤其 Cu₂O 在退火后表面电子云密度的改变能产生明显的氧空位，从而调节金属的结构性质。此外，合金可以在不额外添加其他杂原子和金属离子的情况下进行热解后使合金金属均匀分布和高度分散。从而开发了一种简单而通用的方法，用于合成 Pd NPs 负载在球体 Cu₂O@IMIP 中形成分散良好的 Pd-Cu 合金，PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 催化剂在 -0.9 V_{RHE} 下的 j_{CO} 为 -58.73 mA cm⁻²。生成的 C₁ 化合物的产率为 98.21 %；特别是 CO 的法拉第转化效率达到 93.18 %，在 48 h 内仍保持优异的电化学稳定性。为制备含有碳材料结构的合金金属催化剂用于 CO₂RR 提供了启发性的策略和见解。

（3）通过制备缺位过渡双金属材料用于 CO₂RR。CeO₂-Cu/NPC-O_v 形成的 Cu-O、Ce-O 键已被证明是 CO₂RR-to-CH₄ 转化的有效位点。提高 Cu 的活性位点和增强了与 CO* 中间体之间的吸附相互作用，从而提高了 CO₂RR 的性能。与此同时在前驱体材料的表面负载一层有机质 IMIP 材料有利于电催化过程当中 CO₂ 的吸附，并在退火后产生大量的氧空位，获得的 CeO₂-Cu/NPC-O_v 纳米棒阵列电

极显示出较强的电催化 CO_2RR 活性。与可逆氢电极 (RHE) 相比, $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 在 $-1.0\text{ V}_{\text{RHE}}$ 下的 FE_{CH_4} 为 59.33 %, 并且具有优异的电循环稳定性。这项工作中为缺位双金属催化剂的制备提供了新思路以及提高催化剂多碳产物的含量和抑制 HER 的发生提供了新策略。

第 2 章 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF 的制备及其析氧性能的研究

2.1 引言

化石燃料造成的温室效应日益严重,迫使探索可再生清洁能源^[82-84]。以可再生能源的绿色电力为动力的电解水制氢气技术对于实现全球碳中和战略至关重要,并将有助于解决长期存在的污染问题^[85-88]。目前,贵金属电催化剂,如 RuO₂ 或 IrO₂ 等,因其较高的 OER 性能仍占主导地位。然而,它们的稀缺性、高成本和低稳定性是商业化电解水技术普及的主要障碍^[89]。同时,由于酸性溶液中的 H⁺ 对电解设备具有腐蚀性,因此通常使用碱性溶液作为电解质进行电解。因此,探索廉价高效的电催化剂,以降低过电位和能耗是至关重要的^[90-92]。各国科研工作者在研究过渡金属基催化剂方面投入了大量精力,尤其是缺陷过渡金属基催化剂。因为它们具有良好的耐碱性和丰富的缺陷金属活性位点使其在众多催化剂中脱颖而出,并表现出良好的催化性能,从而解决了这些障碍^[93]。同时,具有氧空位的过渡金属基催化剂也是其中的代表。

具有氧空位的催化剂已被广泛研究,用以改善化学动力学,从而产生低配位金属,优化 OER 中间体的吸附能,并提供额外的活性位点^[94-97]。除了具有调整电子结构的强大能力外,氧空位还可以有效的提高催化剂的电导率^[98-103]。通过将氧空位中的离域电子激发到导带来增加电荷载流子密度^[104-109]。此外,由于“三维电子互补效应”引起的电子再分布,催化剂具有异质界面再分布的特性^[110]。因此,需要对氧空位催化剂进行精细的界面和形态学调整,以进一步提高其电催化性能^[111,112]。异质结的构建是改善催化剂表面形态的有效策略之一,因为异质结往往比其单组分具有更好的物理和化学性质^[113-115]。异质结结构在电催化应用主要体现在两方面。一方面,独特的异质界面构造能够提供较大的比表面积,有利于暴露更多的催化活性位点,增大催化剂与电解质的接触界面,从而显著提升传质效率并加速催化反应动力学过程。另一方面,异质结结构界面处的电子跃迁能垒的降低可以提高材料的催化活性^[116-118]。因此,异质结结构的设计和构建是提高电催化剂性能的关键^[119]。其中,过渡金属氧化物 MoO₃ 作为一种典型的氧空位物质,具有较大的比表面积,并且是一种强亲水性材料,这种对水分子的亲

和力有助于电解水反应的发生，从而进一步提高了电催化性能^[120-123]。然而，由于单原子过渡金属催化剂的空位数量有限且耐碱性差，制备具有协同效应的氧空位异质结催化剂将有效提高 OER 性能。f 区金属（La、Ce 等）由于其电子结构与碱金属相似，因此对于提高 OER 性能具有潜在价值^[124,125]。由于 Ce 具有更好的亲氧性，它有效地调节了活性位点的电子结构，增强了 Ce 原子与其他过渡金属原子之间的电子相互作用。此外，Ce³⁺-Ce⁴⁺的配对有助于催化剂表面的电荷转移，使得 Ce 离子能够更好地与水中的金属羟基键（M-OH）结合^[126,127]。这是由于在铈（Ce）原子表面引入了-OH 和-OOH 基团，与其他过渡金属原子相比，这些基团在缺陷附近表现出电荷增加和自旋态降低的特征，表明存在自由基结合。此外，还原态的铈（Ce³⁺）原子 4f（Ce 4f）能带位于费米能级以下与-OH 和-OOH 基团中的氧原子 2p（O 2p）能带发生杂化，导致 Ce 4f 能带强度降低。这意味着自由基在 Ce³⁺ 表面迁移时更容易优先向空位位置移动^[128]。与此同时在空位处，自由基的结合发生在三角形缺陷中比在线性缺陷中更为有利，这表明 Ce³⁺与-OH 和-OOH 的协同作用比 Ce³⁺ 单独结合更具吸引力，因为协同作用具有更强的吸附能力和更低的结合能^[129]。因此，合理设计稳定优异的缺陷双金属异质结催化剂是提高 OER 性能的有效策略之一，但却鲜有报道。

基于上述研究启发，制备了缺陷双金属异质结纳米片阵列（P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1）。H₃Mo₁₂O₄₀P·xH₂O (PMo₁₂) 具有良好的水基相容性和一定的酸性，有利于在泡沫镍（NF）表面形成均匀有序的形貌。此外，PMo₁₂ 作为 Mo 的金属源可以在不添加其他杂原子的情况下，将磷元素引入系统。磷原子的引入有效地增强了电子环境，并提高了电导率/电荷转移率。此外，磷原子掺杂过渡金属元素会形成多个活性中心，并促进最佳表面化学态的平衡^[130-132]。P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的异质结结构有利于纳米片生成较大的比表面积、提高非均相界面处电子的转移速率等优势，从而有利于化学反应动力学。总之，P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 在 1 M KOH 溶液中表现出良好的过电位性能和优异的稳定性，在 50 mA cm⁻² 的电流密度下只需要 270 mV 的过电位，在 50 和 100 mA cm⁻² 不同电流密度下 24 h 内具有良好的电化学稳定性。

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
泡沫镍	/	苏州泰立泡沫金属厂
磷钼酸	分析纯	国药集团
六水合硝酸亚铈	分析纯	国药集团
钼酸铵	分析纯	麦克林
氢氧化钾	分析纯	麦克林
尿素	分析纯	国药集团
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
烘箱	上海精宏实验设备有限公司
分析天平	赛多利斯科学仪器有限公司
超声波清洗器	芜湖科标仪器设备有限公司
超纯水机	上海和泰仪器有限公司
电化学工作站	上海辰华仪器有限公司
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-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的制备：泡沫镍（NF）分别用蒸馏水、乙醇和丙酮进行超声波清洗，然后在 80 °C 的烘箱中干燥。使用连续超声波将 1.47 mmol 磷钼酸（PMo₁₂）、0.299 mmol 硝酸亚铈（III）六水合物（Ce(NO₃)₃·6H₂O）（摩尔比 Ce/Mo=1:5）和 1 mmol 尿素（CO(NH₂)₂）分散在 9 mL 由 3 mL 蒸馏水和 6 mL 乙醇形成的乙醇水溶液中，以获得均匀的溶液。将溶液转移到特氟纶衬底的不锈钢高压釜中，并浸入一块预处理的 NF（1 cm×2 cm）中。高压釜在 210 °C 下保持 24 h，然后自然冷却至室温。在蒸馏水中洗涤后转移到 80 °C 的烘箱中干燥，得到作为前驱体的黑色 NF。然后，将获得的前驱体在空气气氛中在 500 °C 下退火 2 h，以制备样品 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1。

P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2 和 **-3** 的制备方法与 **P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1** 相同但 Ce/Mo 的摩尔比分别调节为 1:4 和 1:6。MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF 通过用不含磷源的钼酸铵（(NH₄)₂MoO₄）代替 PMo₁₂，同时其他材料的比例与 **P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1** 一致。**P-MoO₃@NF** 的制备方式也类似于 **P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1**，只是在水热反应过程中不添加 Ce(NO₃)₃·6H₂O。**P-CeO₂@NF** 与 **P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1** 制备方式相同但反应物中不添加 PMo₁₂。**P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4** 和 **-5** 的制备方法与 **P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1** 相同，但分别调节 200 °C 和 220 °C 的水热温度。同样，**P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-6** 和 **-7** 的制备方法与 **P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1** 相同，但分别调节 30 h 和 18 h 的水热时间。

2.2.3 催化剂的电化学测试

使用上海辰华的 CHI660E 电化学工作站进行 OER 测试。在 OER 测试之前。使用 1 M KOH 溶液作为电解质溶液。采用标准的三电极布置，其中在泡沫镍基材上制备的催化剂（1 cm×2 cm）用作工作电极，石墨用作对电极，Ag/AgCl 用作参比电极。使用的电解质是 1 M KOH 溶液（pH 14）。在极化曲线测试期间，施加了 5 mV s⁻¹ 的扫描速率。根据可逆氢电极（RHE）校准外部电势。校准方程式如下：

$$E_{RHE}=E_{Ag/AgCl}+0.059\text{ pH}+E^{\theta}_{Ag/AgCl} \quad (1)$$

E_{RHE} 表示 RHE 的电势，而 $E_{Ag/AgCl}$ 表示 Ag/AgCl 参比电极的电势。Ag/AgCl 参比电极的标准电极电势 ($E^{\theta}_{Ag/AgCl}$) 为 0.197 V。根据该值，过电势 (η) 可以通过以下方程式计算：

$$\eta = E_{vs.RHE} - E_{theory} \quad (2)$$

OER 相对于标准氢电极的理论电势 (vs RHE) 分别为 1.23 和 0 V。塔菲尔坡度由以下方程式获得：

$$\eta = a + b \log j \quad (3)$$

其中 η 表示过电势， b 是塔菲尔斜率， j 表示电流密度。

ECSA 的比较：在循环伏安法检查中，在电极的非法拉第电位范围 (1.20 至 1.30 V) 内采用了不同的扫描速率 (20、40、60、80、100、120 和 140 mV s^{-1})。通过比较双层电容 (C_{dl}) 值，可以比较不同电极材料的 ECSA。通过绘制阳极和阴极电流密度对比度随扫描速度的变化，拟合曲线的斜率给出了 C_{dl} 的值。计算公式如下：

$$C_{dl} = I/v \quad (4)$$

其中 I 表示电流密度，单位为 mA cm^{-2} ， v 是扫描速率，单位为 mV s^{-1} 。

EIS 使用三电极体系进行，采用开路电压、5 mV 的振幅和 1 至 10^5 Hz 的测试频率范围。使用等效电路模型对数据进行拟合。

2.3 结果与讨论

2.3.1 结构和形貌表征

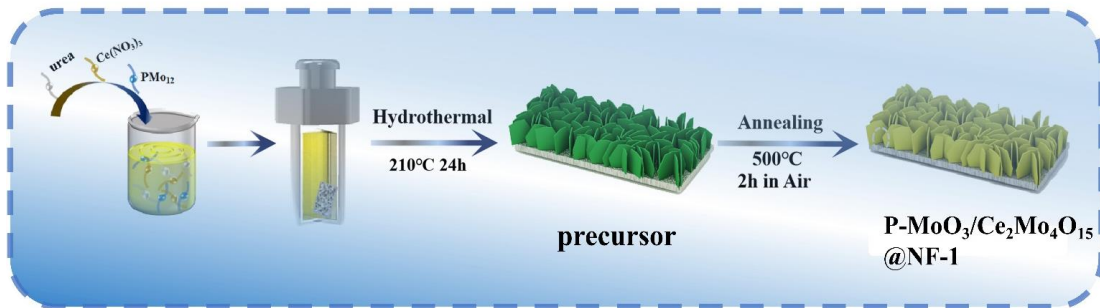


图 2-1 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 纳米片复合材料合成工艺示意图

Figure 2-1 Schematic illustration of the synthetic process of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 composite with nanosheets

如图 2-1 所示, $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 是通过两步化学合成制备的。第一步, 通过水热合成反应制备出 Ce、Mo 双金属氧化物前驱体纳米片阵列。第二步, 将双金属氧化物前驱体放入管式炉中, 并在空气环境下退火。形成异质结纳米片整齐地排列在泡沫镍上。标记为 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ [133]。随后, 还制备了对照样品, 以比较不同成分对电催化性能的影响。不同 Ce/Mo 摩尔比的催化剂被标记为 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-2}$ ($n\text{Ce}/n\text{Mo} = 1:4$) 和 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-3}$ ($n\text{Ce}/n\text{Mo} = 1:6$)。此外, 还合成了 $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF}$ 的催化剂, 以进一步研究磷源对电化学性能的影响。类似地合成了 $\text{P-MoO}_3@\text{NF}$ 和 $\text{CeO}_2@\text{NF}$ 催化剂, 以探索铈源和钼源对催化剂电化学性能的影响。此外, 还探讨了不同水热反应温度, 以评估不同水热温度对 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF}$ 体系的影响, 被标记的 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-4}$ 和 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-5}$ 复合材料的制备温度分别为 200°C 和 220°C 。同时还研究了不同水热反应时间对电催化性能的影响标记为 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-6}$ 和 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-7}$ 复合材料的制备时间分别为 30 h 和 18 h [134]。

通过 X 射线衍射 (XRD) 光谱分析了 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 的晶体结构。同时, X 射线衍射图中 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$, - 2, - 3 如图 2-2 a, b 所示 ($23.99, 25.89, 27.13, 29.03, 30.45, 33.21, 44.71, 55.60$ 和 57.14°) 为 $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ (JCPDS 30-0304) 的衍射峰, ($12.76, 23.34, 37.34, 38.98, 45.78, 46.28, 49.26$ 和 64.48°) 为 MoO_3 (JCPDS 05-0508) 的衍射峰, 以及 Ni (JCPDS 05-0508) 的衍射峰为 ($44.42, 51.58$ 和 76.1°)。证明了 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 催化剂由 $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 和 MoO_3 组成。图 2-2 c, d 中的 XRD 表征显示, 催化剂 $\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ 和 MoO_3 组成的晶体结构偏离了标准卡 (JCPDS 05-0508) 是由于少量的 Ce 元素进入了 MoO_3 的晶体结构所造成的 [135]。

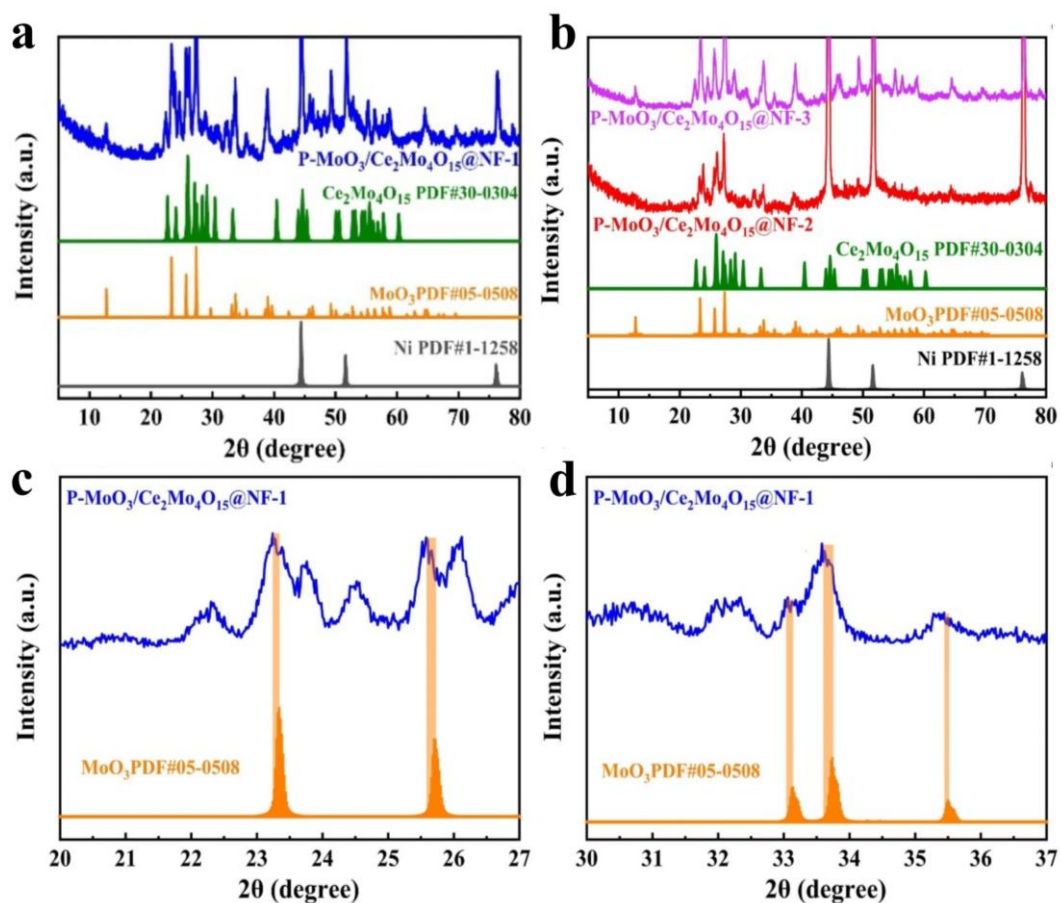


图 2-2 (a, b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, -2, -3 的 XRD 图谱, (c, d) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的局部放大图

Figure 2-2 (a, b) XRD patterns of the P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, -2, -3, (c, d) local magnification of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1

此外, 催化剂 MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF、P-MoO₃@NF 以及 CeO₂@NF 的 XRD 图谱如图 2-3 a-c 所示。衍射峰位置与 MoO₃ (JCPDS 05-0508)、Ni (JCPDS 01-1258) 以及 CeO₂ (JCPDS 43-1002), 证明催化剂的组成为 MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF、P-MoO₃@NF 以及 CeO₂@NF。

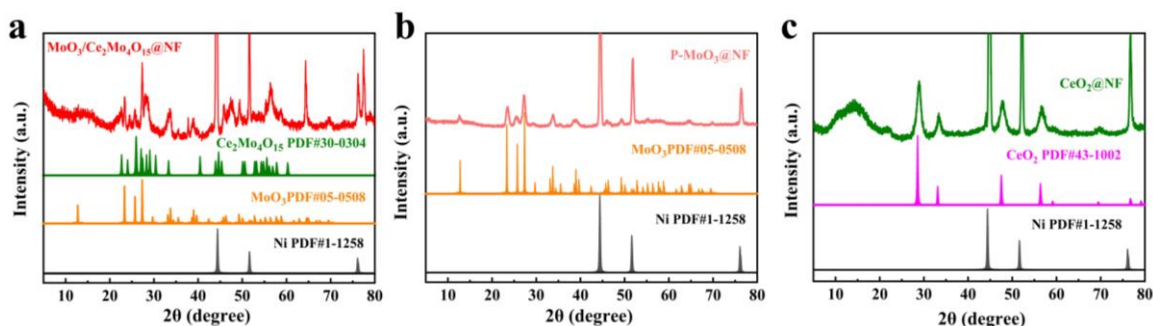


图 2-3 (a) $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF}$, (b) $\text{P-MoO}_3@\text{NF}$, (c) $\text{CeO}_2@\text{NF}$ 的 XRD 图谱

Figure 2-3 XRD patterns of (a) $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF}$, (b) $\text{P-MoO}_3@\text{NF}$, (c) $\text{CeO}_2@\text{NF}$

使用电子扫描显微镜 (SEM) 对 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 复合材料的相应的形貌进行了进一步的研究如图 2-4 a 所示。 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 以片状结构存在, 纳米片在 NF 上均匀排列。此外, 如图 2-4 b, c 所示, 观察到 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-2}$, -3 出现了团聚现象, 进一步抑制了电解质溶液的渗透和迁移。与 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 的形态不同, $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF}$ 的 SEM 图像表明层状结构不规则, 表明 $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF}$ 的主要网络在没有 P 元素掺杂的情况下具有结构不完整性 (图 2-4 d)。此外, 如图 2-4 e 所示 $\text{P-MoO}_3@\text{NF}$ 均匀分布在 NF 上, 奠定了催化剂的基本外观。 CeO_2 的 SEM 图像显示, 大多数球体的尺寸范围为 0.5 至 2 μm (图 2-4 f)。相应的图像显示 CeO_2 在 NF 上排列成光滑的球形结构排列。同时, 对于不同的水热反应温度和时间, SEM 图像也可以清楚地观察到, 水热温度和时间也是重要因素从而影响催化剂的表层形态 (图 2-5)。

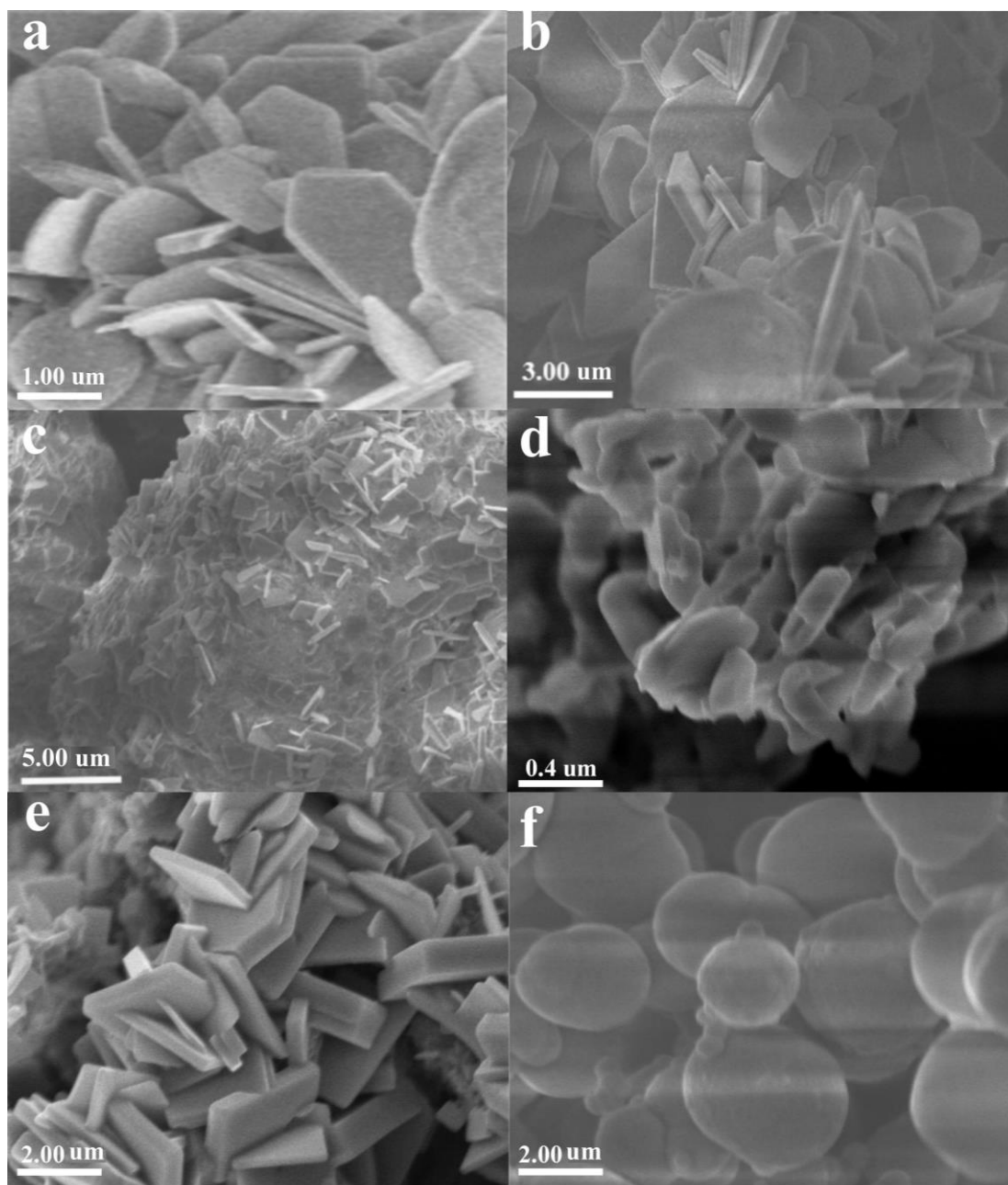


图 2-4 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, (b, c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, -3, (d) MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, (e) P-MoO₃@NF, (f) CeO₂@NF 的 SEM 图像

Figure 2-4 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, (b, c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, -3, (d) MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, (e) P-MoO₃@NF, (f) CeO₂@NF of SEM images

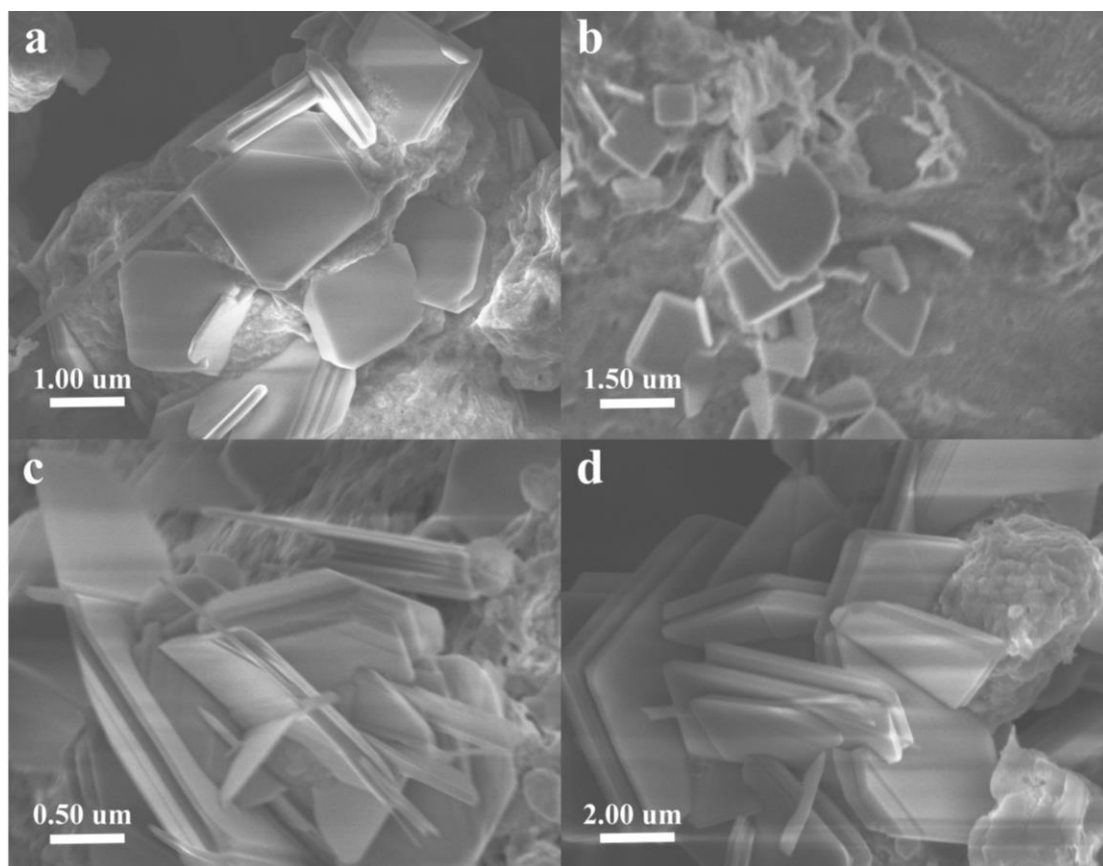


图 2-5 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-5, (c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-6, (d) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-7 的 SEM 图像

Figure 2-5 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-5, (c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-6, (d) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-7 of SEM images

透射电镜图像（图 2-6 a）显示出超薄粗糙的纳米片结构。并在粗糙的表面上暴露出丰富的界面从而便于活性位点的出现，最终改善了催化性能。高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）图像的晶格间距分别为 0.693 和 0.269 nm，分别对应 MoO₃（JCPDS 05-0508）上的（020）晶面和 Ce₂Mo₄O₁₅（JCPDS 30-0304）。此外，在图 2-6 b 中催化剂出现了明显的晶格交错的现象证明了异质结的形成^[135]。此外，HADDF 和元素映射图像（Mappings）检测到 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 中存在 Ce、Mo、P 和 O 元素如图 2-7 所示。

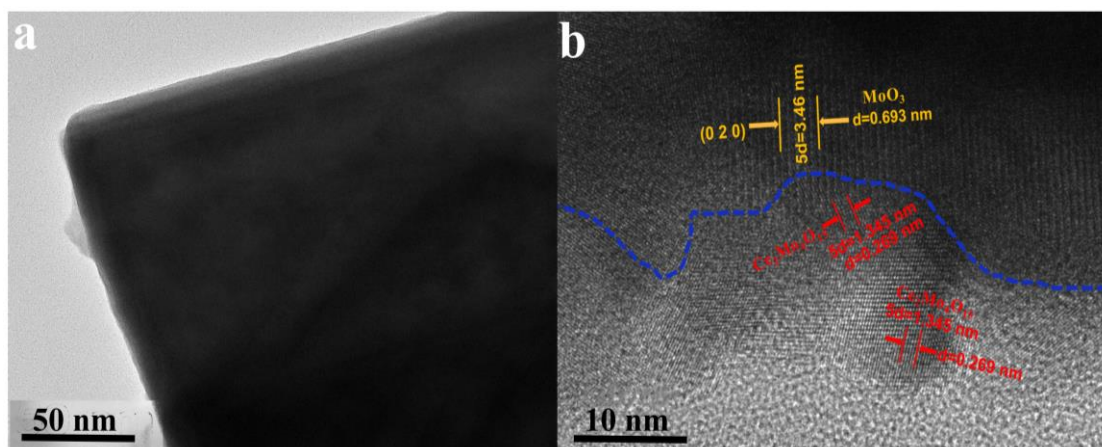


图 2-6 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 TEM 图像, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 HRTEM 图像

Figure 2-6 (a) TEM images of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, (b) HRTEM images of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1

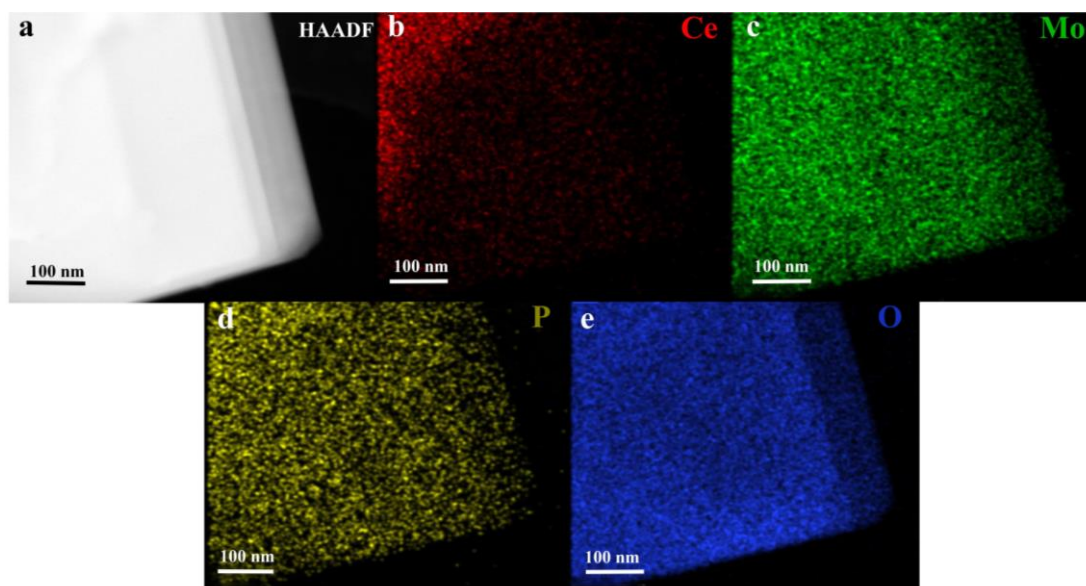


图 2-7 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 HAADF 图像, (b-e) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 相应 EDX 元素映射图像

Figure 2-7 (a) HAADF images of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, (b-e) the corresponding EDX elemental mapping images of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1

使用能量色散 X 射线光谱 (EDS) 对催化剂表面元素进行表征 (图 2-8)。从图 2-8 a 中观察到 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 中存在 Ce、Mo、O、P 和 Ni 元素。同时, MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF 催化剂从 EDS 图像可以看出, 磷元素没有分布在导

电带上 (图 S2-8 b)。此外, 图 S2-8 c 和 d 提供了 P-MoO₃@NF 以及 CeO₂@NF 分别在没有 Ce 或 Mo 元素掺杂的情况下的催化剂 EDS 图像。随后, 使用电感耦合等离子体 (ICP) 对 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, -2, -3 的催化剂进行了元素含量分析 (表 2-3)。在 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 催化剂中 Mo: Ce: P 的原子百分比 (at %) 接近 3:1:0.27, 而 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, -3 的比例分别为 2:1:0.19 和 4:1:0.37。P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 在 at % 值下获得的结果表明, 当摩尔比 nCe/nMo=1:5 时, Mo/Ce 原子比达到最佳。

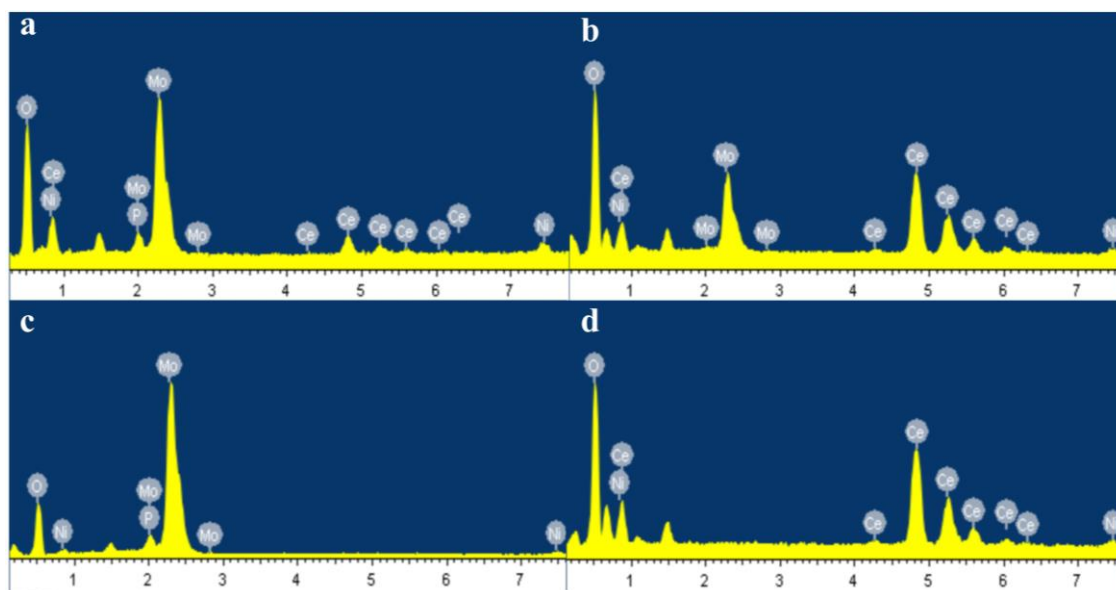


图 2-8 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, (b) MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, (c) P-MoO₃@NF, 和 (d) CeO₂@NF 的 EDS 光谱

Figure 2-8 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, (b) MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, (c) P-MoO₃@NF, and (d) CeO₂@NF of EDS spectrums

表 2-3 ICP 数据关于 Ce、Mo、Pd 含量

Table 2-3 The ICP data for the Ce, Mo, P contents on the electrode

Sample	Mo (at %)	Ce (at %)	P (at %)
P-MoO ₃ /Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ @NF-1	39.03	12.26	3.25
P-MoO ₃ /Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ @NF-2	23.24	11.06	2.01
P-MoO ₃ /Ce ₂ Mo ₄ O ₁₅ @NF-3	56.57	14.66	5.37

利用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析了催化剂的组成结构。如图 2-9 所示, 由于系统中的高含水量, 催化剂中水的吸收峰出现在 $3046\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ 的光谱波数范围内, 自由水的吸收峰值出现在 1630 cm^{-1} 处。此外, 催化剂在 $1290\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$ 处检测到 -NO_3 官能团, 表明 NO_3^- 的存在与 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@/\text{NF-1}$ 的中间层充当层间阴离子以维持催化剂整体的电荷平衡。此外, 在 $784\text{--}957\text{ cm}^{-1}$ 和 $968\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ 处检测到吸收峰, 对应于 -Mo-O- 官能团中 Mo 和 O 原子之间的两种连接模式。 820 cm^{-1} 和 894 cm^{-1} 处的吸收模式可归因于 Mo-O-Mo 实体中 O_B 原子的振动。约 750 cm^{-1} 的小峰可归因于 Ce-O 的振动, 证明了 Ce-O 带的形成, 并表明 Ce 作为其他样品的配体替代物掺杂到晶格中^[136-138]。此外, 对 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@/\text{NF-1}$, $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@/\text{NF}$, 以及 $\text{P-MoO}_3@/\text{NF}$ 样品进行了 BET 表征分析它们的比表面积和孔径分布, 以研究催化剂气体吸附的程度。氮吸附和解吸曲线以及孔径分布如图 2-10 所示。 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@/\text{NF-1}$ 催化剂具有较大的比表面积相比于 $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@/\text{NF}$ 以及 $\text{P-MoO}_3@/\text{NF}$ 这意味着磷原子掺杂和铈金属源的引入对吸附容量产生了积极影响^[139]。

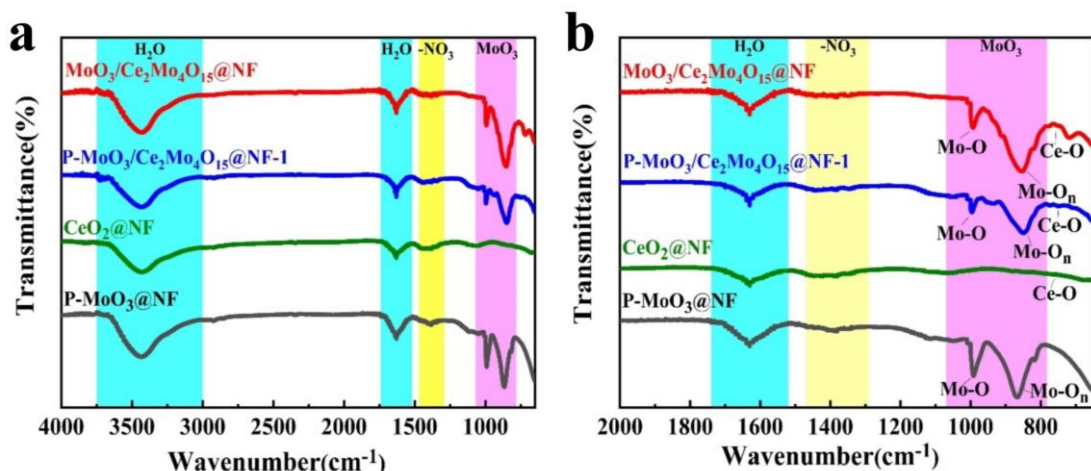


图 2-9 不同电催化剂在 $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的傅里叶变换红外光谱 (a) 和 (b) 放大光谱

Figure 2-9 FT-IR spectrum (a) and (b) magnified spectrum in the wavenumber range of $400\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ for different electrocatalysts

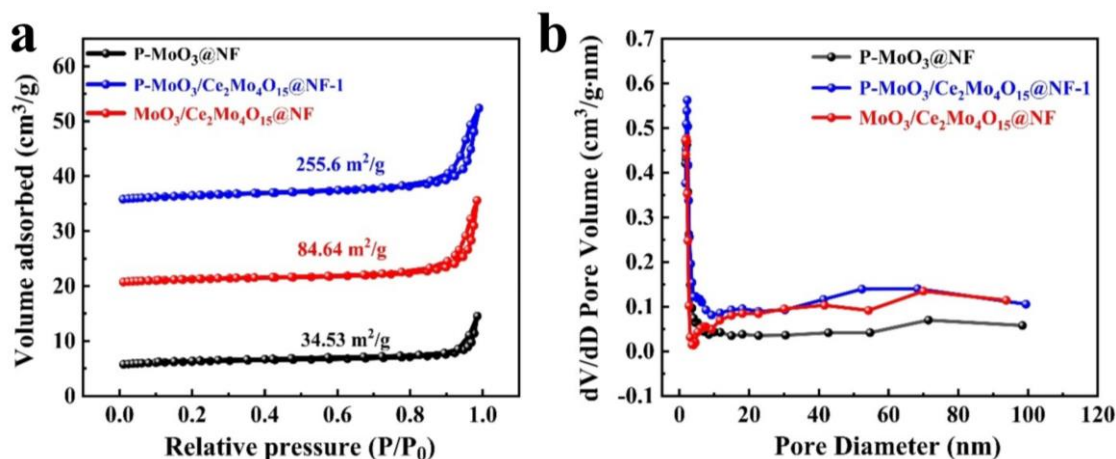


图 2-10 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, 以及 P-MoO₃@NF 的 N₂ 吸附等温线。(b)P-MoO₃ /Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, 以及 P-MoO₃@NF 的解吸等温线

Figure 2-10 (a) N₂ adsorption of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, and P-MoO₃@NF. (b) desorption isotherms of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, and P-MoO₃@NF

通过 XPS 进一步表征催化剂的元素组成和化学状态。如图 2-11 a 所示, Ce、Mo、O 和 P 元素存在于 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 中。对于 Ce 3d 轨道能级 (图 2-11 b), 该区域拟合为七种峰。P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 中 Ce³⁺和 Ce⁴⁺的同时存在有利于促进电荷转移过程, Ce³⁺和 Ce⁴⁺峰面积积分后的 Ce³⁺/Ce⁴⁺比值为 0.87^[140,141]。Mo 3d 的 XPS 光谱 (图 2-11 c) 在 235.36 和 232.28 eV 处有两个主峰, 对应于 Mo⁶⁺。此外, P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 以及 P-MoO₃@NF 在结合能 234.6 eV 和 231.58 eV 的 Mo⁵⁺处可以拟合出 Mo 的 3d 光谱。引入 Ce 源后, 表面 Mo⁶⁺与 Mo⁵⁺的比例增加。可能的原因是 Mo、Ce 双金属的结合显著调节了电子结构, 产生大量有利于电催化性能的反应位点^[130,131]。P 2p XPS 光谱 (图 2-11 d) 拟合为四种峰, P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 显示以 126.9 和 128.8 eV 为中心的两个较弱的峰表示 M-P 键 (M=Ce、Mo) 的存在。此外, 133.2 eV 的主峰对应于磷酸根离子形式是磷元素的主要形态, P-O 键可能源于磷的氧化, 存在于 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 表面上并以 PO₄³⁻基团的形式存在^[132]。如图 2-11 e 所示, O1s 的化合价可以拟合为两个峰, 分别代表氧空位峰和金属羟基键 (M-OH)^[142,143]。掺杂的 P 元素催化剂通过吸附金属羟基键加速了反应, 增加了金属离子中缺陷

位点的数量。此外, P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 上的氧空位峰面积比 P-MoO₃@NF 氧空位峰面积大, 表明其弱的水吸附能力有利于水的碱性解离过程, 加速 OER 催化反应动力学, 有助于电催化性能的提高。

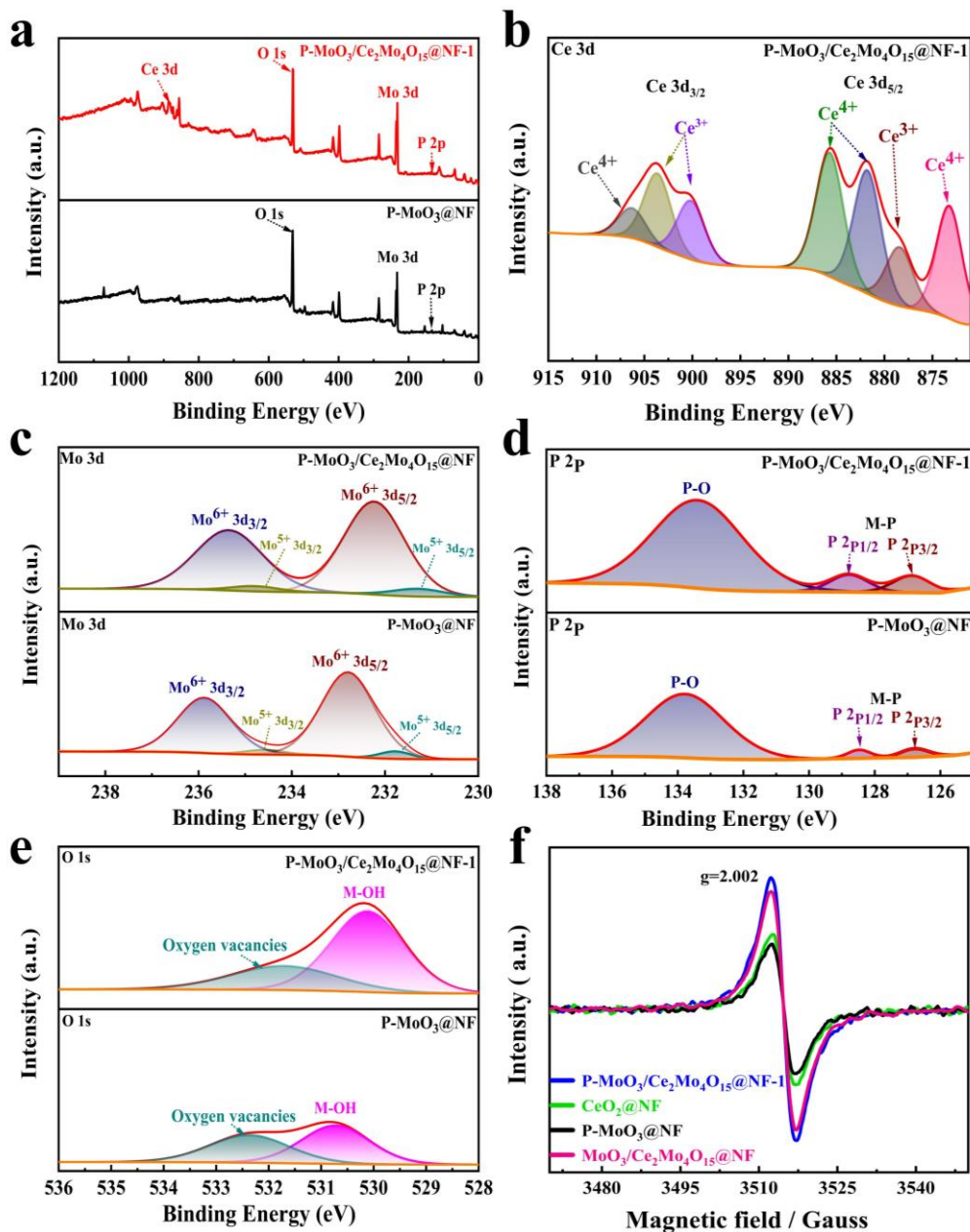


图 2-11 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 XPS 测量光谱和 (b) Ce 3d、(c) Mo 3d、(d) P 2p 和 (e) O 1s 的 XPS 光谱, (f) 催化剂 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 EPR 光谱

Figure 2-11 (a) XPS survey spectrum of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 and XPS spectra of (b) Ce 3d, (c) Mo 3d, (d) P 2p, and (e) O 1s, (f) EPR spectra of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 electrocatalysts

为了解催化剂 MoO₃@NF, CeO₂@NF, MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, 以及 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 具体的缺陷类型及含量, 使用电子顺磁共振 (EPR) 测

试以获得更多信息。P-MoO₃@NF, CeO₂@NF, MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, 以及 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 均表现出对称的 EPR 信号, g 值 ≈ 2.004 ^[130]。P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 其信号值更强证明 CeO₂ 的引入产生了更多的氧空位。P-MoO₃@NF 在没有引入 Ce 元素后, 存在明显不同的氧空位含量^[144,145]。此外, 与其他组分材料中也进行了类似的观察。发现 Ce、Mo 两种元素之间的接触带来了协同效应, 促进了电子转移并丰富了界面上的活性位点。(图 2-11 f)^[146]。随后, P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 EPR 信号强度明显强于 MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, 证明 P 掺杂到氧化物晶格中会导致更多氧空位的产生。

2.3.2 电催化析氧性能

通过线性扫描伏安法 (LSV) 进一步分析了催化剂的 OER 活性。在 1M KOH 溶液中以 5mV/s 的扫描速率进行 LSV 测试。Ag/AgCl 和石墨棒分别作为参比电极和对电极。图 2-12 a 显示了催化剂的极化曲线: CeO₂@NF 催化剂表现出较高的电化学 OER 性能, 同时 MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF 相较于 P-MoO₃@NF 催化剂其展现出更优的电催化活性。但是 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 表现出比 MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF, P-MoO₃@NF 以及 CeO₂@NF 化合物更低的过电位。结果表明 Ce 和 Mo 离子之间的强相互作用加速了电子迁移率, 尤其铈原子的缺陷在 -OH 和 -OOH 自由基清除中起着决定性作用, 降低了电解水结合能, 从而大大提高了电催化性能^[147]。总之, 双金属的协同相互作用产生了大量有利于快速电子和质量传输的活性位点, 提高了 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 催化剂的 OER 性能。图 2-12 b 中评估了不同含量的铈和钼双金属摩尔比对 OER 的电催化活性。对于 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, -3, 50 mA cm⁻² 电流密度所需的相应过电位分别为 343 和 306 mV。此外, 还测试了不同的水热反应温度和时间下构建的 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4、-5、-6 和 -7 的 OER 极化曲线 (图 2-12 c, d)。显然, 在 50 mA cm⁻² 的电流密度下, 其过电势为 398、367、358 和 347 mV, 表明在不同的水热反应温度和时间下, 晶体的生长速度影响晶体表面的结晶度, 从而导致形态上的差异影响电化学性能。

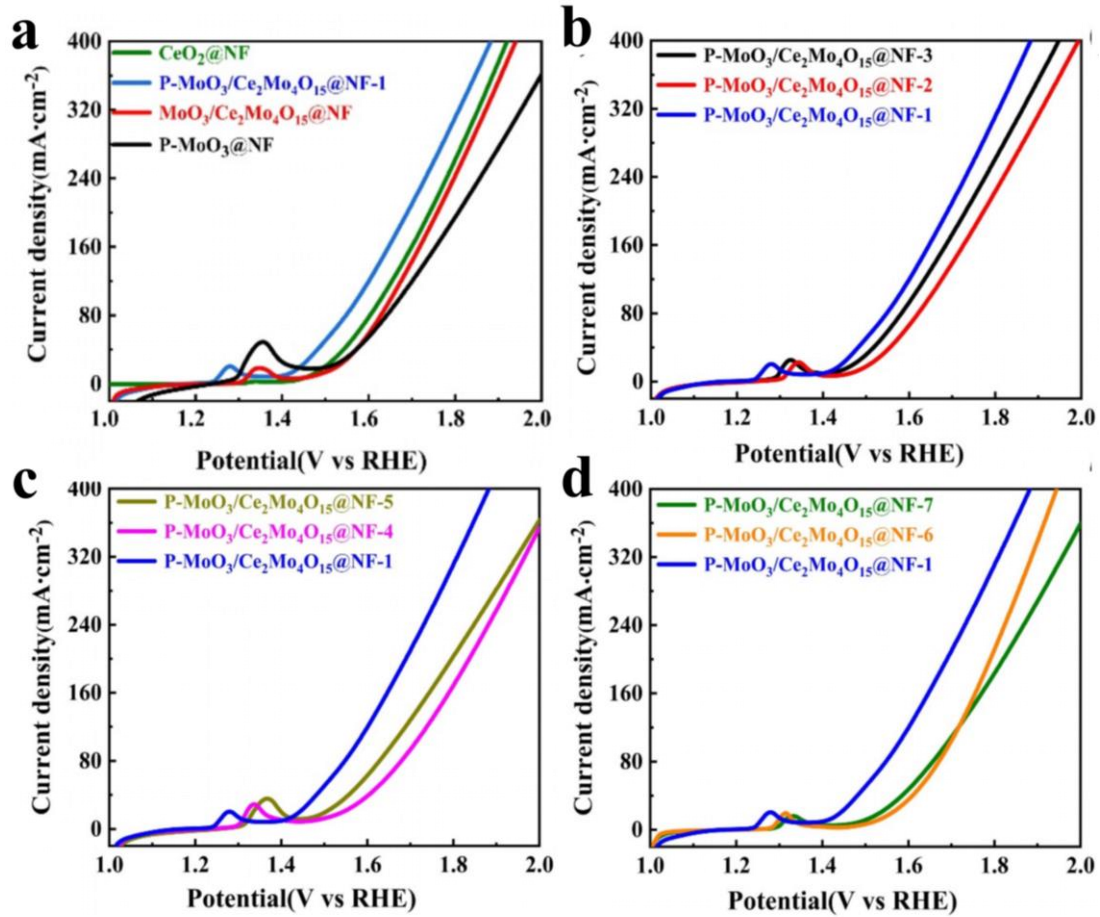


图 2-12 (a) 不同组分, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, 3, (c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4, 5, (d) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-6, 7 样品的 LSV 曲线

Figure 2-12 LSV curves of all samples, (a) different components, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, 3, (c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4, 5, (d) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-6, 7

此外, 反应动力学可以使用塔菲尔斜率结果进行研究。P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 OER 活性更好与图 2-13 a 相比, 塔菲尔斜率最小, 为 87.27 mV dec⁻¹, P-MoO₃@NF (198.04 mV dec⁻¹), CeO₂@NF (142.51 mV dec⁻¹) 和 MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF (176.54 mV dec⁻¹)。因此, 证明了当催化剂掺杂少量磷时, 由于电子的损失, O 元素的结合能向高场方向移动。这导致材料中氧空位含量的增加, 这降低了电子云密度, 从而增加了催化剂和电解质之间的质子转移速率, 导致电化学性能显著提高^[147]。同时, 不同摩尔比下的 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, -3 催化剂的塔菲尔斜率值分别为 154.36 和 131.74 mV dec⁻¹ (图 2-13 b)。结果表明, OER 活性在 Ce、Mo 摩尔比为 1:1 的比例下性能最好, 主要是由于 Ce、Mo 摩尔比的不同对催化剂表面的形貌产生了影响, 使催

化剂不能与电解质完全接触，从而影响了催化效率。此外，为衡量不同水热温度和水热时间对样品催化性能的影响，对 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-4$ 、-5、-6 和-7 也进行 OER 性能测试，在 50 mA cm^{-2} 的电流密度下，塔菲尔斜率分别为 207.64、185.11、154.54 和 $148.57 \text{ mV dec}^{-1}$ （图 2-13 c, d）。它们较差的催化剂活性可能源于 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-4$ 、-5、-6 和-7 聚集纳米片在长时间的水热反应温度和时间内很容易堆叠，从而不利于活性位点的产生。

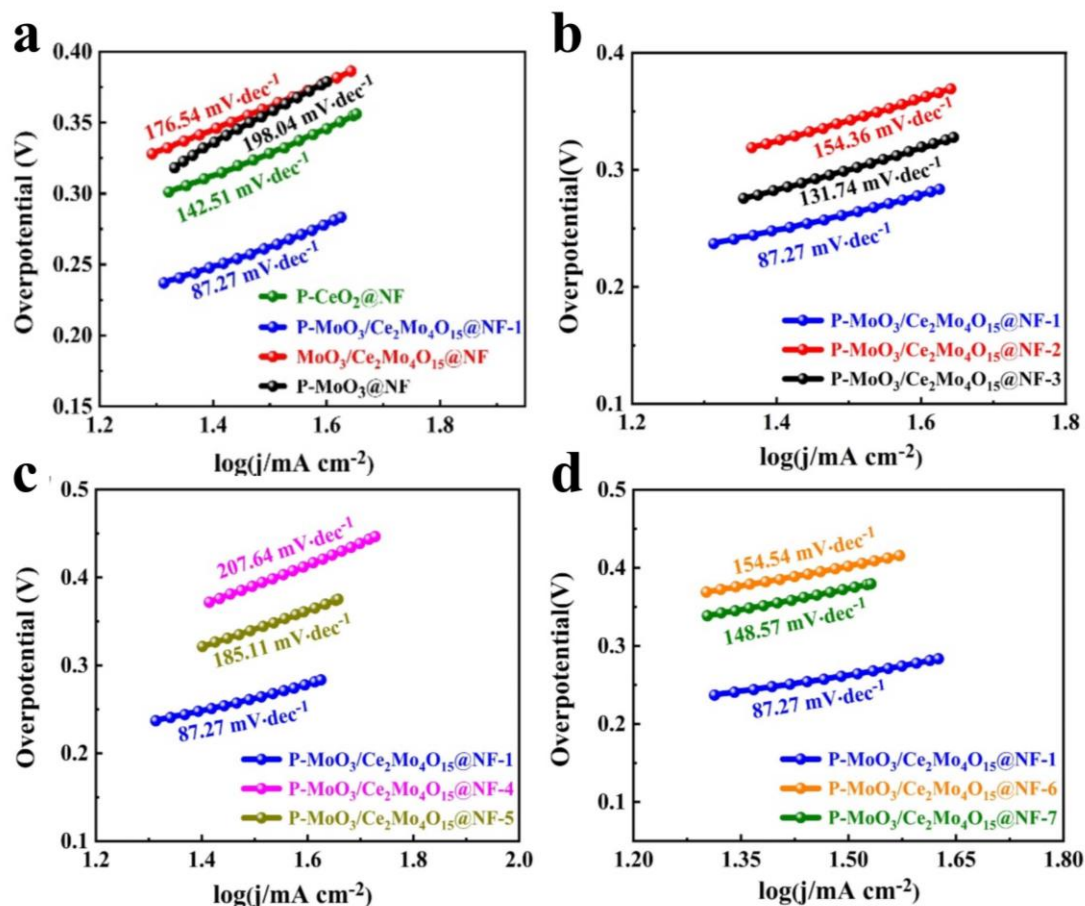


图 2-13 (a) 不同组分, (b) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-2, 3$, (c) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-4, 5$, (d) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-6, 7$ 的 Tafel 曲线

Figure 2-13 Tafel curves of all samples (a) different components, (b) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-2, 3$, (c) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-4, 5$, (d) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-6, 7$

为了解 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-1$ 催化剂具有优异电催化活性的可能原因，对催化活性位点的数量进行研究。基于循环伏安法 (CV) 数据，通过测量非法拉第电位窗口中的 C_{dl} 来估算电极的电化学活性表面积 (ECSA) (图 2-14)。 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@NF-1$ 的活性比表面积 5.27 mF cm^{-2} 的 C_{dl} 值优于其他催化剂

的 C_{dl} 值(图 2-15)。因此, Mo、Ce 双金属氧化物复合成 $P-MoO_3/Ce_2Mo_4O_{15}@NF-1$ 可以有效地调节纳米片的形态, 显著增加电化学活性表面积。同时, P 元素的掺杂也暴露了更易多的活性位点, 并调整了缺陷金属的电子结构, 有效地提高了其本征活性。

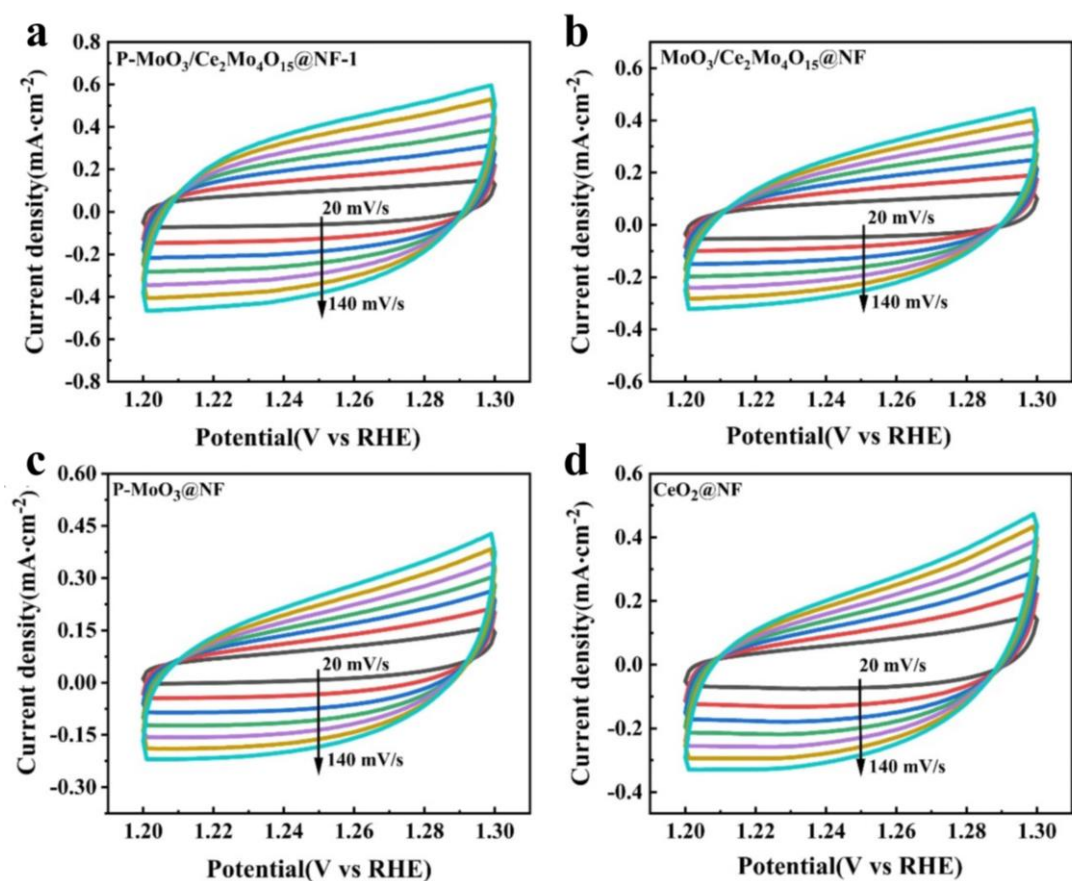


图 2-14 (a-d) 不同组分的 CV 曲线

Figure 2-14 (a-d) CV curves of different components

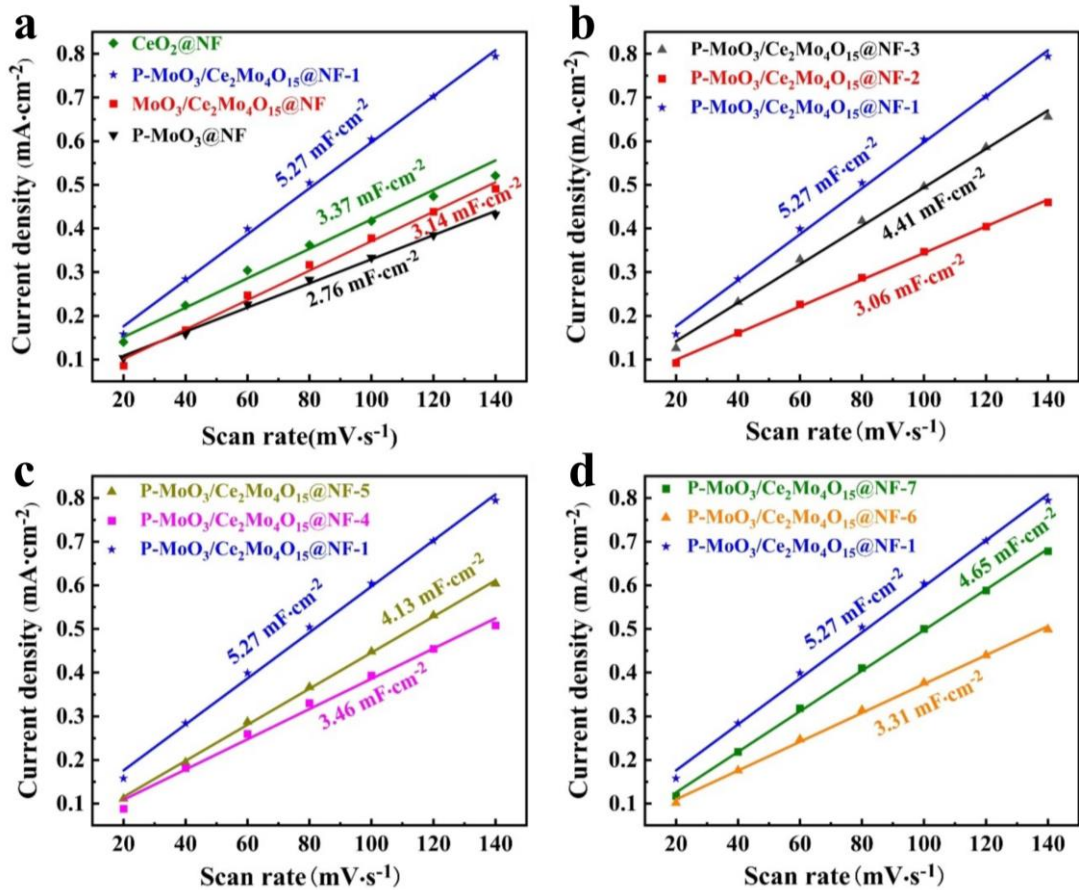


图 2-15 (a) 不同组分, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, -3, (c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4, -5, (d) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-6, -7 的电化学活性比表面积

Figure 2-15 Cdl of samples (a) different components, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-2, -3, (c) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-4, -5, (d) of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-6, -7

此外, 奈奎斯特图高频区域的半圆表示电荷和质量传递电阻, 低频区域的直线表示电解质中的扩散。图 2-16 显示了合成材料的各自奈奎斯特图。根据相应的奈奎斯特图数据, 在所有的催化剂中 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1, 其电荷转移电阻最低 ($R_{ct}=4.63\ \Omega$), 半圆最小, 表明其电子转移速率和反应动力学最快。

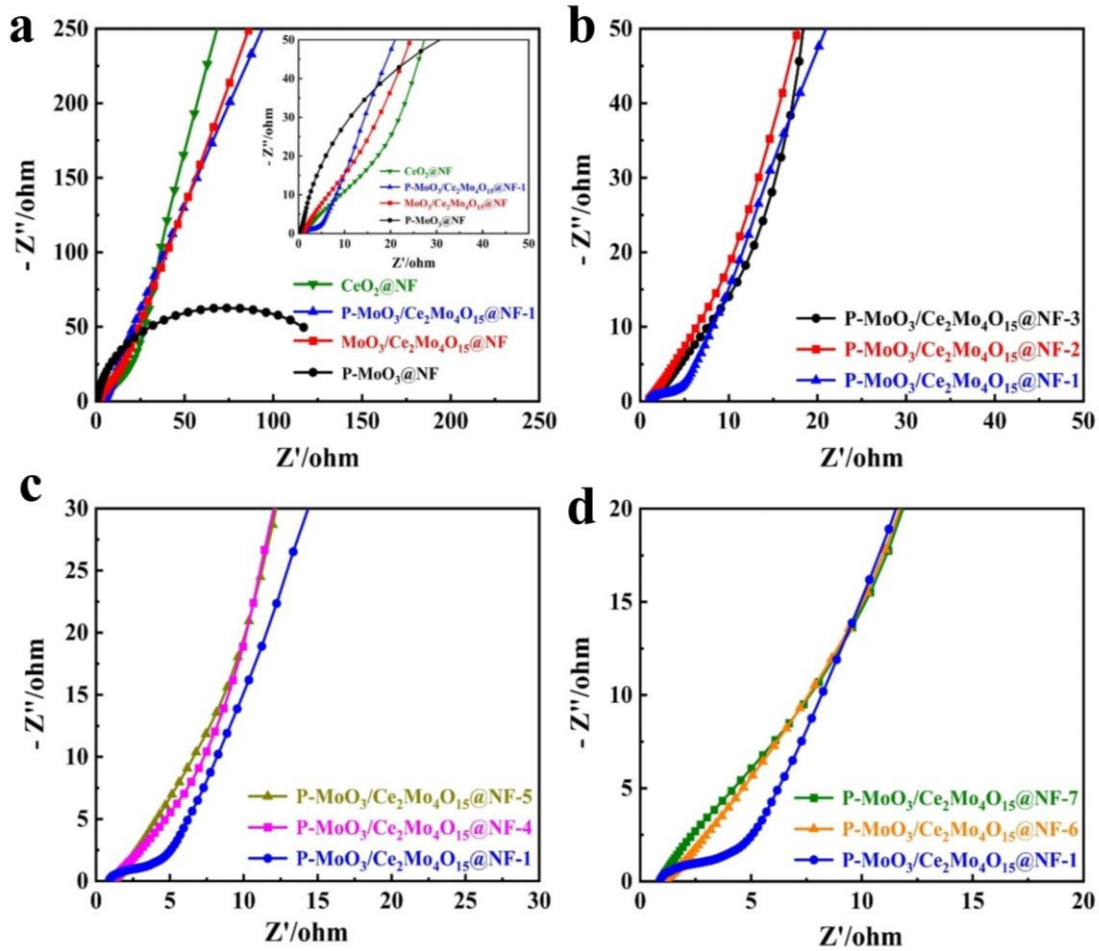


图 2-16 (a) 不同组分, (b) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-2}$, -3, (c) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-4}$, -5, (d) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-6}$, -7 的 EIS 奈奎斯特图系统

Figure 2-16 EIS Nyquist plots of (a) different components, (b) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-2}$, -3, (c) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-4}$, -5, (d) $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-6}$, -7

为了研究 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 样品的稳定性,进行了计时电位 (CP) 测试进行评估,结果显示不同电流连续测量 24h 后催化剂 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 的差异可以忽略不计 (图 2-17 a)。同时, $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF-1}$ 的 CV 循环曲线催化剂在 100 mV/s 的扫描速度下进行 10000 次循环,具有优异的稳定性 (图 2-17 b) [148,149]。

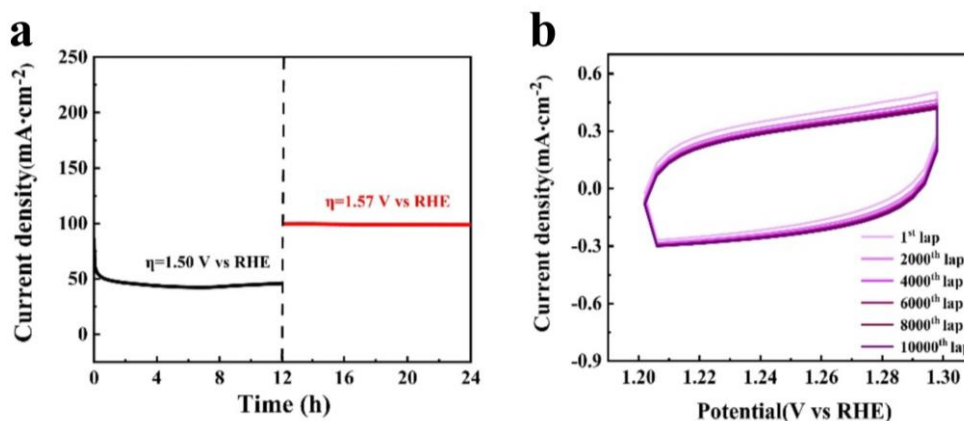


图 2-17 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的计时电位曲线. (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的循环伏安法曲线

Figure 2-17 (a) chronopotentiometric (CP) curve of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1. (b) Cyclic voltammetry curve of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1

在 OER 测试后, 对 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 样品进行了 SEM、XRD 和 XPS 测试并对其数据进行了分析, 所得结果如图 2-18 所示。P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的样品在 OER 测试后其 XRD 峰位置和催化剂的组分没有变化 (图 2-18 a)。同时, 测试后 SEM 成像 (图 2-18 b) 显示催化剂保持一定的层状结构, 证明催化剂的形态没有改变。

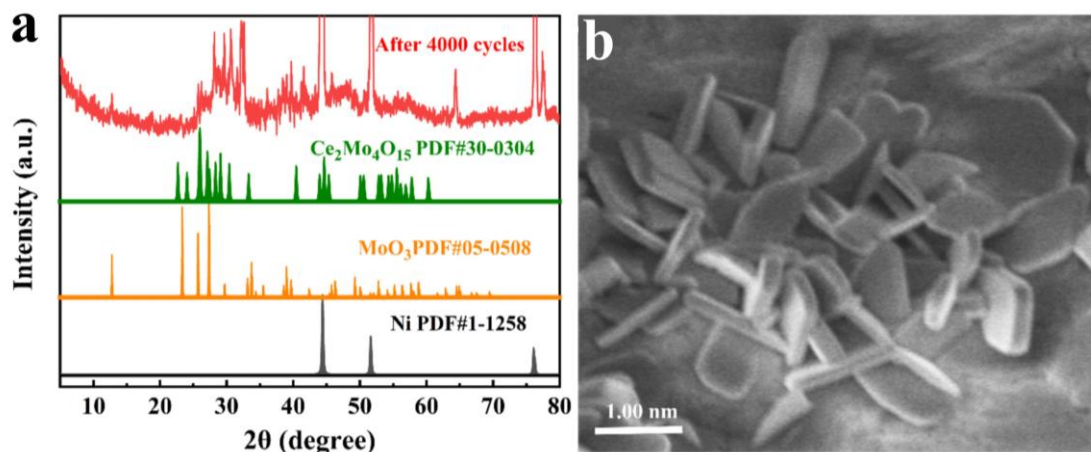


图 2-18 (a) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 XRD 图谱试验后, (b) P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 的 SEM 图像在电化学测试之后

Figure 2-18 (a) XRD pattern of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 after the test, (b) SEM image of P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 after the electrochemical test

对测试后的催化剂进行了 XPS 分析, 元素的化学组成和价态没有发生明显改变。对于图 2-19 a, d 中 O 1s 光谱反应前后的变化, 表明 O 1s 可以拟合两个

峰, 分别对应于金属氧 (M-O) (530.27 eV) 和氧空位 (531.68 eV)。这意味着 P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 在 OER 测试中大量氧活性位点被取代产生金属羟基键 (M-OH), 因此具备了形成缺陷位点的能力。Ce 的 3d 光谱可以拟合为七种特征峰, 它们分别是 Ce⁴⁺, Ce³⁺ 特征峰 (图 2-19 b, e)。后续分析表明, Ce⁴⁺ 含量降低, Ce³⁺ 含量增加, 说明 Ce⁴⁺ 在电化学过程中进一步还原为低价的 Ce³⁺, 产生大量氧空位, 从而促进 OER 反应。电化学性能测试后的 Mo 3d 光谱可分为四个峰: Mo⁶⁺ 和 Mo⁵⁺ 的 2p_{5/2} 和 2p_{3/2}, 与反应前相比, P-MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅@NF-1 中的 Mo 3d_{3/2} 和 Mo 3d_{5/2} 峰位置分别向更高的结合能区域偏移 0.22 eV, 而 Mo⁵⁺ 比例的降低可能是由于催化剂在碱性介质与电解下被氧化 (图 2-19 c, f) [150]。

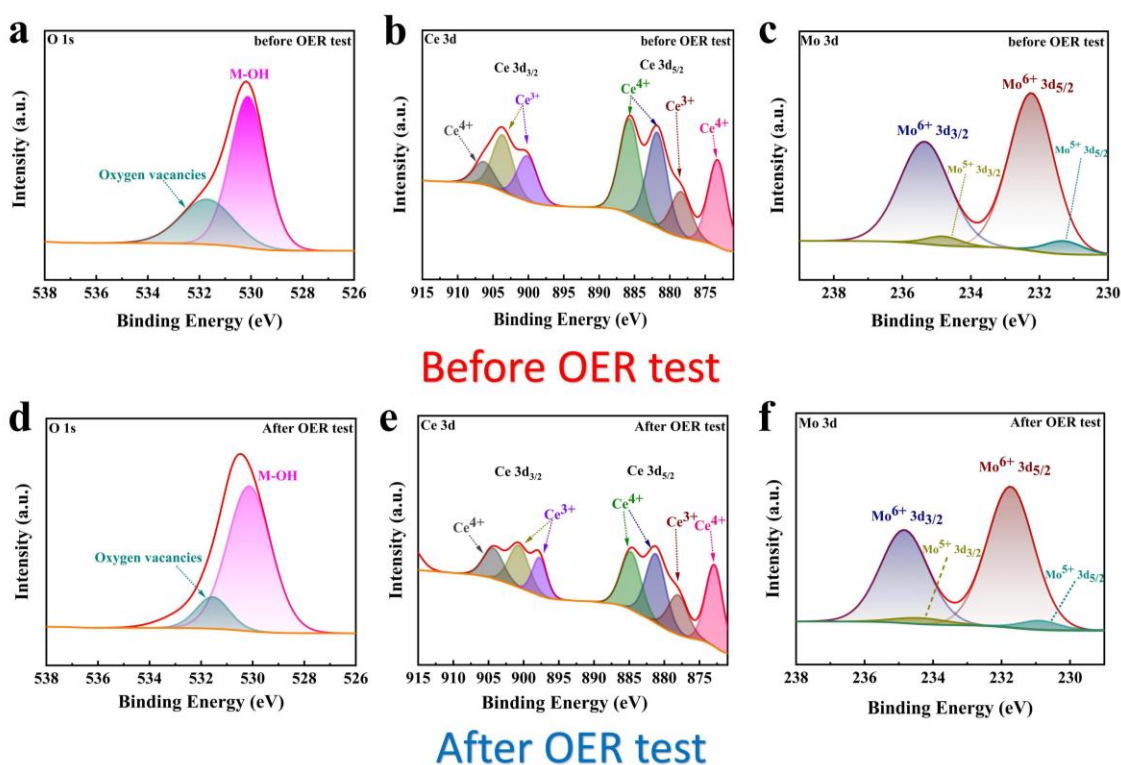


图 2-19 (a, d) O 1s、(b, e) Ce 3d 和 (c, f) Mo 3d OER 试验前后的 XPS 光谱

Figure 2-19 XPS spectrum of (a, d) O 1s, (b, e) Ce 3d, and (c, f) Mo 3d before and after OER tests

2.3.3 结论

上述结果表明, 通过构建了一种独特而简单的方法来制备掺有磷元素的铈钼双金属氧化物异质结纳米片阵列催化剂。铈钼双金属氧化物催化剂的表面缺陷对 -OH 和 -OOH 自由基的去除产生了积极的影响, 降低电解水的结合能。在碱性条件下, 金属键 M-OH 对 OER 反应的碱性吸附越强, 催化剂的催化性能越好。此

外，双金属氧化物的强相互作用加速了电子的迁移，有效地增加了活性位点的数量，加速了化学反应动力学。从而有助于提高 OER 性能。同时，随着 P 元素的掺杂使 P 元素与金属和氧元素结合形成 M-P 键和 P-O 键，其体系中的 Ce 元素表现出结合能向更高场的迁移，导致 Ce 元素的电子云密度降低。周围 Ce 原子和剩余 O 原子之间的相互作用将进一步增强，增加氧空位的数量。结果表明，异质结和双金属相互作用降低了 OER 过程中的电子跃迁能垒，在 1.0 M KOH 中其过电势为 $270\text{mV}@50\text{mA cm}^{-2}$ 并且塔菲尔斜率为 87.27 mV dec^{-1} 。在 24 h 内不同的电压下的过电位没有显著降低并表现出良好的稳定性。这项作为制备双金属氧化物异质结催化剂和提高缺陷金属氧空位 OER 催化性能的基础研究提供了一种可行的方法。

第 3 章 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的制备及其二氧化碳电还原性能的研究

3.1 引言

由于 CO₂ 气体的持续排放导致气候变暖, 威胁人类和动物的生存环境^[151]。因此, 使用可再生能源的电化学 CO₂RR 技术将 CO₂ 转化为高附加值化学品和燃料是减少 CO₂ 含量的有效途径之一^[152-155]。众所周知, 一氧化碳 (CO) 是费-托合成和甲醇生产的重要工业原料。因此, 在 CO₂RR 过程中将 CO₂ 转化为高选择性的 CO 是比较理想的。到目前为止, 各种贵金属 (如 Ag、Au 和 Pt) 催化材料因其在 CO₂RR 中对 C₁ 产物具有较高的选择性而被广泛的研究和利用, 但贵金属的地球丰度低和高成本阻碍了它们的大规模应用^[156]。此外, 非贵金属 Zn、Co 也用于 CO₂RR 中生成 CO, 但相对较高的施加电势差限制了其 CO₂RR 的性能^[157]。

铜基催化剂因其在 CO₂RR 过程中与中间体的结合具有独特的性质而引起了广泛的关注^[158]。单一组分的铜基催化剂特别是氧化亚铜 (Cu₂O) 在进行 CO₂RR 时对 CO 的活性和选择性仍然具有挑战性^[159-160]。这主要是因为它们对 CO₂^{•-}中间体的结合强度较弱^[161, 162], 其 HER 的过电位低。此外, 在 Cu 基金属上中间体 (即 *H) 的结合能比 *HCOO 的结合能低证实了它们对 CO₂RR 的低选择性^[163]。因其, Cu₂O 和金属纳米催化剂的结合可能会有效地调节反应中间体的强度, 这将很好地解决了上述 Cu₂O 在 CO₂RR 中发生 HER 从而影响 CO 选择性的问题^[164-166]。同时, 以发表的 Cu₂O 基催化剂工作中采用了不同的策略, 如缺陷工程、气体扩散电极制造、界面工程以提高 CO₂RR 性能^[167-169]。因此合理设计 Cu₂O 基催化剂成为了研究的重点。

负载型金属纳米催化剂因其具有大内部空隙和多孔壳的空心材料是金属纳米颗粒 (NPs) 有前景的载体之一^[170]。壳可以作为防止负载金属聚结的屏障, 壳中的孔可以为核内金属的自由扩散提供一条通往金属活性位点的通路。将母体非贵金属与贵金属合金化可以有望提高催化性能并最大限度地减少贵金属的损耗^[171]。钯 (Pd) 基催化剂广泛应用于许多电化学反应中, 与其他催化剂相比, 它显示出优异的 CO₂RR 活性和对 CO 的选择性, 这主要归因于与催化剂表面上的 O 原子结合的 Pd 原子被重新结合为稳健的 Pd-O 键, 以防止 Pd 与 *CO 的强结

合，这将对 CO_2RR 工艺中 $\ast\text{CO}$ 的限速步骤和解吸过程产生有利影响，从而避免催化剂在短时间内失活^[172]。因此将 Pd NPs 整合到具有杂原子掺杂的碳材料上用于设计先进的纳米催化剂将成为有效的策略。在这种情况下，主链咪唑基离子聚合物 (ImIP) 是合成杂原子掺杂碳材料的一种有前景的前体^[173]。反卤化物阴离子可以很容易地与金属的阴离子发生交换，这为控制 ImIP 中金属前体的负载量和类型提供了很大的机会^[174]。金属合金可以在不额外添加其他杂原子和金属离子的情况下进行后续热解^[175]。重要的是，ImIP 可以作为坚固的物理屏障，有效抵抗热解过程中合金金属的烧结，从而使合金金属均匀分布和高度分散^[176]。杂原子在碳晶格不仅改变了它们的化学和电学性质，而且增强了合金金属之间的相互作用，从而产生了优异的电催化性能^[177]。

因此，当含 Pd 金属的阴离子通过水中的 Br^- 阴离子交换引入 ImIP 壳中时， Cu_2O 不会分解并使外壳的形态和大小保持一致，同时释放的 Cu 离子和交换的 Pd 金属离子存在于 ImIP 壳的孔隙中，而在退火的过程中 Pd-Cu NPs 合金通过拓扑转变掺入氮掺杂多孔碳中，同时 Cu_2O 中的电子云密度发生改变从而产生了缺陷效应^[178-180]。随后独特的核壳结构赋予合金金属在 CO_2RR 中的高催化活性和出色的持续性。因此，PdCu- Cu_2O /NPC- O_v 催化剂在 $-0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下的 j_{CO} 为 $-58.73 \text{ mA cm}^{-2}$ 。生成的 C_1 化合物的选择性为 98.21 %；特别是 CO 的法拉第转化效率达到 93.18 %，在 48 h 内仍保持优异的电化学稳定性。这将归功于该系统的特定结构，赋予 PdCu- Cu_2O /NPC- O_v 催化剂对 CO 高选择性。本研究为制备含有合金金属的碳纳米结构 MOFs 基催化剂用于 CO_2RR 提供了启发性的策略和见解。

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
疏水碳纸	/	高仕睿联光电科技有限公司
氢氧化钠	分析纯	麦克林
抗坏血酸	分析纯	阿拉丁
硫酸铵	分析纯	国药集团
三水合硝酸铜	分析纯	国药集团
聚乙烯吡咯烷酮	分析纯	阿拉丁
1,2,4,5-四溴甲基苯	分析纯	上海阿达玛斯试剂有限公司
1,3,5-三(1H-咪唑-1-基苯)	分析纯	上海阿达玛斯试剂有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	分析纯	国药集团
乙腈	分析纯	上海阿达玛斯试剂有限公司
萘酚溶液	5 %	阿拉丁
四氯钼(II)酸钠	分析纯	上海阿达玛斯试剂有限公司

其余重复药品见表 2-1

表 3-2 仪器

Table 3-2 Instrument

仪器名称	生产厂家
高速离心机	常州金坛友良仪器有限公司
磁力搅拌器	巩义市予华仪器有限责任公司
油浴锅	上海力辰邦西仪器科技有限公司
气相色谱仪	日本岛津

其余重复仪器见表 2-2

3.2.2 催化剂的制备

Cu₂O 纳米球的制备：将 2.4 g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP）在 30 mL 纯水中均匀混合。然后加入 0.286 g 三水合硝酸铜（Cu(NO₃)₂·3H₂O）和 0.578 g 硫酸铵（(NH₄)₂SO₄）放入 10 mL 去离子水中进行超声波处理，然后连续搅拌。5 分钟后，加入 2 M 氢氧化钠（NaOH）和 1 M 抗坏血酸滴加到溶液中，溶液的颜色从蓝色变为橙色。所获得的复合材料氧化亚铜（Cu₂O）纳米球用去离子水洗涤两次乙醇洗涤一次，然后在 60 °C 的烘箱中干燥。

Cu₂O@IMIP 纳米球的制备：将 Cu₂O（75 mg）和 1,2,4,5-四溴甲基苯（19 mg）在 MeCN（6 mL）和 DMF（1.5 mL）中的混合超声分散 0.5 h。然后将 1,3,5-三（1H-咪唑-1-基）苯（15 mg）溶于 MeCN（6 mL）和 DMF（1.5 mL）中，两者混合后在油浴锅内 85 °C 下搅拌 5 h，通过离心收集所得沉淀，用乙腈（MeCN）（3 x 10 mL）洗涤，真空干燥，得到 Cu₂O@IMIP。

Pd²⁺/Cu₂O@ImIP 催化剂的制备：将 Cu₂O@ImIP（112 mg）加入四氯钯（II）酸钠（Na₂PdCl₄）（147 mg）的水溶液（30 mL）中，在室温下剧烈搅拌混合物 24 h。用大量 H₂O 彻底洗涤所得产物，并在 80 °C 下真空干燥 12 h，得到 Pd²⁺/Cu₂O@ImIP。

PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的制备：将上一步所制备的 Pd²⁺/Cu₂O@ImIP 催化剂放入管式炉中，在氮气的氛围下 500 °C 退火 2 h，随后取出研磨备用，得到 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v。

工作电极的制备：将 5 mg（PdCu-Cu₂O/NPC-O_v）样品分散在含有 50 μL Nafion117 溶液（5 wt %）、乙醇（250 μL）和水（200 μL）的混合溶液中，然后进行 30 分钟的超声波处理以获得催化剂溶液。并取其中的 50 μL 溶液直接滴在疏水性碳纸（1 cm×2 cm）以形成 0.5×1 cm² 的催化剂面积，在室温下进一步干燥，以保证样品完整沉积在碳纸的表面。

3.2.3 催化剂的电化学测试

对于气态产物，法拉第效率（FE）计算如下。物种的法拉第效率（FE_g）是部分电流占总电流的百分比（*i*_{tot}）：

$$FE_g(\%) = \frac{i_g}{i_{tot}} \times 100\% = \frac{F \times x_g \times f_{co_2} \times Z_g}{i_{tot}} \times 100\%$$

F : 法拉第常数, 96485 C mol^{-1} .

x_g : 电化学电池中气体 g 的摩尔流量, mol mol^{-1} .

f_{CO_2} : 二氧化碳流量, mol s^{-1} .

Z_g : 用于产物形成的转移电子数, 对于 CO 和 H_2 为 2; 甲烷(CH_4)为 8; 12 代表乙烯(C_2H_4)。

i_{tot} : 电还原过程中的总电流。

每种产品的局部电流密度 (j_{product}) 计算如下:

$$j_{\text{product}} = j_{\text{total}} \times FE_{\text{product}}$$

式中 j_{total} 是电解过程中的平均总电流密度 (mA cm^{-2})。

其他电化学测量: 在 CO_2 还原实验中, 通过以 5 mV s^{-1} 的扫描速率进行线性扫描伏安法 (LSV) 模式获得极化曲线结果。在电化学分析仪上以 100 kHz 至 100 mHz 的频率范围进行电化学阻抗谱 (EIS) 测量。

3.3 结果与讨论

3.3.1 结构的形貌表征

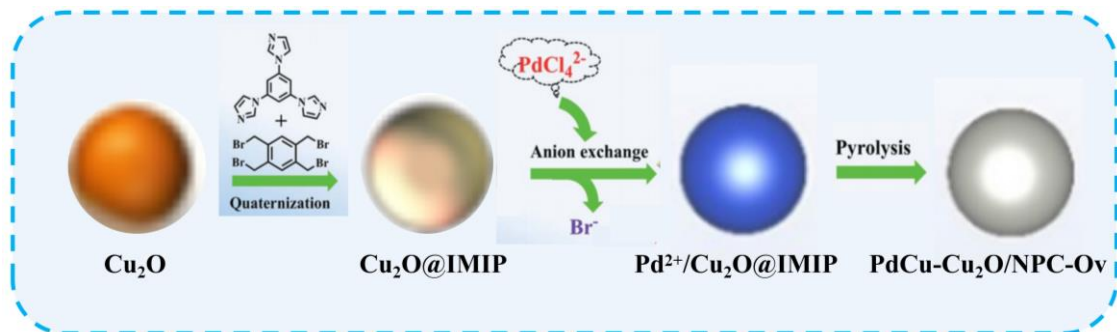


Figure 3-1 Schematic illustration of the synthesis process of $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$

图 3-1 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 合成过程示意图

这个催化剂的制备如图 3-1 所示, Cu_2O 的制备是通过 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的混合溶液并向其中添加抗坏血酸的将 Cu^{2+} 离子还原成 Cu^+ 。此外, ImIP 很容易涂覆在 Cu_2O 的表面并与 1,2,4,5-四溴甲基苯和 1,3,5-三(1H-咪唑-1-基)苯发生季铵化反应生成 $\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ 的核-壳体材料; ImIP 壳中的溴化物在水中与后续的四氯钯酸盐发生阴离子交换从而产生了 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$, 随后产

物在氮气的氛围下退火 2 h 得到了最终的催化剂 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 。一方面，高导电 IMIP 提高了系统的电子转移效率促进 CO_2RR 的多电子转移反应，另一方面，氮气的氛围下退火 2 h 具有一定程度的可还原性，成功将 Pd^{2+} 还原为 Pd^0 ，并且也使 Cu 原子周围的电荷密度发生改变从而产生了氧空位，有效的改善了催化剂整体的电子结构^[181]。随后，还制备了对照样品，以比较不同成分对电催化性能的影响。不同的 IMIP 有机质含量的催化剂标记为 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ -1（1,2,4,5-四溴甲基苯（14 mg），1,3,5-三（1H-咪唑-1-基苯）（11 mg））和 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ -2（1,2,4,5-四溴甲基苯（24 mg），1,3,5-三（1H-咪唑-1-基苯）（19 mg））。此外，还探究了 Cu 源和 Pd 源不同摩尔比 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ -3 ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Pd}} = 1:0.5$) 和 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ -4 ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Pd}} = 1:1.5$) 的催化剂，进一步研究合金体系摩尔比对 CO_2RR 性能的影响。类似地还探讨了不同的退火反应温度，以评估不同退火温度对 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 体系的影响。标记为 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ -5 和 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ -6 复合材料的制备温度分别为 400°C 和 600°C 。

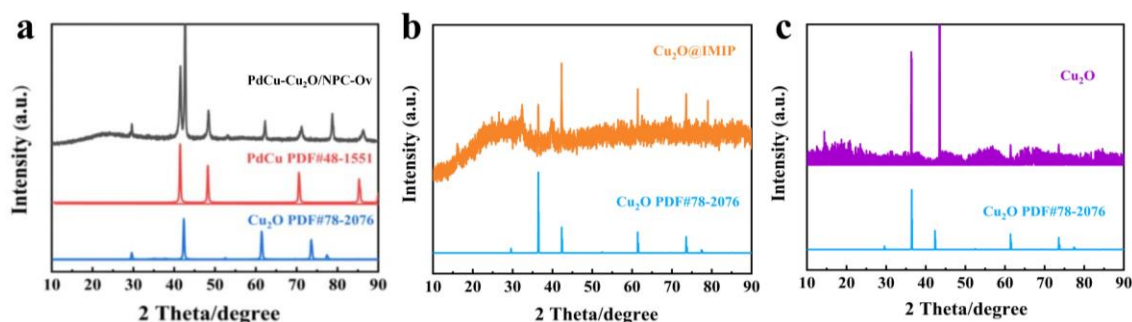


图 3-2 (a) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$, (b) $\text{Cu}_2\text{O@IMIP}$, (c) Cu_2O 样品的 XRD 图

Figure 3-2 (a) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$, (b) $\text{Cu}_2\text{O@IMIP}$, (c) Cu_2O samples of XRD patterns

$\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 样品的 X 射线衍射光谱 (XRD) 如图 2a 所示。显示出主要衍射峰为 PdCu (PDF#48-1551) 的 (41.42° , 48.2° , 70.54° 和 85.3°) 和 Cu_2O (PDF#78-2076) 的 (36.44° , 42.3° , 61.4° 和 73.56°)，这表明了 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 催化剂合成成功。同时，通过对 $\text{Cu}_2\text{O@IMIP}$ 和 Cu_2O 样品的衍射峰数据分析证明了催化剂的主要组成为 Cu_2O (图 3-2 b, c)，说明了 Cu_2O 的结晶度在 $\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ (图 3-2 b) 中得到了很好的保持。随后，钯 (II) 钠盐的引入和退火反应后样品中并无其他杂峰的产生，这进一步揭示了 Na_2PdCl_4 中的 Cl^- 与 IMIP 中的 Br^- 阴离子作用后发生分解交换。此外，扫描电子显微镜 (SEM) 图像显示 Cu_2O 是球体纳米晶体，边长在 200 至 400 nm 之间 (图 3-3 a)。用 ImIP 在

Cu_2O 表面涂覆后, Cu_2O 的球体形态得以保留, 但其边缘长度增加到 300-500 nm (图 3-3 b)。因此, 在 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{ImIP}$ 中的 ImIP 壳厚度在 50-100 nm 之间。值得注意的是 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@\text{ImIP}$ 的形态和尺寸与 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 几乎相同, 这表明核-壳结构在退火后仍能很好地保持形貌且并没有发生坍塌 (图 3-3 c, d)。

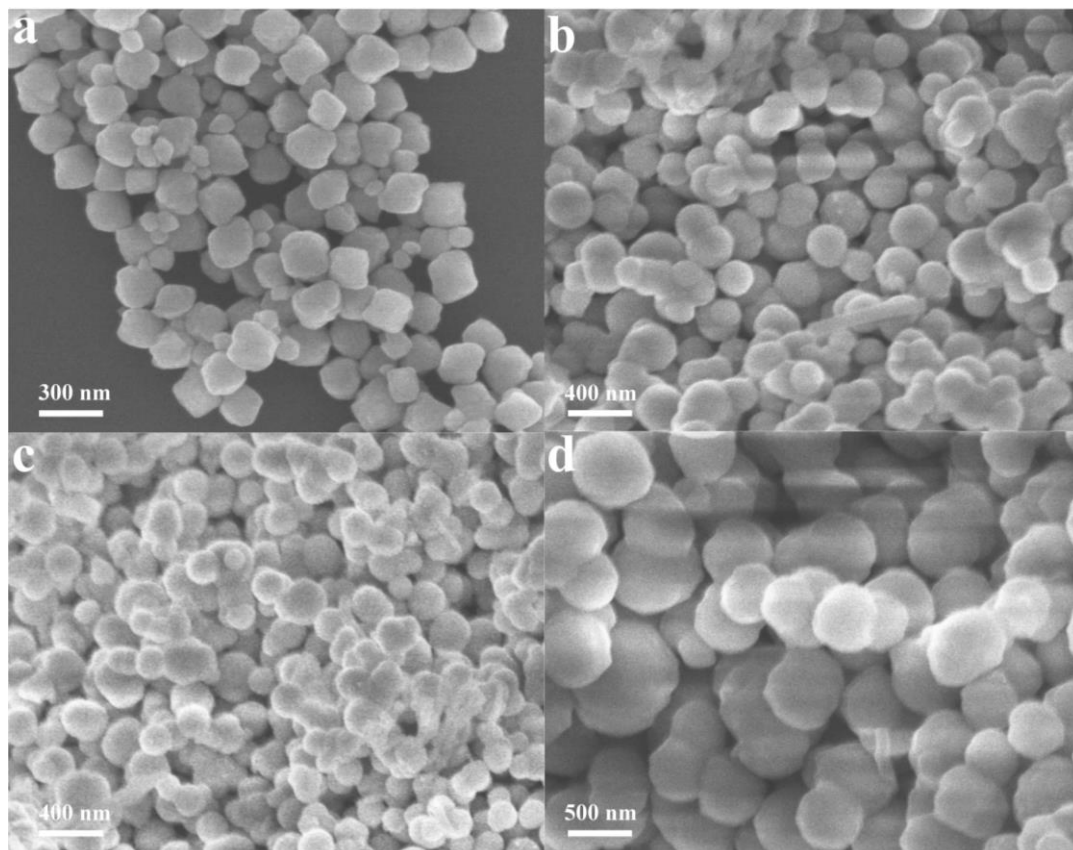


图 3-3 (a) Cu_2O , (b) $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$, (c) $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$, (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 样品的 SEM 图像

Figure 3-3 (a) Cu_2O , (b) $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$, (c) $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$, (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ samples of SEM image

透射电子显微镜 (TEM) 图像显示 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 具有球体核壳结构 (图 3-4 a)。ImIP 均匀地涂覆在 Cu_2O 纳米晶体的表面上厚度为 50-100 nm 这与 SEM 的结果一致。有趣的是, $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 呈现球体结构, 内部的形状和大小与原始 Cu_2O 纳米晶体匹配良好, 没有结构坍塌和/或变形。这是因为柔性骨架的中空离子聚合物产生的作用。 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 的稳定可能归因于释放的金属离子和有机配体的辅助, 它们通过维持 ImIP 壳原始形状的静电和配位相互作用。高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 中的图 3-4 b 显示了 0.229 nm 和 0.165 nm

的晶格间距分别对应于 PdCu 合金的 (111) 晶面和 Cu_2O 的 (110) 晶面。同时，在同一条晶格间距中出现了明显的原子缺陷表明催化剂中产生了空位效应。

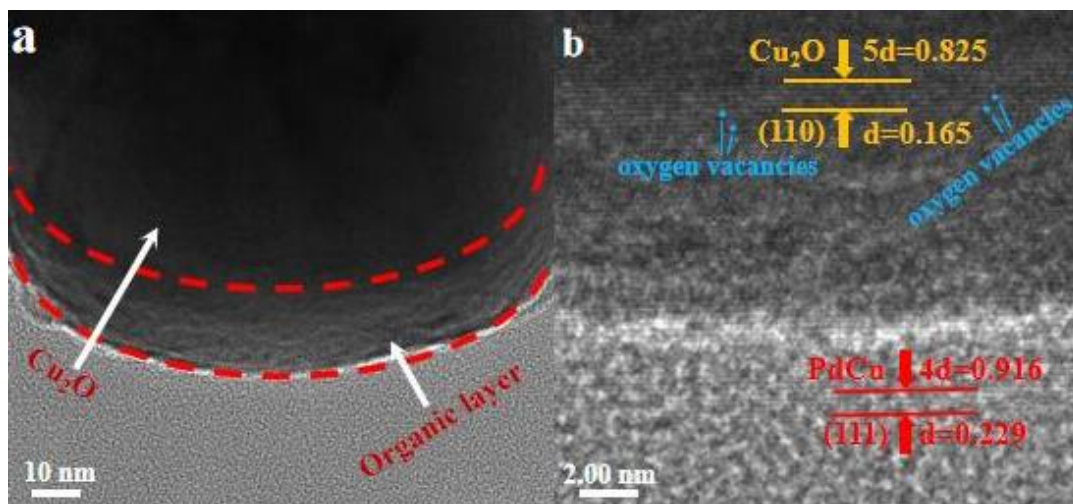


图 3-4 (a) PdCu- Cu_2O /NPC- O_v 的 TEM 图像, (b) PdCu- Cu_2O /NPC- O_v 的 HRTEM 图像

Figure 3-4 (a) TEM images of PdCu- Cu_2O /NPC- O_v , (b) HRTEM images of PdCu- Cu_2O /NPC- O_v

高角度环形暗场图像 (HAADF) 进一步证实了 PdCu- Cu_2O /NPC- O_v 的球体结构 (图 3-5 a)。相应的元素映射图像显示 (EDX) (图 3-5 b-f) 了 PdCu- Cu_2O /NPC- O_v 催化剂中存在 Pd、Cu、C、N 和 O 元素，并且元素在催化剂的表面均匀分布。同时 Cu (黄色) 和 Pd (紫色) 共存于球体壳中；它们来源于交换的四氯钯酸盐离子分别在 IMIP 中释放 Pd^{2+} 离子。Pd 和 Cu 的含量分布情况彼此相同，这有利于在随后的退火过程中，Pd-Cu NPs 合金的原位生长。同时，通过能量色散 x 射线光谱 (EDS，图 3-6) 与作图元素的分布相匹配，证实了电化学催化剂上 Pd、Cu、C、N 和 O 元素的存在。值得注意的是 Na_2PdCl_4 中的 Cl^- 离子与 IMIP 中的 Br^- 阴离子作用后发生分解交换使得在 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$ 催化剂中没有检测到 Br 的存在。

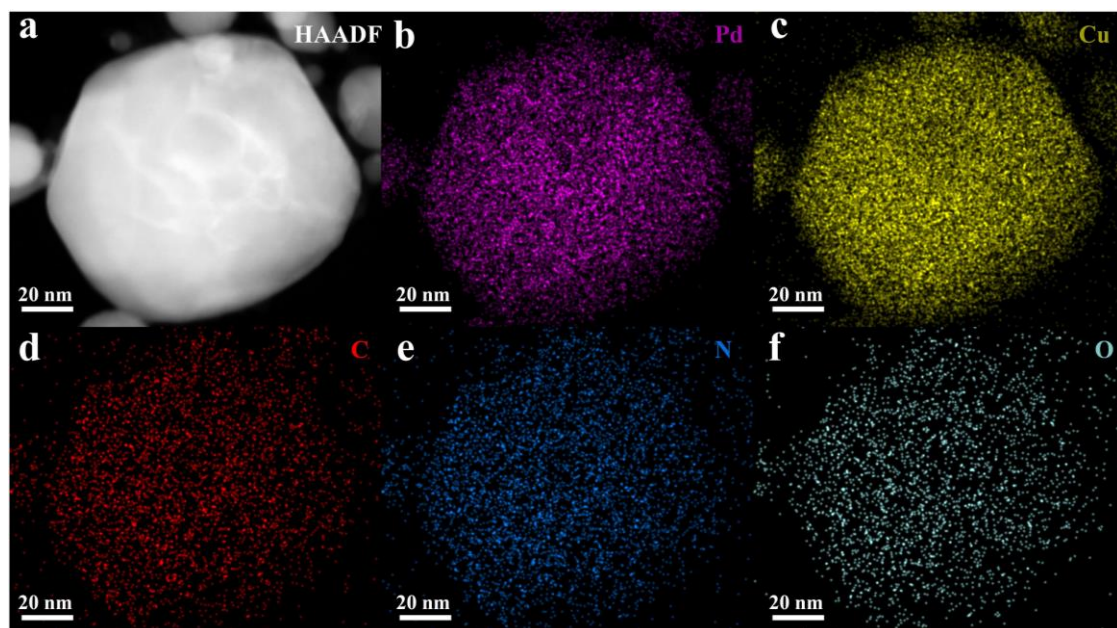


图 3-5 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的 HADDF 和相应的 EDX 元素映射图像

Figure 3-5 HADDF and the corresponding EDX elemental mapping images of PdCu-Cu₂O/NPC-O_v

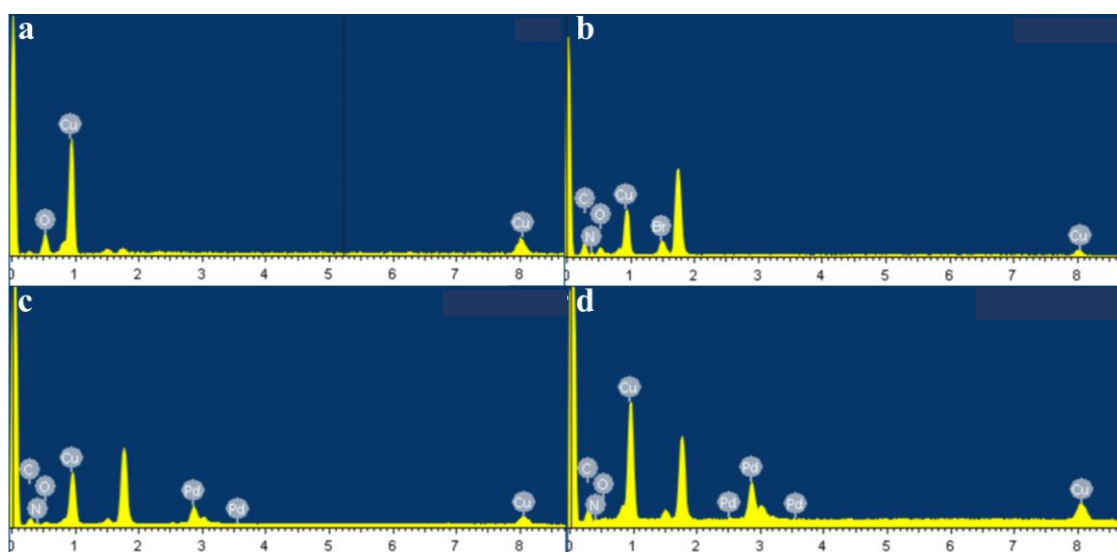


图 3-6。(a) Cu₂O, (b) Cu₂O@ImIP, (c) Pd²⁺/Cu₂O@ImIP, (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 样品的 EDS 光谱

Figure 3-6 (a) Cu₂O, (b) Cu₂O@ImIP, (c) Pd²⁺/Cu₂O@ImIP, (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v samples of EDS spectrum

氮气 (N₂) 的吸脱附曲线显示, PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 对 N₂ 的吸附能力高于 Pd²⁺/Cu₂O@ImIP (图 3-7) 有利于传质, 其 BET 表面积分别为 112 m²g⁻¹ 和 56 m²

g^{-1} 从而使底物分子提供催化活性位点,并在多相催化反应中快速释放产物,表现出良好的优良吸附性能。通过对二氧化碳的吸附曲线表征,评价了 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 催化剂对二氧化碳的优良工作能力对 CO_2RR 的活化提供了便利 [182]。

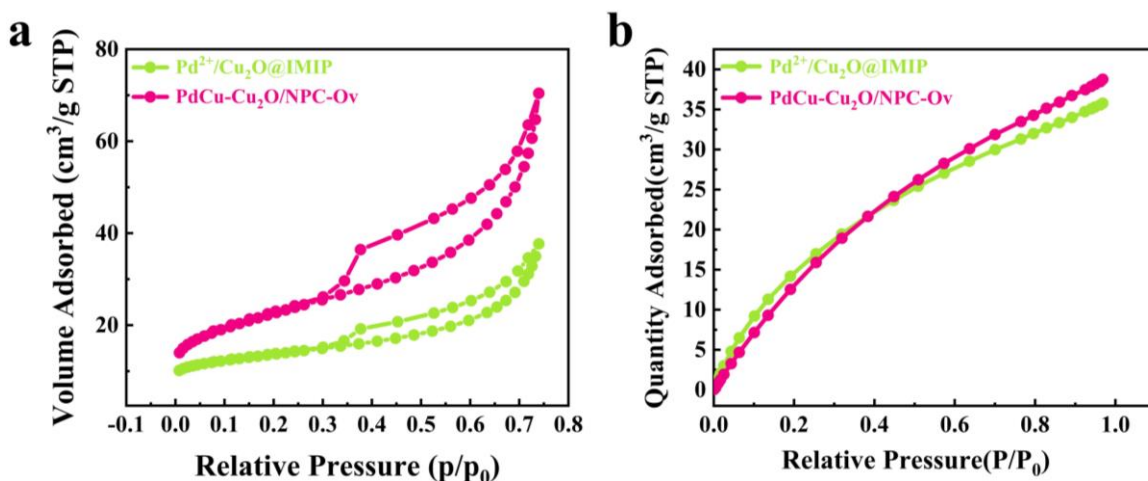


图 3-7 (a) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 和 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ 的 N_2 吸附和解吸等温线, (b) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 和 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ 的 CO_2 吸附曲线

Figure 3-7 (a) N_2 adsorption and desorption isotherms of $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ and $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$, (b) CO_2 adsorption curves of $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ and $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 测量方法测定了 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 和 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ 的表面组成和价态。在 XPS 的全谱识别中 (图 3-8 a) 含有 C 1s、Pd 3d、N 1s、O 1s 和 Cu 2p 元素。在 Cu 2p XPS 光谱 (图 3-8 b) 中。在 932.6 和 952.8 eV 处的结合能分别对应于 Cu (0) $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 而在 934.61 eV 处的结合能分别对应于 Cu (II) $2p_{3/2}$ 。同样也对应于 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ 催化剂 Cu (0) $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 的结合能为 932.5 和 952.4 eV [183]。此外,在退火后,表面体系中 Cu^{2+} 的比例有明显的下降。可能的原因是 Pd-Cu 合金显著调节了电子结构,导致大量有利于电催化性能的反应位点的生成 [184]。Pd 3d XPS 光谱的卷积层显示了两组双峰,分别对应 Pd $3d_{5/2}$ 和 Pd $3d_{3/2}$ (图 3-8 c)。335.3 和 340.5 eV 处的结合能分别对应于 Pd (0) $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$, 而 336.7 和 341.8 eV 的峰归因于 Pd (II) 物种 [185]。表面 Pd (0) 与 Pd (II) 的比率为 1.26,由它们的相对峰面积的比率确定。如图 3-8 d 所示,在催化剂 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 和 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ 的比较中,O 1s 的化合价可以拟合为三种峰 [186],比 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O@ImIP}$ 多拟合了一个氧空位峰,表明 PdCu-

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 催化剂中产生了氧空位的存在调节关键反应中间体的结合强度, 在高分辨率 N 1s XPS 光谱中 (图 3-8 e), 可以清楚地识别出吡啶 N (398.9 eV) 和石墨 N (400.9 eV) 的存在^[187]。

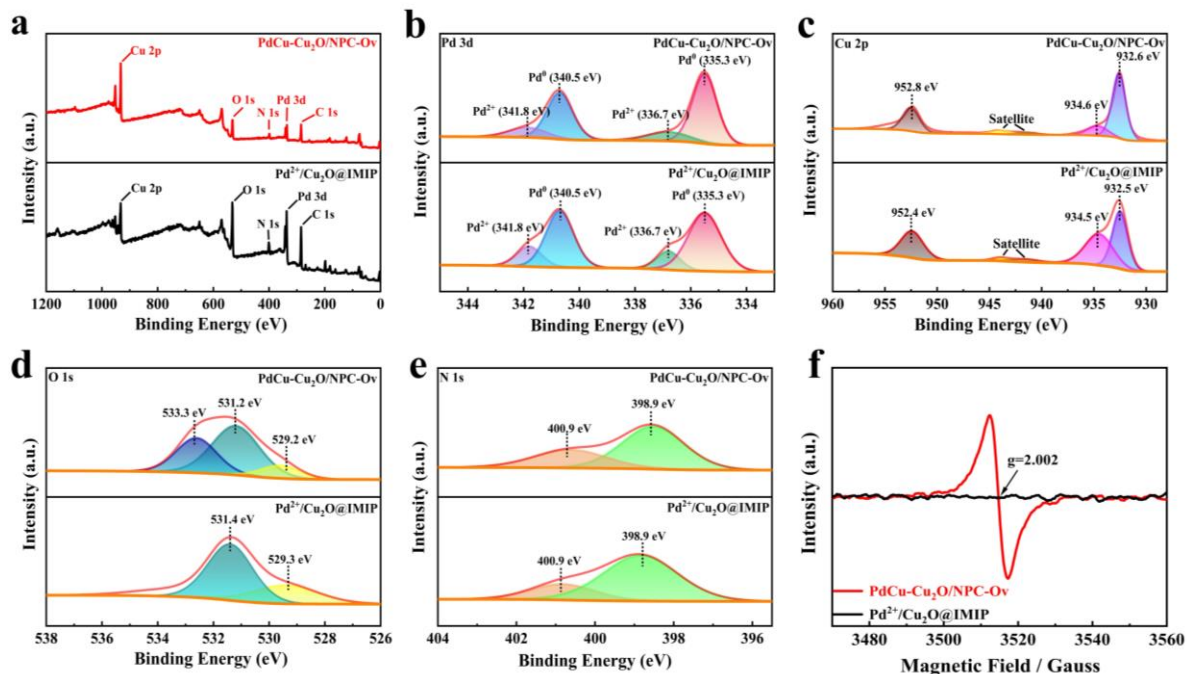


图 3-8 (a) $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 和 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 的 XPS 光谱 (b) Cu 2p、(c) Pd 3d、(d) N 1s 和(e) O 1s 的 XPS 光谱, (f) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 催化剂的 EPR 光谱

Figure 3-8 (a) XPS survey spectrum of $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ and $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$, XPS spectra of (b) Cu 2p, (c) Pd 3d, (d) N 1s, and (e) O 1 s, (f) EPR spectra of $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ electrocatalysts

在室温下对 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 和 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 进行了 EPR 测试, 以获得关于氧空位的更多信息。 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 呈现对称的 EPR 信号, g 值为 ≈ 2.002 , 而 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 却没有任何信号^[188]。表明 Cu_2O 在氮气的氛围下退火后产生了更多的氧空位。这可能归因于单一的 Cu 金属结合电子较弱, 氧空位可以作为优异的路易斯碱位点, 增强关键中间体 (如 *CO) 的结合亲和力, 从而促进 C_1 产物的产生。此外, Cu 在与 Pd 形成 PdCu 合金时活性位点附近较高浓度的氧空位有利于活化 CO_2 分子, 有利于降低目标产物的反应势垒 (图 3-8 f)^[189]。

3.3.2 电催化二氧化碳还原性能

在不同电位的流动池中测试了催化剂的电化学 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 性能。线

性扫描伏安法 (LSV) 曲线显示, 在 CO_2 饱和的 KOH 溶液中的响应电流比在 Ar 饱和的溶液中大, 验证了 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 的 CO_2RR 活性 (图 3-9)。对 CO_2RR 的 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O/NPC-O}_v$ 进行了气相色谱 (GC) 和核磁共振 (NMR) 光谱表征, 以分析催化剂的选择性^[190]。结果表明, H_2 、 CO 和 CH_4 是主要的气相产物, 没有液体产物的生成 (图 3-10)。

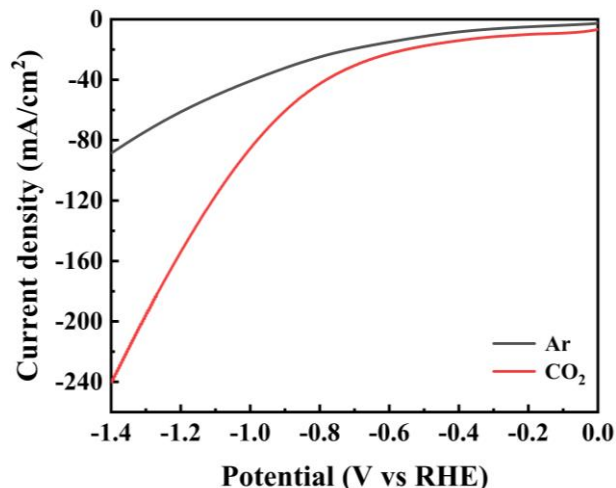


图 3-9 分别在 Ar 和 CO_2 饱和电解质中扫描速率为 50 mV s^{-1} 时的 LSV 曲线

Figure 3-9 LSV curves at a scan rate of 50 mV s^{-1} in Ar and CO_2 -saturated electrolyte, respectively

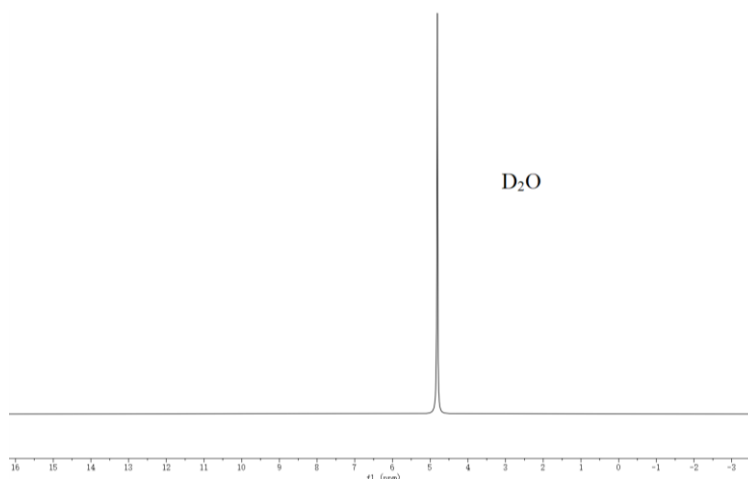


图 3-10 核磁氢谱

Figure 3-10 Nuclear magnetic hydrogen spectrum

在 $-0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 电压下 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$ 和 Cu_2O 的 FE_{CO} 值仅为 89.87 %、47.4 %和 39.79 % (图 3-11 a-c), FE_{H_2} 值分别 8.21 %、14.95 %和 38.11 %。值得注意的是在将 Pd 引入体系后催化剂对于 C_2^+ 产物的选择性几乎为零, 这主

要是因为 Pd 易与 *CO 发生强结合使其快速脱去电子生成 CO 而避免了 C-C 偶联路径的发生, 从而使催化剂整体对 C₁ 产物的选择性有所提高。相比之下, 在 -0.9 V_{RHE} 电压下 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的 CO₂RR 过程中, CO 是气相产物中的主要产物, FE_{CO} 为 96.75 %, PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的 FE_{CO/CH₄} 接近 100 % (图 3-11 d)。令人惊讶的是, 在宽的电位范围 (-0.7 和 -0.9 V_{RHE}) 下, 只观察到氢气 HER 产生的少量氢气, 这表明 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 对氢气的选择性较低。

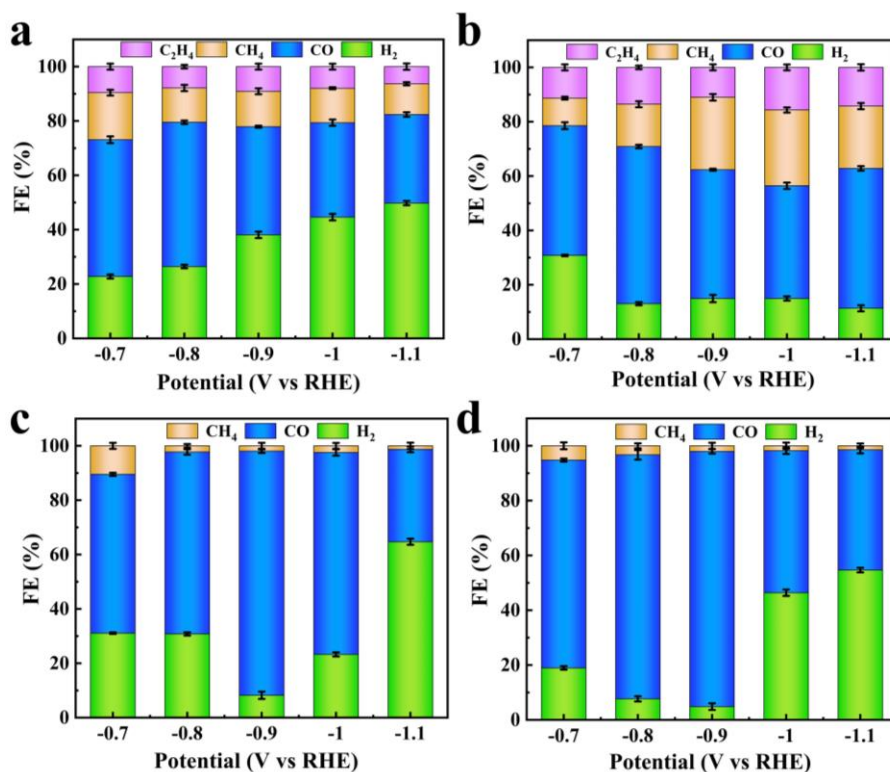


图 3-11 (a) Cu₂O, (b) Cu₂O@ImIP, (c) Pd²⁺/Cu₂O@ImIP 和 (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 施加不同电位下 CO₂RR 的法拉第效率直方图

Figure 3-11 Faradaic efficiencies histogram of samples (a) Cu₂O, (b) Cu₂O@ImIP, (c) Pd²⁺/Cu₂O@ImIP and (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v at different applied potentials

此外, 通过改变有机质 IMIP 的量来调节壳体的结构, 合成 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1, -2 催化剂, 以阐明 IMIP 与电还原性能之间的相互作用 (图 3-12 a, b)。最值得注意的是, PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1 和 -2 在 -0.9 V_{RHE} 下的 FE_{CO} 分别为 60.53 % 和 58.85 %, 表明了介孔壳也是影响 CO₂RR 的因素之一, 这主要是因为壳体的厚度影响了和产物的传质/扩散。还探索了 PdCu 合金的摩尔比 (n_{Pd}:n_{Cu}) 对 CO₂RR 高效催化剂的影响, 并分别标记为 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3 和 -4。PdCu-Cu₂O/NPC-

O_v-3, -4 和 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的 FE_{CO} 在 -0.7 至 -1.1 V_{RHE} 的电位范围内随着摩尔比的变化呈上升趋势, 在 Pd: Cu = 1:1 时达到最大值 (图 3-12 c, d)。这些结果表明, PdCu NPs 合金在介孔壳中的均匀分布使其易于与碳氢化合物和氧分子相互作用尤其是对 sp³-C-H 键的激活。此外, 基于退火反应后性能的提高, 还探索了不同退火温度对 CO₂RR 效率催化剂的影响, 分别并将其标记为 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5 和 -6, 获得的还原产物主要是 H₂、CO 和 CH₄ (图 3-12 e, f 和图 3-13)。

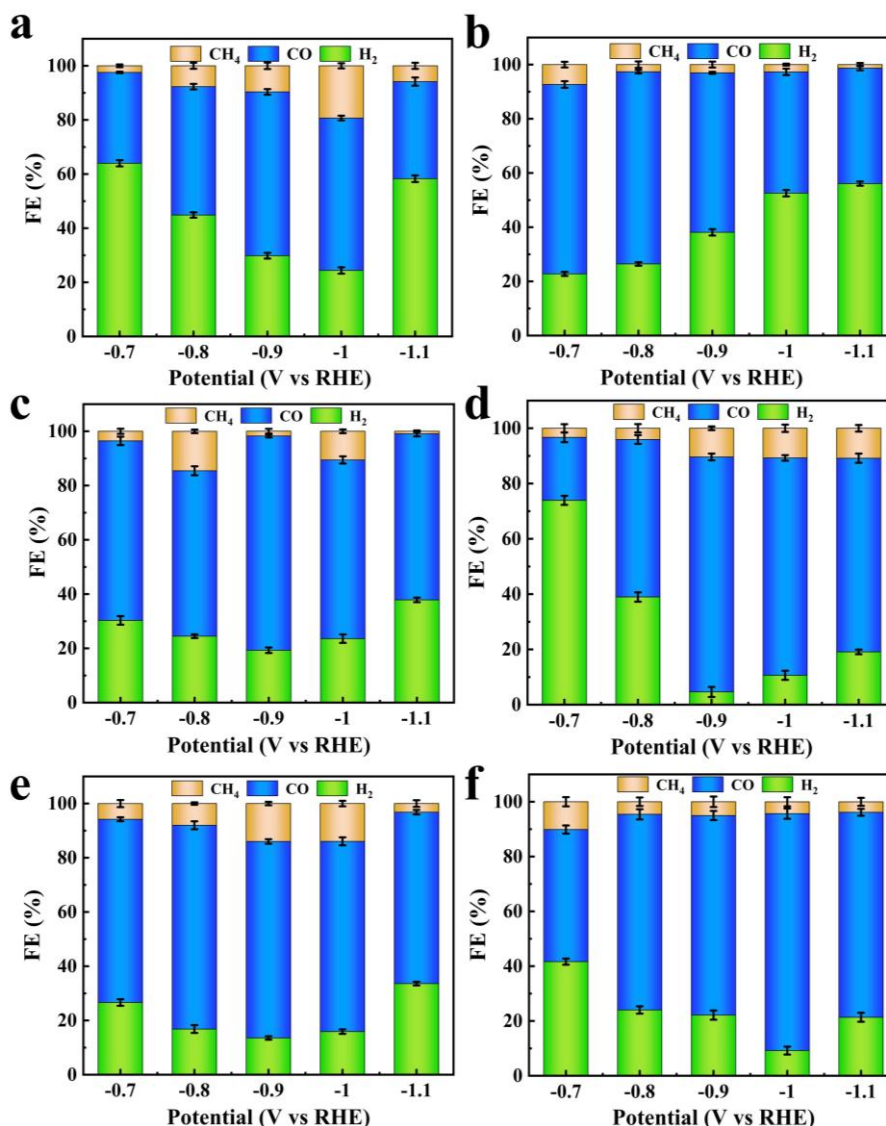


图 3-12 (a, b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1, -2, (c, d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3, -4, (e, f) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5, -6 在不同的电位下的法拉第效率直方图

Figure 3-12 Faradaic efficiencies histogram of samples (a, b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1, -2, (c, d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3, -4, (e, f) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5, -6 at different applied potentials

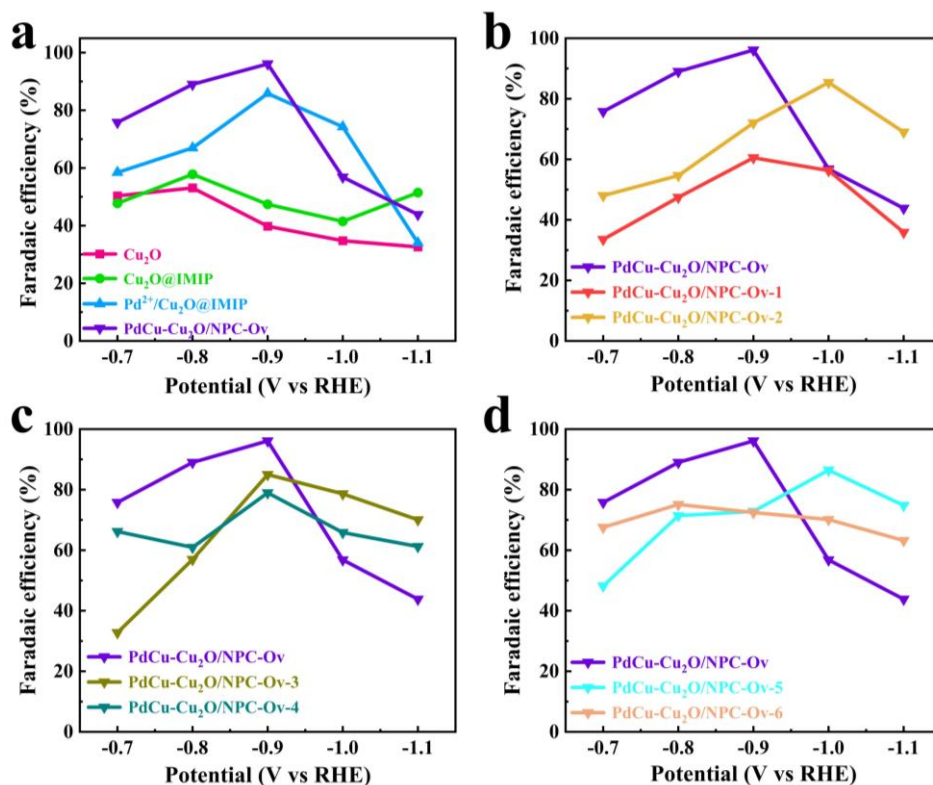


图 3-13 (a) 不同组分, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1、-2, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3、-4, (d)

PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5、-6 在不同施加电位下催化剂上的 C₁ 产物选择性

Figure 3-13 C₁ product selectivity on catalysts at different applied potentials of (a) different components, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1, -2, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3, -4, (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5, -6

此外, 在-0.9 V_{RHE} 下 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的总电流密度达到 62 mA cm⁻², 是 Pd²⁺/Cu₂O@ImIP 电流密度 (46 mA cm⁻²) 的 1.5 倍 (图 3-14 a)。同时, 在与不同反应条件进行对比的过程中发现 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 催化剂在-0.9 V_{RHE} 下的电流密度要高于不同有机质含量, PdCu 摩尔比以及退火温度等条件, 也说明了 IMIP 对提高催化剂的整体电流密度起到了良好的中间桥接作用, 退火过程中使用氮气一方面将 Pd²⁺ 转化为 Pd⁰, 并与 Cu 结合形成 PdCu NPs, 另一方面有利于改变 Cu₂O 的电子结构使其产生了空位基团, 从而提高催化剂整体的电导率和电子迁移速率 (图 3-14 b-d)。而 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的 *j*_{CO} 明显较高, *j*_{CO} 值呈现 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v > Pd²⁺/Cu₂O@ImIP > Cu₂O@IMIP > Cu₂O 的趋势在 CO₂RR 电还原的整个潜在范围内, 详细阐述了 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 对 CO 生产的贡献。然而, 在 -0.9 V_{RHE} 电压下, PdCu-Cu₂O/NPC-O_v (-58.73 mA cm⁻²) 的 *j*_{CO} 值分别是

$\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@/\text{ImIP}$ ($-43.32 \text{ mA cm}^{-2}$)、 $\text{Cu}_2\text{O}@/\text{ImIP}$ ($-15.64 \text{ mA cm}^{-2}$) 和 Cu_2O (-7.95 mA cm^{-2}) 的 1.35 倍、3.75 倍和 7.38 倍 (图 3-15 a)。通过改变 IMIP 的量合成出 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-1}$, -2 催化剂, 以阐明 IMIP 与电还原性能之间的相互作用 (图 3-15 b)。此外, Cu 和 Pd 作为活性位点, 更可能通过不同摩尔比与催化剂的性能相互作用, 以促进催化剂对 CO_2 的强吸附。当采用 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-3}$, -4 作为 CO_2RR 的催化剂时, 在 $-0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下, j_{CO} 值分别为 -49.3 mA cm^{-2} 和 $-41.06 \text{ mA cm}^{-2}$ 。证明了合金金属的摩尔比可以提高电流密度并有效抑制氢气的产生, 主要是因为 Pd-Cu NPs 合金在 IMIP 中的均匀分布影响了 COOH^* 和 H^* 之间的相互作用。与此同时, 在对不同退火温度进行探究时, 在 $-0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下, j_{CO} 值分别为 $-35.09 \text{ mA cm}^{-2}$ 和 $-28.98 \text{ mA cm}^{-2}$ 。表明在 500°C 时碳壳的表面出现了高度的石墨化有利于还原过程中的电子迁移率和自由基稳定从而获得最佳的空位效应。

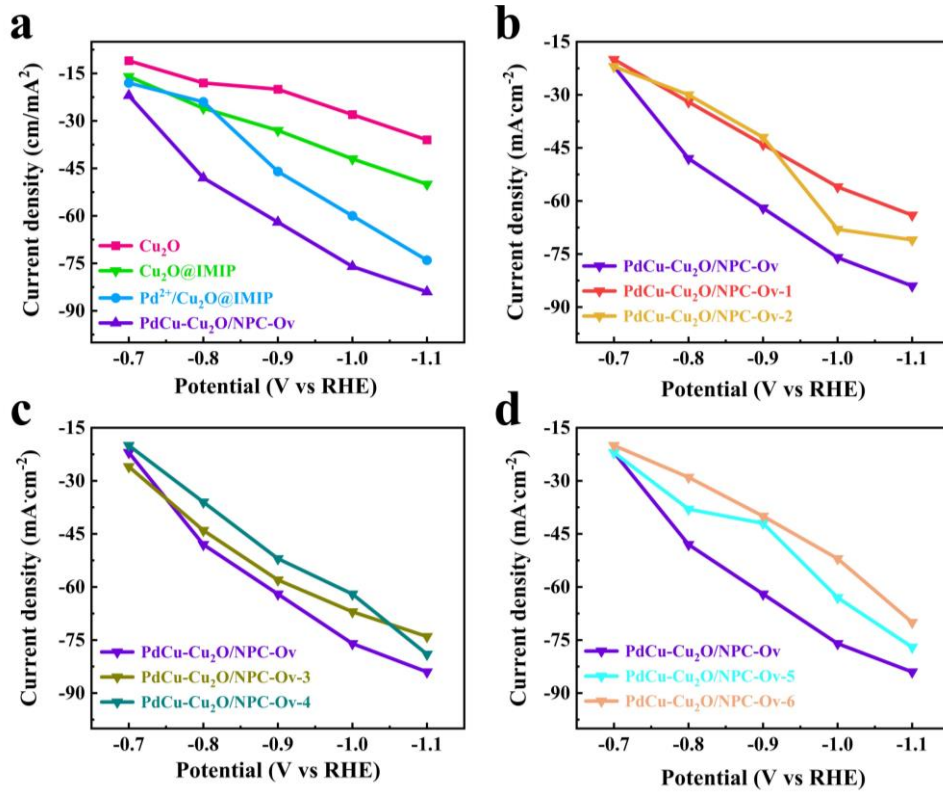


图 3-14 (a)不同组分, (b) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-1}$ 、-2, (c) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-3}$ 、-4, (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-5}$ 、-6 在不同施加电势下获得的总电流密度

Figure 3-14 overall current density obtained for catalysts at different applied potentials of (a) different components, (b) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-1}$, -2, (c) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-3}$, -4, (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov-5}$, -6

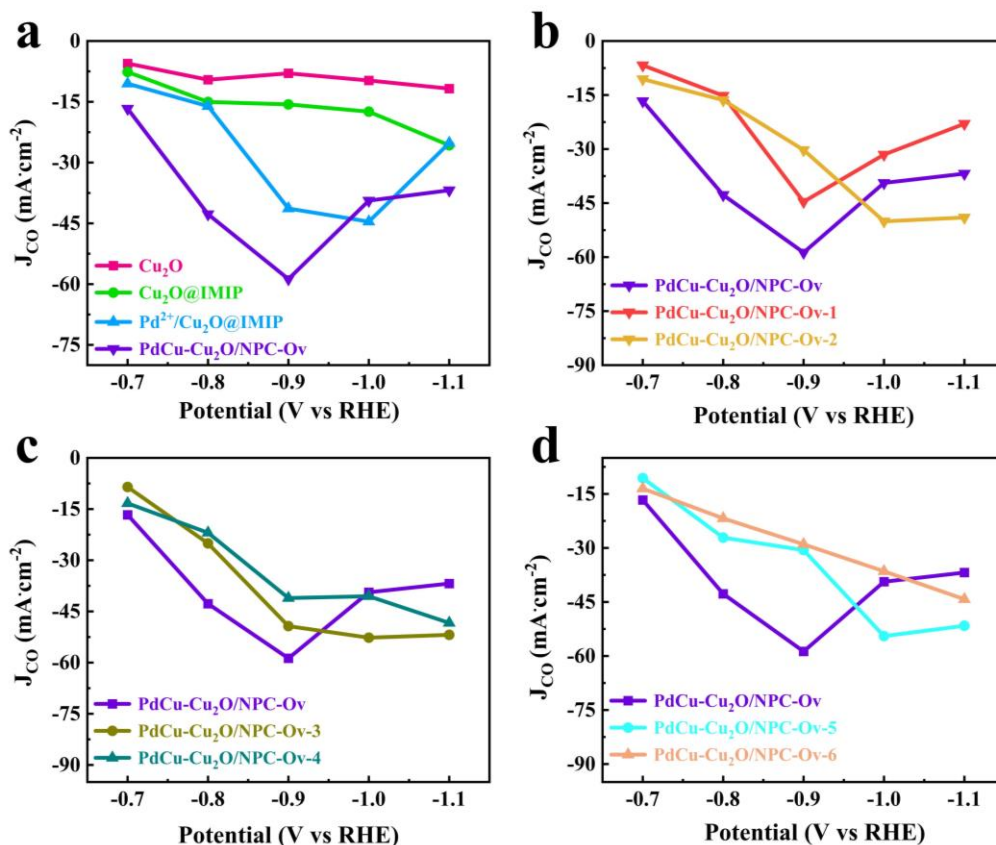


图 3-15 (a) 不同组分, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1、-2, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3、-4, (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5、-6 催化剂上 j_{CO} 的不同施加电位

Figure 3-15 (a) different components, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1, -2, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3, -4, (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5, -6 at different applied potentials of j_{CO} obtained on catalysts

为了研究 CO₂RR 过程中各种催化剂的有效电化学活性表面积 (ECSA), 进行了不同扫描速率 (20、40、60、80、100、120、140 mV) 的 CV 以估算 C_{dl} (图 3-16 和 3-17)。 C_{dl} 值的比较表明, PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的活性比表面积 (6.43 mF·cm⁻²) 优于其他催化剂。这表明暴露了更多的活性位点以提高 CO₂RR (图 3-18)。上述数据表明, PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 是由氮掺杂 Cu₂O 碳壳支撑的 Cu-Pd 合金金属可以有效地增加电化学活性表面积, 暴露出更多可接近的活性位点, 从而有效地提高催化剂的固有活性。

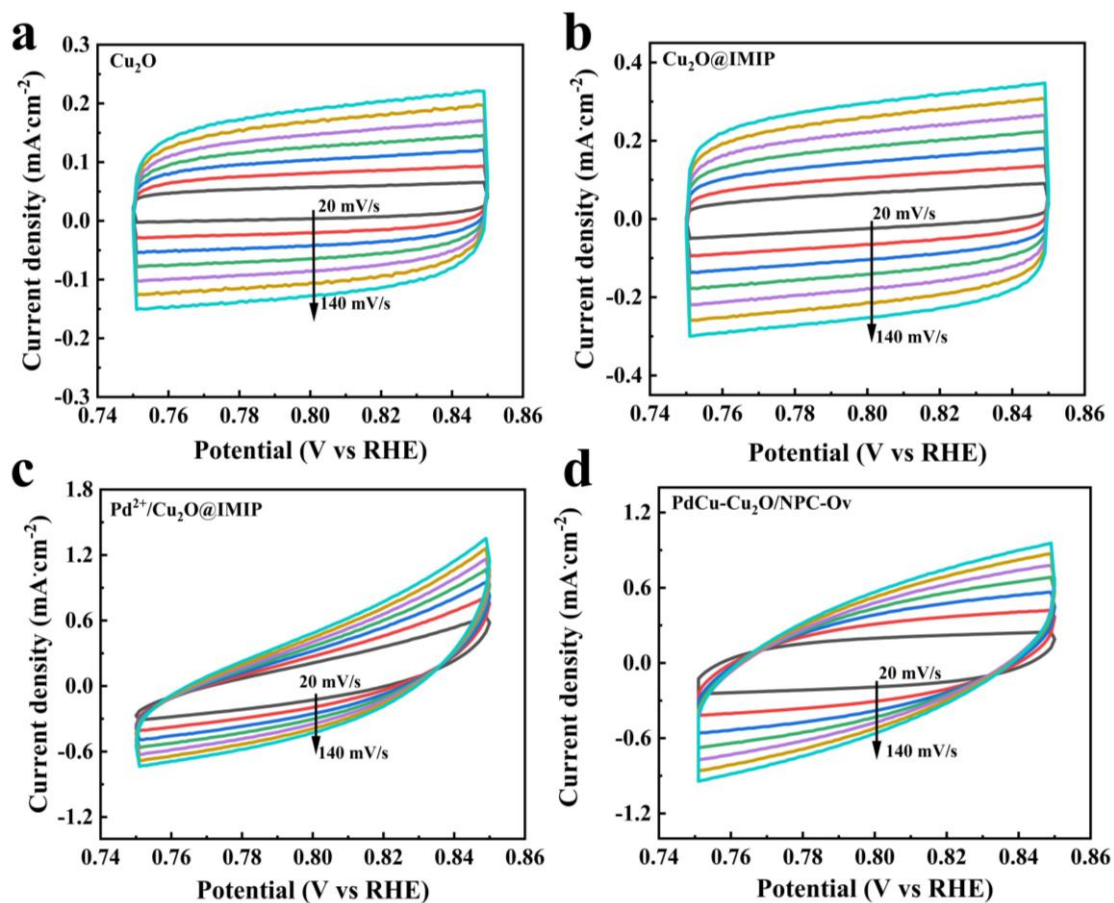


图 3-16 (a-d)不同组分的 CV 曲线

Figure 3-16 (a-d) CV curves of different components

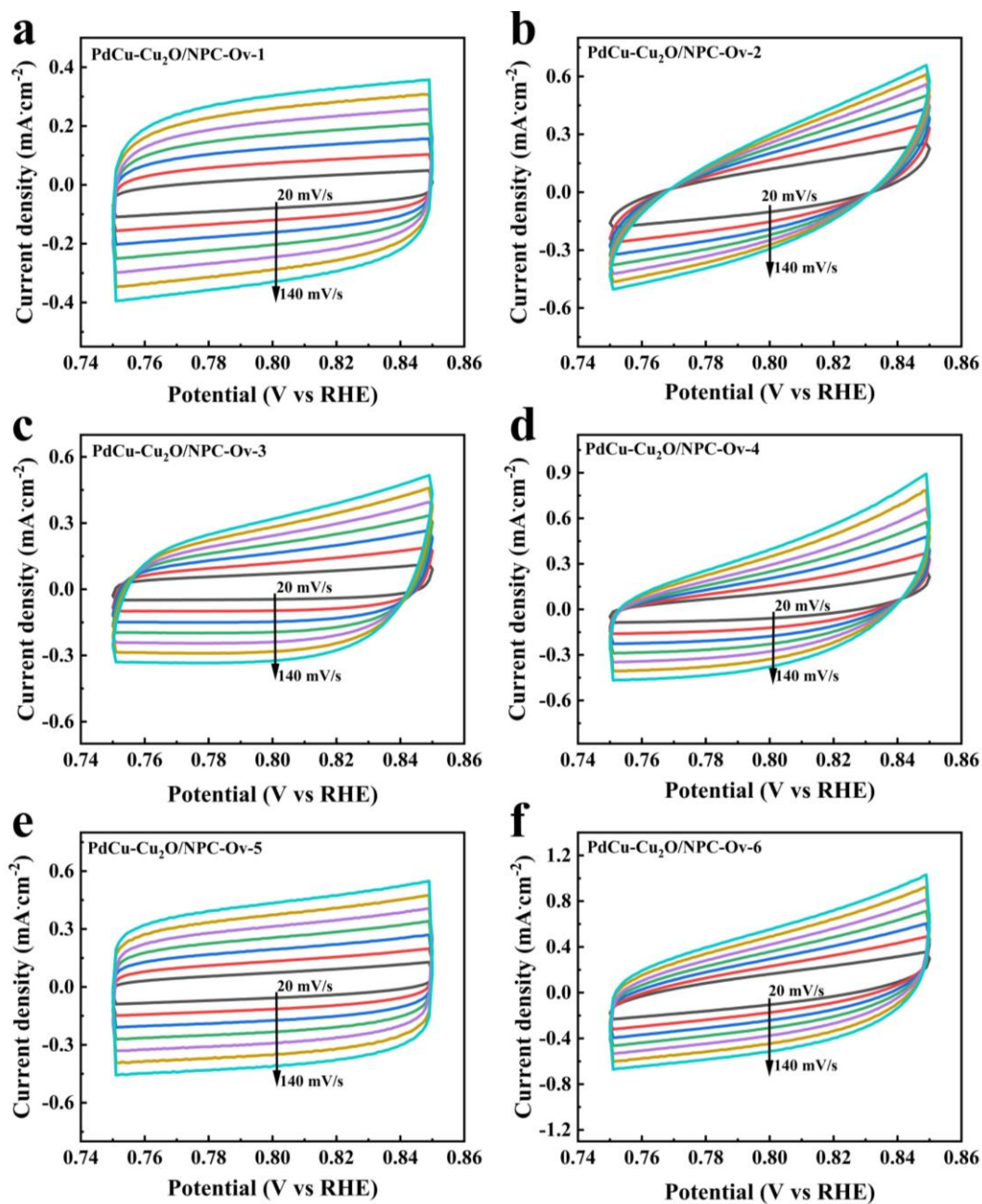


图 3-17 (a) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1、-2, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3、-4, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5、-6 的 CV 曲线

Figure 3-17 CV curves of (a) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1, -2, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3, -4, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5, -6

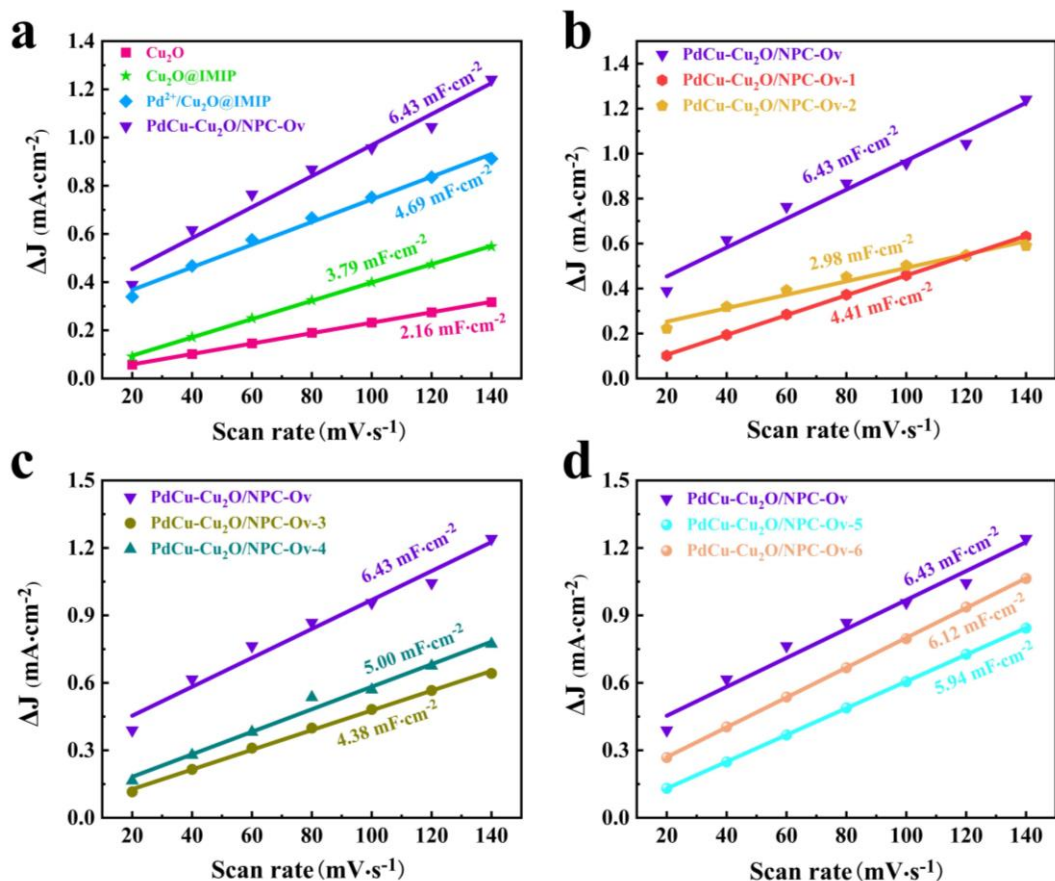


图 3-18 (a) 不同组分, (b) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ -1、-2, (c) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ -3、-4, (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ -5、-6 的电化学活性比表面积

Figure 3-18 C_{dl} of all samples (a) Different components, (b) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ -1, -2, (c) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ -3, -4, (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ -5, -6

测量了 Cu_2O 、 $\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 、 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 和 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ 水滴接触角以研究催化剂的润湿性 (图 3-19)。 Cu_2O 晶体的静态水滴接触角约为 107° (图 3-19 a), 均匀分散在反应介质中, 随着有机质 IMIP 的加入, $\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 的接触角为 111° (图 3-19 b)。此外, 催化剂 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 的疏水性获得了 126° 的水滴接触角 (图 3-19 c), 这意味着 Pd 活性位点的引入调节了 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@IMIP$ 催化剂与 Cu 原子的相互作用力。随后进行退火处理后 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-Ov}$ 的接触角为 115° (图 3-19 d), 表明催化剂保持疏水性, 保护催化剂层免受溢流, 使催化剂层能够在气体之间保持微妙的平衡/液体环境, 并为 CO_2 电解创造持久的三相界面。此外, 上述观察表明, 分散在反应介质中的疏水催化剂增强了反应物与活性成分之间的接触面积, 从而提高了反应物的转化率, 并最终影响了催化性能。

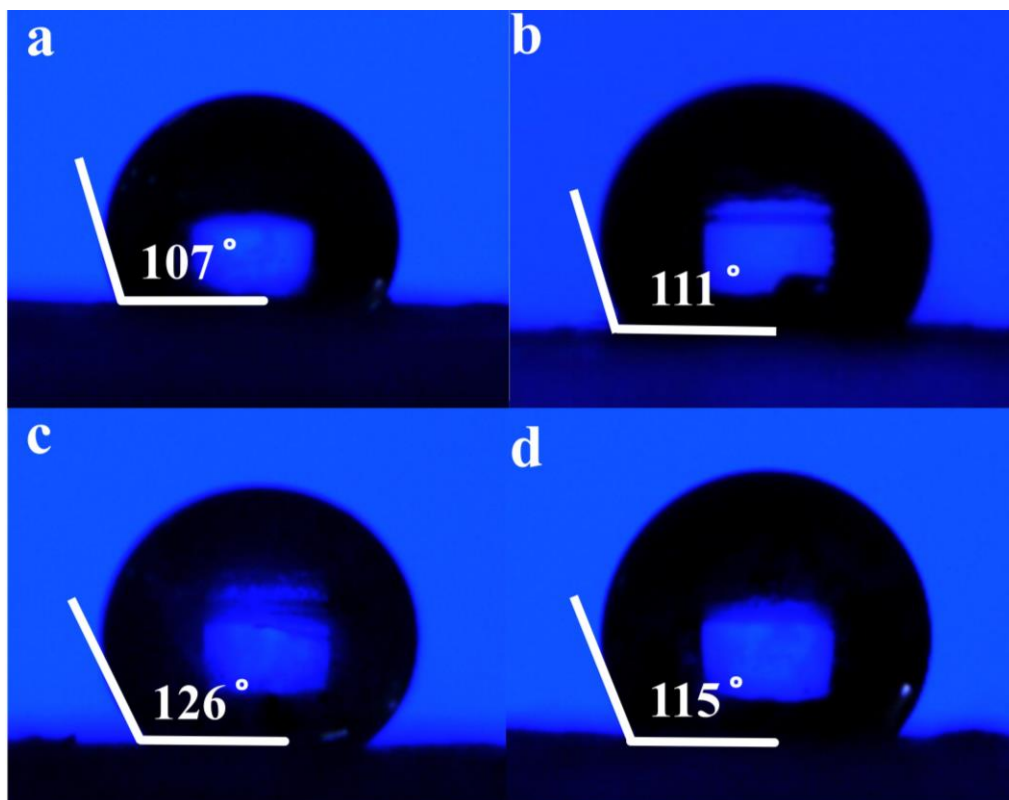


图 3-19 (a) Cu_2O , (b) $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$, (c) $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$ 和 (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 不同组分的接触角测试

Figure 3-19 (a) Cu_2O , (b) $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$, (c) $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$ and (d) $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ contact angle of different components

电荷转移电阻 (R_{ct}) 是用于评估催化反应动力学的重要参数。较低的电阻意味着电子转移速率更快, 电解质和催化剂之间界面的电荷转移电阻更小, 可以从奈奎斯特图中半环的低频区域获得^[191]。催化剂的性能如图 3-20 所示。 $\text{Pd}^{2+}/\text{Cu}_2\text{O}@ \text{ImIP}$ 具有高电阻 (114.9Ω), 但退火后 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 催化剂的电阻成功地降低到了 (24.58Ω) 其半圆半径明显小于其他电催化剂的半圆半径, 这意味着电荷转移电阻较小, 导致 CO_2RR 活性增加^[192,193]。

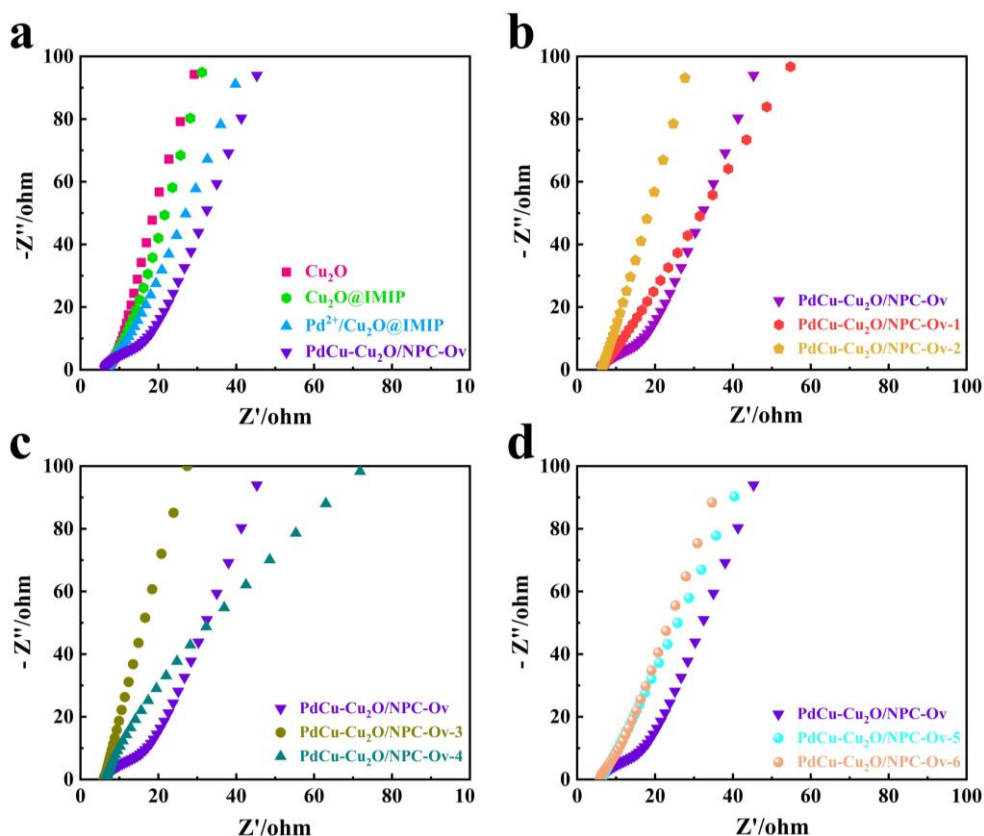


图 3-20 (a) 不同组分, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1、-2, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3、-4, (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5、-6 的电化学阻抗谱

Figure 3-20 Electrochemical impedance spectra of (a) different components, (b) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-1, -2, (c) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-3, -4, (d) PdCu-Cu₂O/NPC-O_v-5, -6

在-0.9 V_{RHE} 下进行了计时电流法测试 (图 3-21) 以分析 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 样品的电化学稳定性。结果显示, 催化剂在 48 h 内表现出较小的电流衰减并且 FE_{CO} 也保持在 92 % 以上, 没有显著降低。

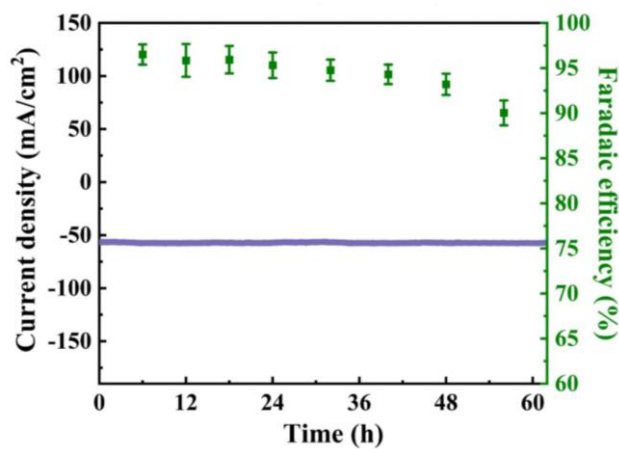


图 3-21 -0.9 V_{RHE} 电压下稳定性测试中的 FE_{CO}

Figure 3-21 FE_{CO} in stability test at -0.9 V vs RHE

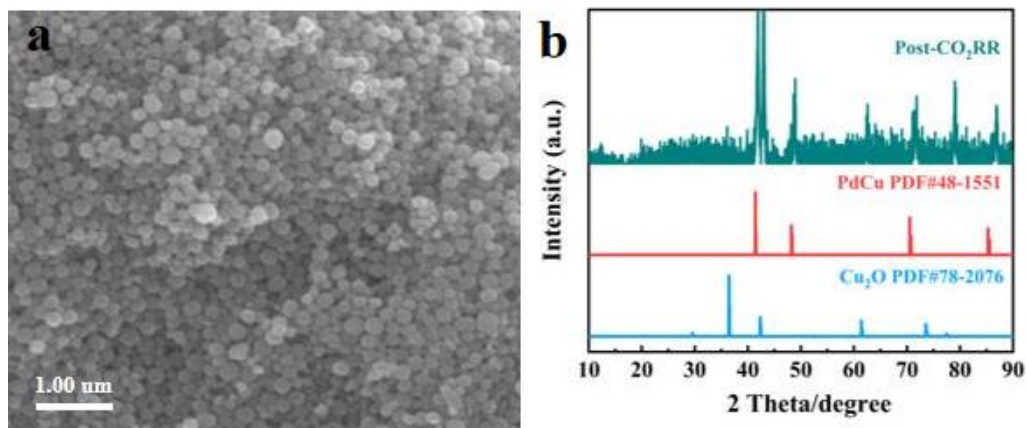


图 3-22 (a) 测试后 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的 SEM 图、(b) 测试后 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 的 XRD 图

Figure 3-22 (a) SEM image after test of PdCu-Cu₂O/NPC-O_v, (b) XRD pattern after test of PdCu-Cu₂O/NPC-O_v

稳定性实验后，对 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 进行了 SEM 和 XRD 的分析（图 3-22）。测试后催化剂的 SEM 图像（图 3-22 a）显示，催化剂在反应后没有显著改变其形态。同时，该样品的 XRD（图 3-22 b）主要衍射峰是 PdCu 合金（41.42、48.2、70.54 和 85.3°）和 Cu₂O（36.44、42.3、61.4 和 73.56°）证明了 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 催化剂具有显著的稳定性。

3.3.3 结论

总之，通过将 Cu₂O 和 Pd 与 IMIP 相结合，设计了一种简单有效的碳材料支撑的铜基合金 Pd-Cu NPs，以提高 CO₂RR 中 CO 的选择性。特别是，复合 PdCu-Cu₂O/NPC-O_v 对组成 C₁ 产物的 FE 高达 98.21%，尤其是 FE_{CO}（96.75%），此外在 48 h 内具有优异的稳定性。这些优异的性能归因于 IMIP 塑造的介孔壳有利于底物和产物的传质/扩散，在退火后碳壳表面的高度石墨化有利于 CO₂RR 过程中的电子迁移和自由基稳定，同时使 Cu₂O 产生大量的氧空位。此外，Pd-Cu NPs 合金在介孔壳中的均匀分布使其易于与 *COOH 中间体和 *H 的相互作用，氮原子掺入碳壳表面不仅使 Pd-Cu NPs 合金富电子，而且可以显著增强碳壳与负载的合金金属之间的相互作用，诱导催化剂的动态表面重建和结构重组，促进了活化位点的生成。本研究将为设计和制备碳纳米结构的 MOFs 基催化剂用于 CO₂RR 提供有启发性的策略和见解。

第 4 章 CeO₂-Cu/NPC-O_v 的制备及其二氧化碳电还原性能的研究

4.1 引言

人类正处于化石燃料枯竭的边缘, 面临全球气候变化的挑战^[194]。CO₂ 排放是全球变暖的主要驱动因素^[195]。因此创建碳循环将二氧化碳回收为增值燃料的过程是一个有前景的减缓全球变暖的策略, 从而提供取之不尽的能源来源^[196-199]。开发廉价、高效的电催化催化剂并进行 CO₂RR 是建立碳循环与可再生能源技术的有效途径之一^[200]。

在过去的十年里, 电催化 CO₂RR 已经有了长足的进步在科学理解和技术发展邻域。并且铜是唯一可以将二氧化碳转化为碳氢化合物和含氧化合物(包括 C₂⁺)的金属, 因为它具有吸附各种关键中间体和 C-C 偶联的独特能力^[201]。尽管如此, 由于竞争性的 HER、对 CO 中间体(*CO)产生了相对较弱的吸附强度以及对乙烯和醇的反应途径的复杂化, 所以对 C₂⁺产物的选择性是有限的^[202]。因此, 引入第二种元素将有助于改变 Cu 基催化剂的电子结构, 从而提高了对 CO₂ 还原产物的选择性^[203]。CeO₂ 通常用作金属载体催化剂是因为铈原子本身具有可变的中心价态从而在氧原子结合时, 使得自身的电子易发生缺失, 从而形成氧空位^[204,205]。此外, CeO₂ 负载的 Cu 在活化和吸附 CO₂ 等方面表现出良好的能力^[206]。尽管催化剂中的大多数只含有 Cu 和 CeO₂, 但它们显示出广泛的产物分布, 并且 Cu/CeO₂ 比例的改变也会改变产物的生成。当 Cu 的含量较低时, CeO₂ 中的 Cu 原子掺杂会导致 CH₄ 为主要的相产物。相比之下, 增加结晶铜的比例会将产物转化为乙烯^[207,208]。

金属-有机骨架(MOFs)是一种由金属节点和有机连接体构建的晶体材料, 结构清晰, 在催化和气体分离方面具有广阔的应用前景^[209]。然而, 由于低电导率、大尺寸和低电化学活性表面积(ECSA), MOFs 本身在电催化小分子转化中的活性通常较低^[210]。如何激活金属节点的固有催化活性是 MOFs 基催化剂研究的关键。通常, 金属节点的内在催化活性受到有机连接体、金属离子的电子结构以及空间构型的影响^[211]。MOFs 的 d 带中心(ε_d)是一个关键参数, 它决定了中间体的吸附强度, 从而调节了整个催化性能^[212]。此外, ImIP 是合成杂原子掺

杂碳材料的一种有效的前体。反卤化物阴离子可以很容易地与各种含杂原子和含金属的阴离子交换，这为控制 ImIP 中金属前体的负载量和类型提供了很大的机会^[213]。由于无序的原子排列导致产生了大量的缺陷位点，非晶结构在提高电催化剂的本征活性方面表现出了较强的特性^[214]。

本文报道了一种通过三步合成法制备缺位过渡双金属材料用于 CO₂RR 的策略。选择 Cu、Ce 作为缺陷金属源的原因具有优异的 CO₂RR 选择性，并且 CeO₂-Cu/NPC-O_v 形成的 Cu-O、Ce-O 键已被证明是 CO₂RR-to-CH₄ 转化的有效位点。导致 Cu 活性位点的增加和增强了 CO* 中间体之间的吸附相互作用，从而提高了 CO₂RR 的性能。与此同时在前驱体材料的表面负载一层有机质 IMIP 材料有利于电催化过程当中 CO₂ 的吸附，并在退火后使其暴露出更多的活性位点从而产生大量的氧空位，获得的 CeO₂-Cu/NPC-O_v 纳米棒阵列电极显示出增强的电催化 CO₂RR 活性和 FE_{CH₄}。与可逆氢电极（RHE）相比，CeO₂-Cu/NPC-O_v 在 -1.0 V_{RHE} 下的 FE_{CH₄} 为 59.33 %，并且具有优异的电循环稳定性。这项工作中为缺位过渡双金属催化剂的制备提供了新思路以及提高催化剂多碳产物的含量和抑制 HER 的发生提供了新策略。

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
1,3,5-苯三甲酸	分析纯	阿拉丁

其余重复药品和仪器见表 3-1 和 3-2

4.2.2 催化剂的制备

Ce-Cu-BTC 的制备：将 1 g 三水合硝酸铜（Cu(NO₃)₂ · 3H₂O）和 0.55 g 六水合硝酸亚铈（Ce(NO₃)₃ · 6H₂O）溶于 17 mL 超纯水中进行超声波处理处理，然后

连续搅拌。并将 1g 1,3,5-苯三甲酸 (H_3BTC) 溶于无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (17mL) 和 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) (17 mL) 的混合溶液中, 体积比为 1:1, 在室温中持续搅拌 1 h, 随后在 H_3BTC 溶液中缓慢加入 Cu^{2+} 和 Ce^{3+} 溶液。继续搅拌 30 min, 并超声 5 min 使其充分溶解。将得到的蓝色浆液转移到 100 mL 高压反应釜的特氟隆衬底中。在 120 °C 的烘箱中进行 24 h 的水热处理, 在水热反应结束后, 通过离心分离物质, 并用 DMF 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 进行纯化数次, 然后在 100 °C 下干燥过夜。

Ce-Cu-BTC@IMIP 纳米线的制备: 将 Ce-Cu-BTC (75 mg) 和 1,2,4,5-四溴甲基苯 (19 mg) 在 MeCN (6 mL) 和 DMF (1.5 mL) 中的混合超声分散 0.5 h。然后将 1,3,5-三(1H-咪唑-1-基苯) (15 mg) 溶于 MeCN (6 mL) 和 DMF (1.5 mL) 中, 两者混合后在油浴锅内 85 °C 下搅拌 5 h, 通过离心收集所得沉淀, 用乙腈 (MeCN) (3 x 10 mL) 洗涤, 真空干燥, 得到 Ce-Cu-BTC@IMIP。

$\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的制备: 将上一步所制备的 Ce-Cu-BTC@IMIP 催化剂放入管式炉中, 在氮气的氛围下 500 °C 退火 2 h, 随后取出研磨备用, 得到 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 。

不同组分的对比样在制备过程中其他条件与 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的制备方案一致但不使用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂被标记为 Cu/NPC-O_v , 同理再不使用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时, 催化剂被标记为 $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$ 。不同 IMIP 有机质含量的催化剂记为 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-1}$ (1,2,4,5-四溴甲基苯 (14 mg), 1,3,5-三(1H-咪唑-1-基苯) (11 mg)) 和 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-2}$ (1,2,4,5-四溴甲基苯 (24 mg), 1,3,5-三(1H-咪唑-1-基苯) (19 mg))。此外, 还探究了 Cu 源和 Pd 源不同摩尔比 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-3}$ ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Pd}} = 1:0.5$) 和 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-4}$ ($n_{\text{Cu}}/n_{\text{Pd}} = 1:1.5$) 的催化剂, 以进一步研究合金体系摩尔比对 CO_2RR 性能的影响。类似还探讨了不同的退火反应温度, 以评估不同退火温度对 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 体系的影响。被标记为 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-5}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-6}$ 复合材料的退火温度分别为 400 °C 和 600 °C。

4.2.3 催化剂的电化学测试

采用重复电化学测试见 3.2.3。

4.3 结果与讨论

4.3.1 结构和形貌表征

使用三步法制备 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 复合材料。首先使用一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液与 H_3BTC 溶液混合后, 进行水热化学反应制备出 Ce-Cu-BTC 纳米线, 随后, 在 Ce-Cu-BTC 的表面负载一层 IMIP 有机质后得到了 Ce-Cu-BTC@IMIP 纳米线。最后, 将前驱体在 N_2 的氛围下退火为黑色的 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 。为了研究不同组分对催化剂电化学性能的影响, 制备了 Cu/NPC-O_v 和 $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$ 样品, 为了研究第二步中不同有机质 IMIP 的含量对催化剂电化学性能的影响, 制备了 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-1}$ 和-2 样品。为了研究不同铈、铜摩尔比对电催化剂性能的影响, 制备了 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-3}$ 和-4 样品。为了研究不同退火温度对电催化剂性能的影响, 制备了 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-5}$ 和-6 样品^[215]。

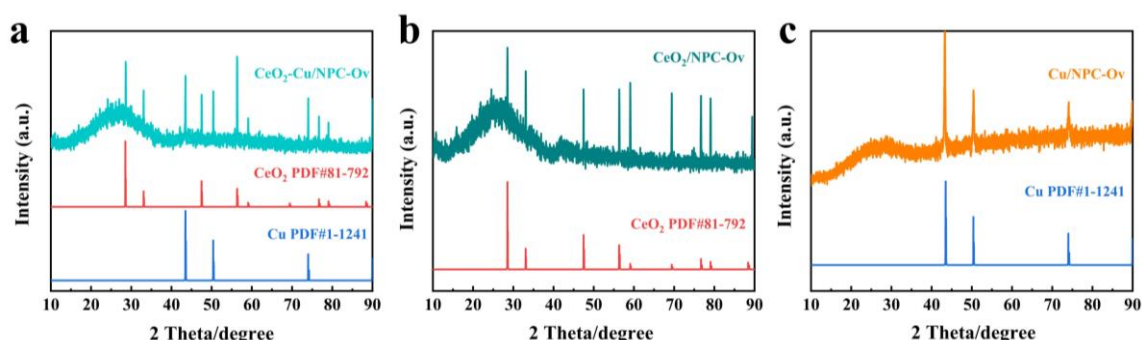


图 4-1 (a) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$, (b) $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$, (c) Cu/NPC-O_v 的 XRD 图

Figure 4-1 XRD patterns of samples, (a) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$, (b) $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$, (c) Cu/NPC-O_v

$\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 样品的 X 射线衍射 (XRD) 如图 4-1 a 所示。它显示了结晶 CeO_2 (PDF#81-792) 的主要衍射峰 (28.54° 、 33.08° 、 47.48° 、 56.34° 、 56.34° 、 59.08° 、 76.68° 和 79.06°), 以及 Cu (PDF#1-1241) 的特征峰 (43.48° 、 50.38° 和 74°), 表明催化剂合成成功。此外, $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$ 和 Cu/NPC-O_v 催化剂在不同组分改性后显示出相同的特征峰和结构 (图 4-1 b, c)。值得注意的是, 与纯 $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$ 和 Cu/NPC-O_v 的 XRD 图谱相比 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的衍射峰向较低角度偏移, 表明 Cu 和 Ce 的成功进入体系。

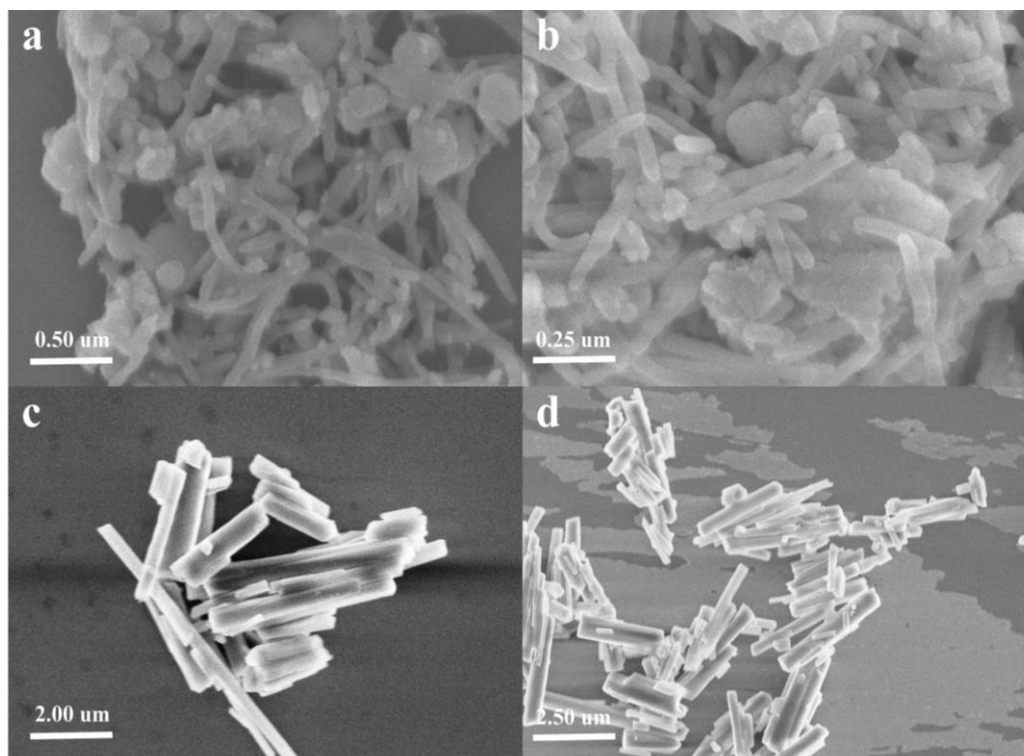
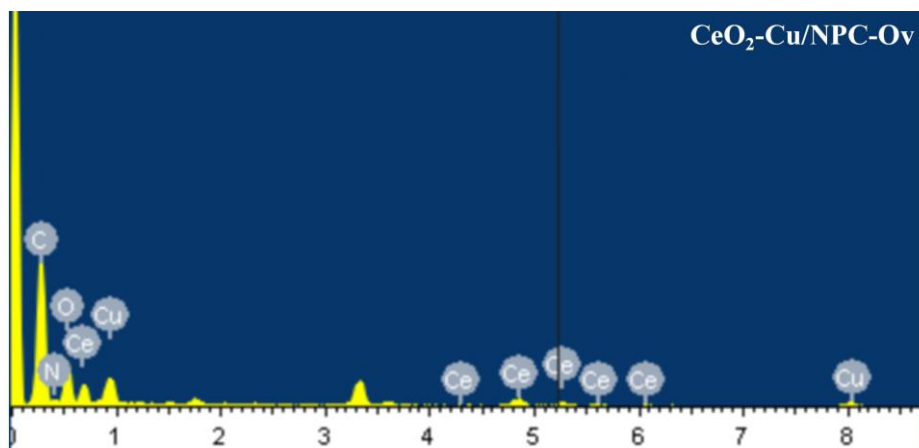


图 4-2 (a) Ce-Cu-BTC, (b) Ce-Cu-BTC@IMIP, (c, d) CeO₂-Cu/NPC-O_v 的 SEM 图像

Figure 4-2 SEM image of samples, (a) Ce-Cu-BTC, (b) Ce-Cu-BTC@IMIP, (c, d) CeO₂-Cu/NPC-O_v

CeO₂-Cu/NPC-O_v 的相应 SEM 图像复合材料如图 4-2 所示。Ce-Cu-BTC 以丝状结构存在，纳米细丝均匀排列（图 4-2 a）。此外，在 Ce-Cu-BTC 的表面负载有机质 IMIP 后如图 4-2 b 所示，观察到 Ce-Cu-BTC@IMIP 上的厚度有了明显的增加说明了有机质已经成功负载在了 Ce-Cu-BTC 的表面。与 Ce-Cu-BTC@IMIP 的形态不同，CeO₂-Cu/NPC-O_v 的 SEM 图像显示催化剂为不规则的棒状结构，表明 CeO₂-Cu/NPC-O_v 在氮气的氛围下退火后其表面的结构得到了增强（图 4-2 c, d），从而有利于进一步提高了电解质溶液的渗透和迁移。使用能量色散 X 射线光谱（EDS）对催化剂表面元素进行了表征。从图 4-3 中观察到催化剂中存在 Ce、Cu、O、C 和 N 元素，表明 Ce、Cu 元素成功进入了 CeO₂-Cu/NPC-O_v。

图 4-3 样品 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的 EDS 光谱Figure 4-3 EDS spectrum of $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ sample

X 射线光电子能谱 (XPS) 进一步用于表征催化剂的元素组成、化学状态和价态。对于 Ce 3d 区域 (图 4-4 a), Ce 3d 分为七个峰并给出了拟合峰类型^[216]。可以得出结论, Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 同时存在于 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$, 这有利于促进电荷转移过程, 从而提高原始 $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$ 的电导率^[217]。如图 4-4 b 所示, Cu 的 2p 光谱可分为五种峰: Cu^0 和 $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ 以及两个卫星峰^[218]。 Cu^0 的结合能位置 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 与 Cu/NPC-O_v 相比, $2p_{3/2}$ 峰的偏移为 +0.52 eV。综上所述, Ce 引入 Cu/NPC-O_v 后 Cu 的化学状态发生了变化, 表明在 Ce 离子的存在下, $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的电子结构得到了优化。

如图 4-4 c 所示, N 1s 区的两个峰值代表可以清楚地识别出吡啶 N (pyridinic N) 和石墨 N (graphitic N) 的存在^[187]。如图 4-4 d 所示, O 1s 可分为三个峰, 代表金属-羟基键 (M-OH)、表面吸附的水和氧空位的结合能^[186]。可以证明 Ce 金属进入后的催化剂可以通过金属离子吸附 OH^- , 即金属离子是活性位点。这也, 表明丰富的 -OH 基团导致亲水性增强, 有利于电催化 CO_2RR 过程中对 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的吸附/活化起着重要作用, 加快 CO_2RR 催化动力学, 提高其电催化性能。

对 Cu/NPC-O_v , $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$, 以及 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 进行了 EPR 测试以获得关于氧空位的更多信息 (图 4-5)。Cu/NPC-O_v, CeO₂/NPC-O_v, 以及 CeO₂-Cu/NPC-O_v 所有这些都表现出对称的 EPR 信号, g 值 ≈ 2.003 ^[188]。CeO₂-Cu/NPC-O_v 中 CeO₂ 的引入产生了更多的氧空位。相反, 这可能是由于引入了占据氧空位的元素 Ce 造成的 Cu/NPC-O_v, 导致更强的 EPR 信号, 这与上述 XPS 分析一致。不同含量的氧空位 Cu/NPC-O_v 引入元素 Ce 前后的复合材料表明两种催化剂存在

不同的表面态^[189]。

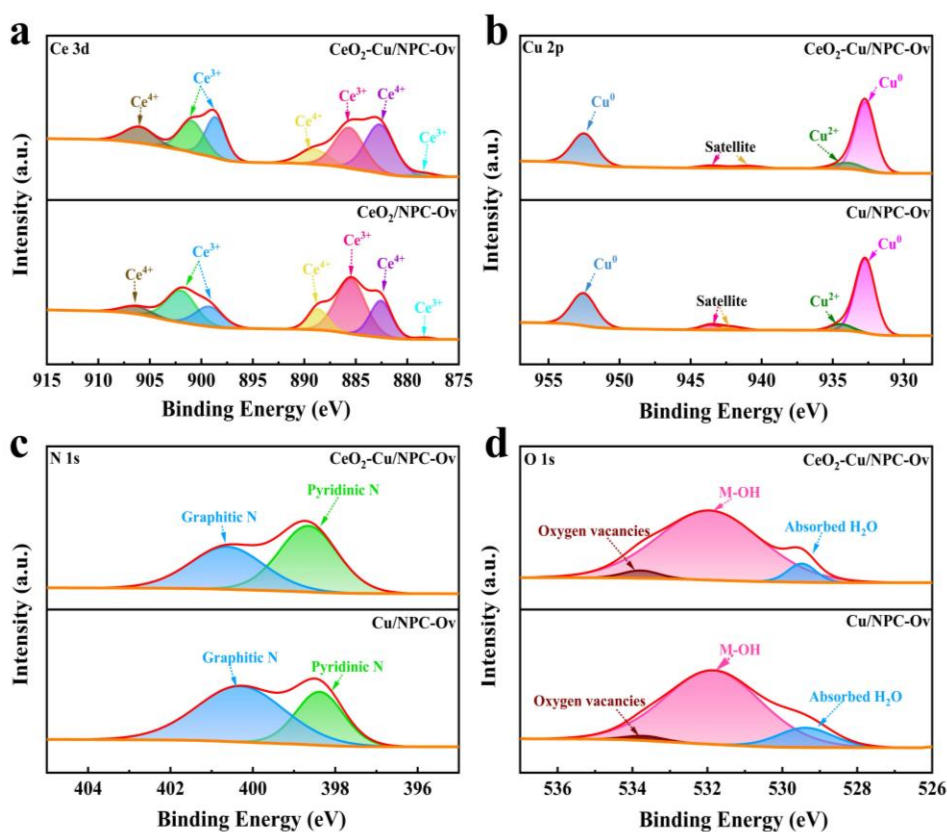


图 4-4 (a) Ce 3d、(b) Cu 2p、(c) N 1s 和 (d) O 1s 是催化剂 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的 XPS 光谱

Figure 4-4 XPS spectrum of electrocatalyst $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$. (a) Ce 3d, (b) Cu 2p, (c) N 1s, and

(d) O 1 s

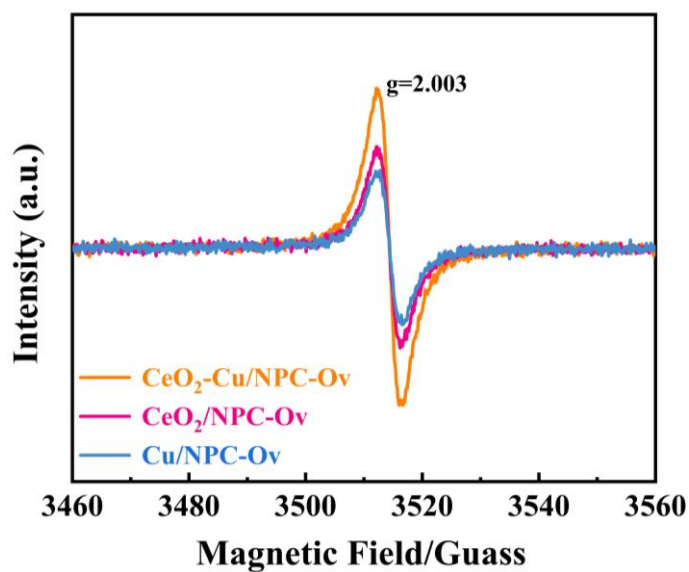


图 4-5 电催化剂 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的 EPR 光谱

Figure 4-5 EPR spectrum of electrocatalyst $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$

4.3.2 电催化二氧化碳还原性能

为了评估 CO_2RR 的催化剂选择性，通过气相色谱和核磁共振氢谱进行了分析。结果，气相色谱检测出了 CO 、 CH_4 和 C_2H_4 为主要产物，核磁共振氢谱检测出没有液体产物的生成（图 4-6）。

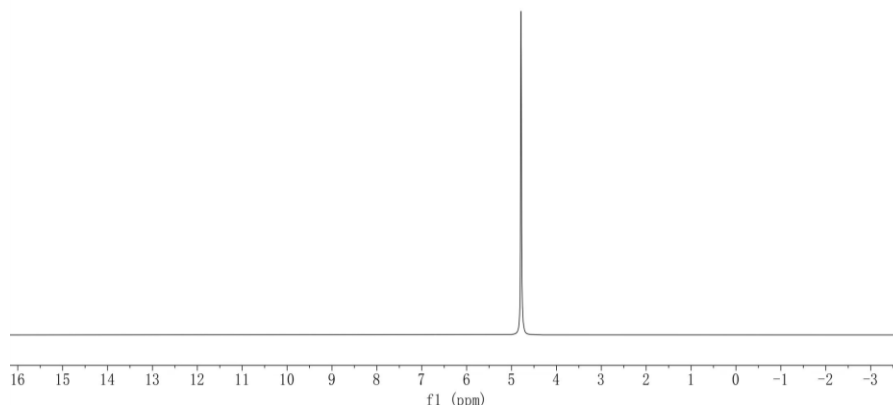


图 4-6 通过 ^1H 核磁共振光谱对 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 在 CO_2 还原过程中的液体产物进行表征
Figure 4-6 Characterization for the liquid product of $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ during CO_2 reduction process by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy

值得注意的是，在 1M KOH 电解液中 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 催化剂在 $-1.0\text{ V}_{\text{RHE}}$ 下，实现了最大 FE_{CH_4} （59.33 %）以及 FE_{CO} （21.33 %）和 $\text{FE}_{\text{C}_2\text{H}_4}$ （10.03 %）和极少量的 FE_{H_2} （9.31 %）（图 4-7 a）。 CO_2RR 电解表明， $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 对 C_1 产物的选择性明显优于 Ce-Cu-BTC@IMIP 在 $-0.8\text{--}1.2\text{ V}_{\text{RHE}}$ 的范围内（图 4-7 b）。此外， $\text{CeO}_2\text{/NPC-O}_v$ 和 Cu/NPC-O_v 催化剂也对 C_1 具有显著的选择性如图 4-7 c, d 所示。特别是，在 $-1.0\text{ V}_{\text{RHE}}$ 的电势下， $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 催化剂的 C_1/C_{2+} 比达到 ≈ 0.8 ，表明其性能明显优于其他受控催化剂。

此外，通过改变有机质 IMIP 的量来测试对催化剂电化学性能的影响，合成 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-1, -2}$ 催化剂，以阐明 IMIP 与电还原性能之间的相互作用（图 4-7 e, f）。还探索了铈、铜金属的摩尔比（ $n_{\text{Ce}}: n_{\text{Cu}}$ ）对 CO_2RR 高效催化剂的影响，并分别标记为 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-3}$ 和 -4 （图 4-7 g, h）。此外，通过改变在氮气氛围下退火时的温度来研究退火温度对样品 CO_2RR 性能的影响。结果如图 4-7 i, j 所示，它们较差的催化剂活性可能归因于 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的聚集纳米棒在长时间的退火后，纳米棒很容易堆叠，从而提供了不太容易接近的催化位点。

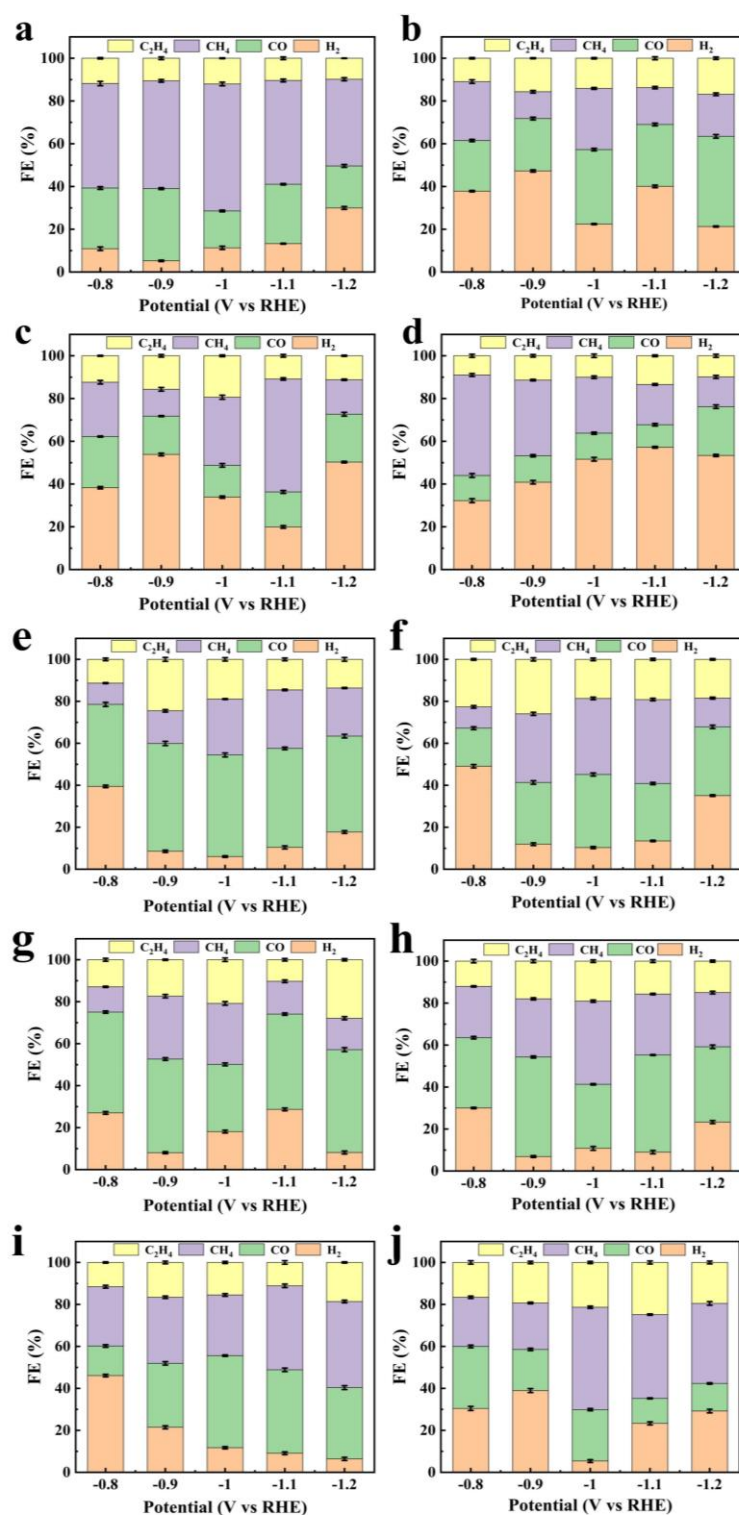


图 4-7 (a-d) 不同组分, (e, f) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-1, -2}$, (g, h) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-3, -4}$,
 (i, j) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-5, -6}$ 施加不同电位下的 CO_2RR 主要产物的法拉第效率直方图
 Figure 4-7 Faradaic efficiencies histogram of CO_2RR major products, (a-d) different components,
 (e, f) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-1, -2}$, (g, h) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-3, -4}$ and (i, j) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v\text{-5, -6}$
 at different applied potentials

$\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的电流密度在 $-1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下达到 34 mA cm^{-2} 的总电流密度, (图 4-8 a)。同时, 在与不同反应条件进行对比的过程中发现 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 催化剂在 $-1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下的电流密度要高于所有样品的电流密度, 也说明了以上条件对提高催化剂的整体电流密度起到了良好的中间桥接作用, 退火过程中使用氮气一方面将 Cu^{2+} 转化为 Cu^0 , 另一方面有利于 CeO_2 产生了空位基团, 从而提高催化剂整体的电导率和电子迁移速率 (图 4-8 b-d)。

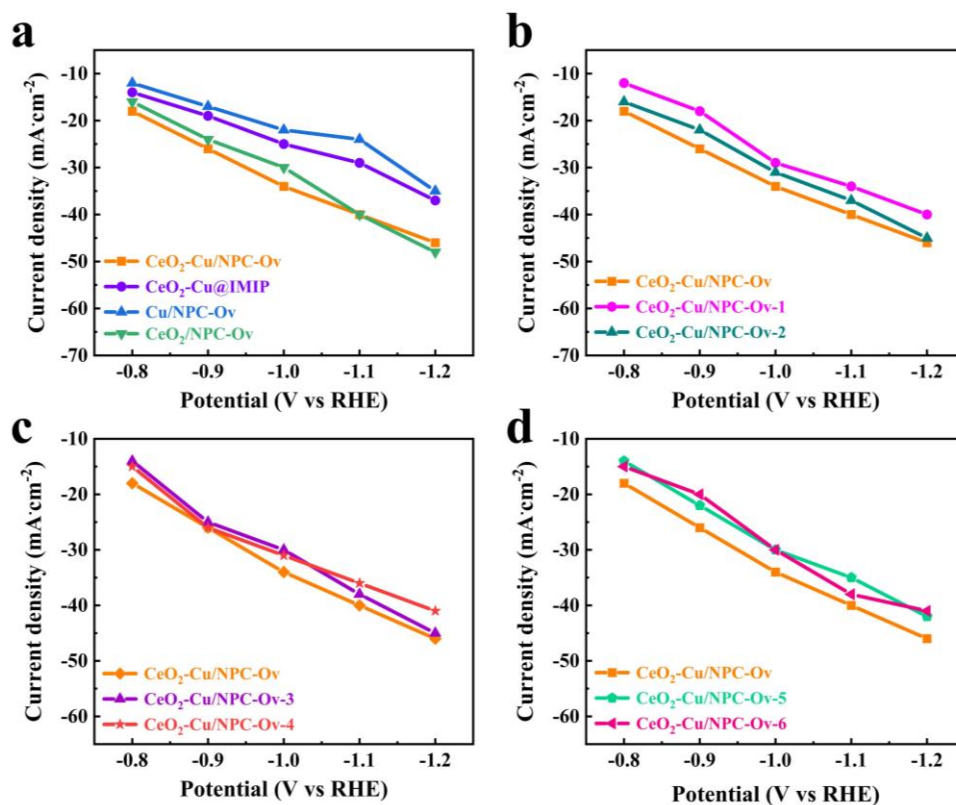


图 4-8 (a) 不同组分, (b) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -1、-2, (c) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -3、-4, (d)

$\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -5、-6 催化剂在不同施加电势下获得的总电流密度

Figure 4-8 overall current density obtained for catalysts at different applied potentials, (a) different components, (b) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -1, -2, (c) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -3, -4, (d) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -5, -6

为了研究不同催化剂在 CO_2RR 过程中的有效电化学活性表面积 (ECSA), 采用了不同扫描速率 (20、40、60、80、100、120、140 mV) 的 CV 来估算 C_{dl} (图 4-9 和 4-10)。 C_{dl} 值的比较表明, $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 比其他催化剂具有更好的活性比表面积 (11.17 mF cm^{-2})。

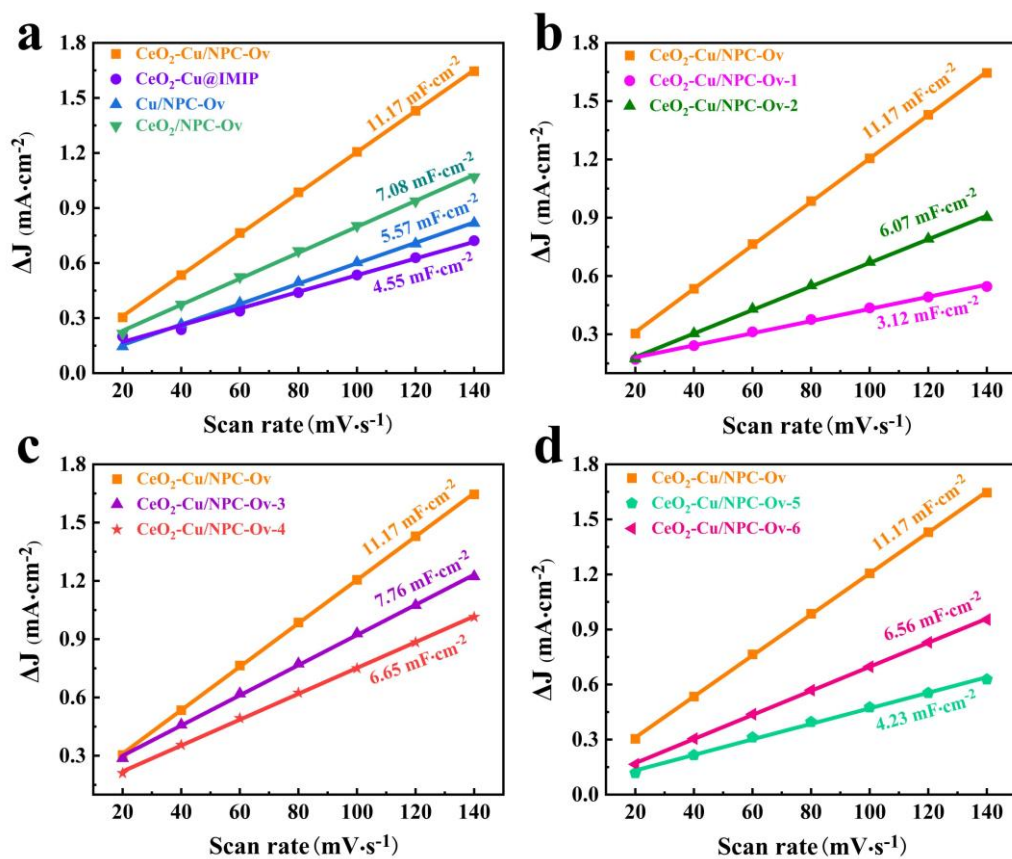


图 4-9 (a) 不同组分, (b) CeO₂-Cu/NPC-O_v-1、-2, (c) CeO₂-Cu/NPC-O_v-3、-4, (d) CeO₂-Cu/NPC-O_v-5、-6 在 0.91 V vs. RHE 的电势下的 ΔJ 与扫描速率的关系图

Figure 4-9 (a) Different components, (b) CeO₂-Cu/NPC-O_v-1, -2, (c) CeO₂-Cu/NPC-O_v-3, -4, (d) CeO₂-Cu/NPC-O_v-5, -6 at the potential of 0.91 V vs RHE ΔJ of against scan rates

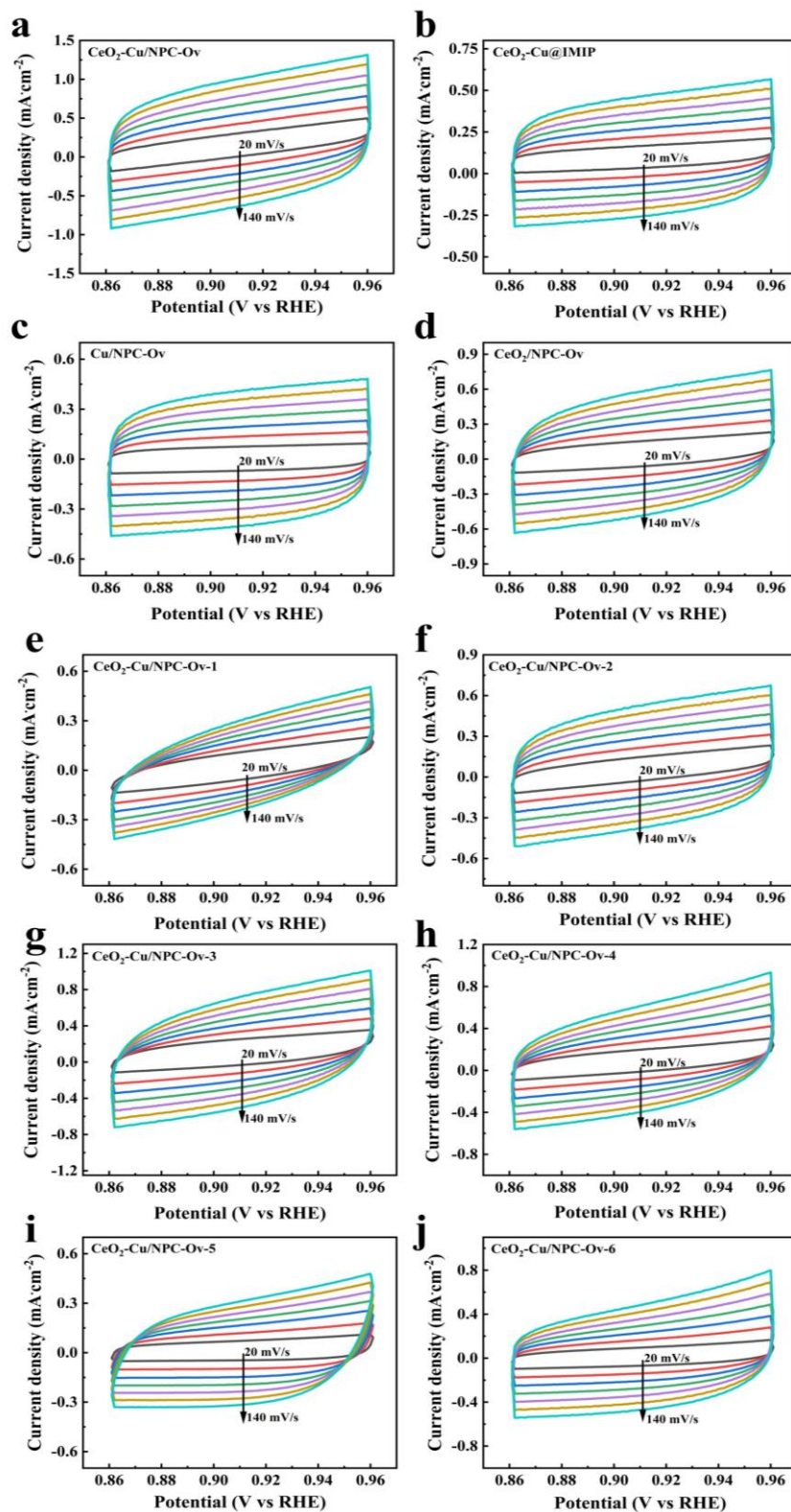


图 4-10 (a-d)不同组分, (e, f) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-Ov-1}$ 和-2, (g, h) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-Ov-3}$ 和-4 和
(i, j) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-Ov-5}$ 和-6 样品的电化学活性比表面积

Figure 4-10 Cdl of all samples (a-d) different components, (e, f) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-Ov-1}$ and -2,
(g, h) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-Ov-3}$ and -4 and (i, j) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-Ov-5}$ and -6

对样品进行了电化学阻抗谱分析,以研究 CO_2RR 过程中化学反应动力学(图 4-11)。奈奎斯特图表明, $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 具有良好的反应动力学 ($46.351\ \Omega$) 其电阻值低于 Cu/NPC-O_v ($1124.234\ \Omega$) 和 $\text{CeO}_2/\text{NPC-O}_v$ ($956.784\ \Omega$)。此外, Cu/NPC-O_v 具有较高的抗性,但铈元素成功进入体系后能够降低催化剂的抗性值。此外,不同有机质,摩尔比和退火温度等因素的影响会增加催化剂的电阻,降低了电荷转移效率。

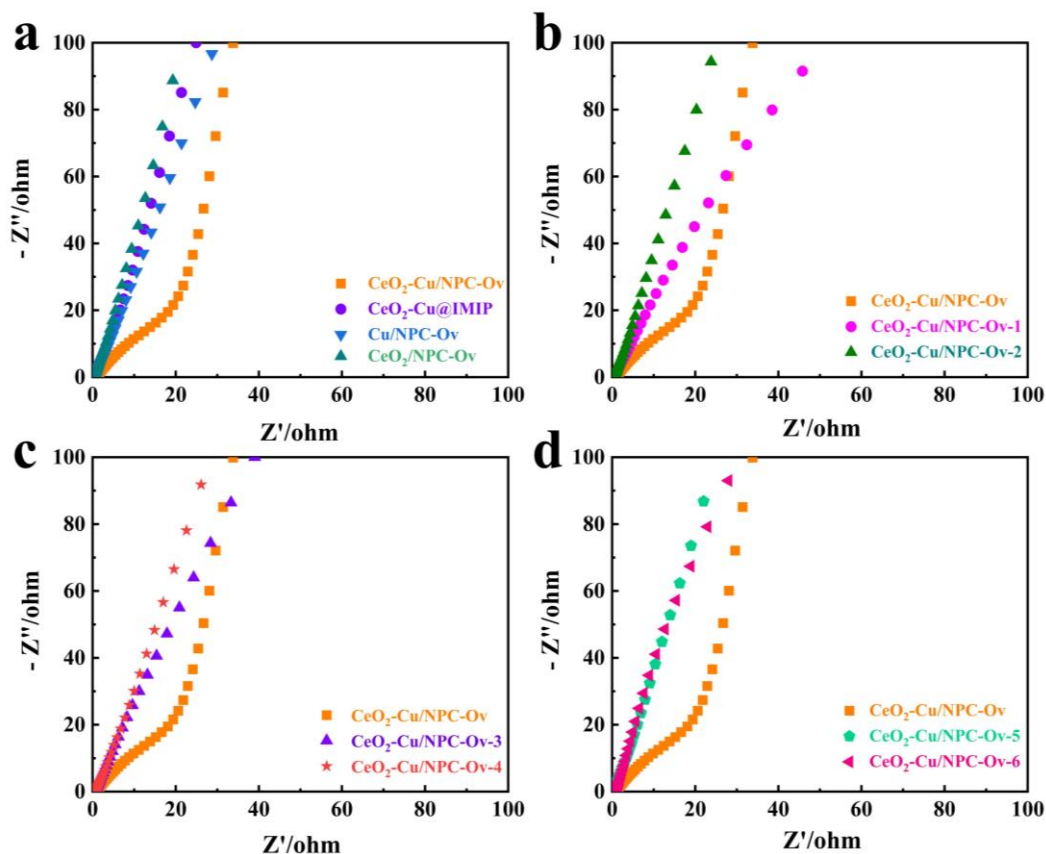


图 4-11 (a) 不同组分, (b) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -1、-2, (c) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -3、-4, (d) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -5、-6 的电化学阻抗谱图

Figure 4-11 Comparison of electrochemical impedance spectra, (a) different components, (b) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -1, -2, (c) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -3, -4, (d) $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ -5, -6

为了分析 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 的电化学稳定性,通过在 $-1.0\ \text{V}_{\text{RHE}}$ 下进行了计时安培法测试已评估催化剂的稳定性(图 4-12)。可以预期,该催化剂在 12 h 内表现出微小的电流衰减和良好的稳定性。相应地,注意到催化剂的 FE_{CH_4} 仍为 59.33 % 左右,没有明显下降。这在实际生产应用过程中发挥了重要作用。

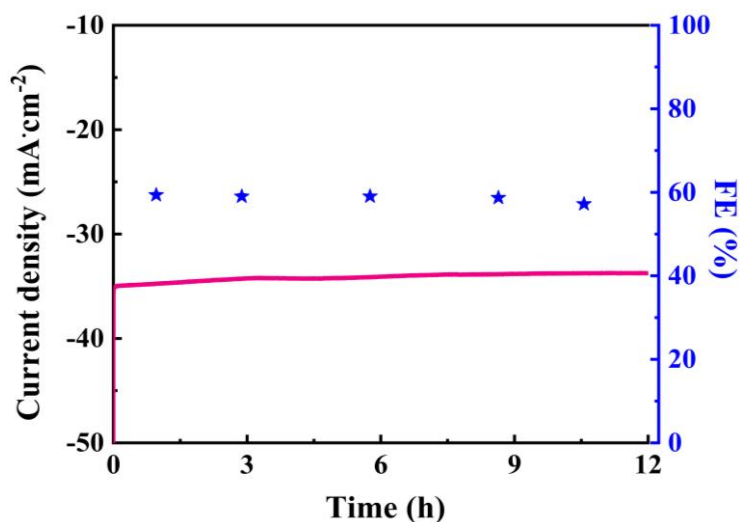


图 4-12 $-1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 电压下稳定性测试中的 FE_{CH_4}

Figure 4-12 FE_{CH_4} in stability test at -1.0 V vs RHE

4.3.3 结论

使用三步合成了 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 催化剂在 1M KOH 电解液中用于 CO_2RR 反应。利用了 CeO_2 金属中含有丰富的氧空位从而形成大量的活性位点以及能够调节催化剂表面电子云的密度，从而提高电荷传输速率，增加空位基团能够更好地捕捉二氧化碳分子进行反应。制备的催化剂具有良好的 CO_2RR 性能以提高 CH_4 的选择性。特别是，复合 $\text{CeO}_2\text{-Cu/NPC-O}_v$ 对组成 C_1 产物的 FE 高达 98.21%，尤其是 FE_{CO} (96.75%)，电流密度为 $34 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 并且在 12 h 内依然保持优异的电化学活性和稳定性，具有一定的应用和开发前景。 CeO_2 和 Cu 在退火的过程中发生了强相互作用进一步促进了体系中氧空位的生成，有利于结构中的电子传递和加快了二氧化碳分子向活性中间体的转变，使得 C-C 偶联反应更易发生，从而提高了 CO_2RR 中的化学动力学过程。为设计环保高效的缺陷过渡金属基催化剂用于 CO_2RR 提供了一个不错的策略。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本文利用高效、低廉的缺陷过渡金属基材料为原料，制备出了以泡沫镍为基底的掺有磷元素的铈钼双金属氧化物异质结纳米片阵列 $\text{P-MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}@\text{NF}$ 用于 OER、钯纳米负载在氮掺杂氧化亚铜合金纳米催化剂 $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 进行 CO_2RR 以及负载有机质材料的铜铈双金属催化剂 $\text{CeO}_2\text{-Cu}/\text{NPC-O}_v$ 用于 CO_2RR ，主要内容如下：

(1) 通过一种独特而简单的方法来制备掺有磷元素的铈钼双金属氧化物异质结纳米片阵列催化剂。利用 Mo 和 Ce 双金属之间的强相互作用有效地调节了催化剂的电子结构。同时，随着 P 元素的掺杂形成 M-P 键和 P-O 键，其体系中的 Ce 元素表现出结合能向更高场的迁移，导致 Ce 元素的电子云密度降低，增加氧空位的数量。结果表明，铈钼双金属的强相互作用降低了 OER 的电子跃迁能垒，在 1.0 M KOH 中其过电势为 $270 \text{ mV}@50 \text{ mA cm}^{-2}$ 和塔菲尔斜率为 $87.27 \text{ mV dec}^{-1}$ ，并表现出良好的稳定性，24 h 后不同电压下的过电位没有明显变化。这项作为为进一步研究双金属氧化物异质结催化剂和提高缺陷金属氧空位 OER 催化性能提供了一种可行的方法。

(2) 基于 Ce 基金属优异的 OER 性能，将缺陷效应引入 CO_2RR 中。通过在 Cu_2O 的表面负载一层有机质材料构成核壳结构，并在氮气的氛围下退火使得 Pd NPs 形成 Pd-Cu NPs 催化剂 ($\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$)。尤其 Cu_2O 在退火后表面电子云密度的改变能产生明显的氧空位，从而调节金属的结构性质。此外，合金可以在不额外添加其他杂原子和金属离子的情况下进行热解后使合金金属均匀分布和高度分散。从而开发了一种简单而通用的方法，用于合成 Pd NPs 负载在球体 $\text{Cu}_2\text{O}@\text{IMIP}$ 中形成分散良好的 Pd-Cu 合金， $\text{PdCu-Cu}_2\text{O}/\text{NPC-O}_v$ 催化剂在 $-0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ 下的 j_{CO} 为 $-58.73 \text{ mA cm}^{-2}$ 。生成的 C_1 化合物的产率为 98.21 %；特别是 CO 的法拉第转化效率达到 93.18 %，在 48 h 内仍保持优异的电化学稳定性。为制备含有碳材料结构的合金金属催化剂用于 CO_2RR 提供了启发性的策略和见解。

(3) 基于 Ce 基金属优异的缺位特性以及 Cu 基金属对于 CO₂RR 具有优异的选择性。通过制备缺位过渡双金属材料用于 CO₂RR。CeO₂-Cu/NPC-O_v 形成的 Cu-O、Ce-O 键已被证明是 CO₂RR-to-CH₄ 转化的有效位点。提高 Cu 的活性位点和增强了与 CO*中间体之间的吸附相互作用,从而提高了 CO₂RR 的性能。与此同时在前驱体材料的表面负载一层有机质 IMIP 材料有利于电催化过程当中 CO₂ 的吸附,并在退火后产生大量的氧空位,获得的 CeO₂-Cu/NPC-O_v 纳米棒阵列电极显示出较强的电化学 CO₂RR 活性。与可逆氢电极(RHE)相比, CeO₂-Cu/NPC-O_v 在 -1.0 V_{RHE} 下的 FE_{CH₄} 为 59.33 %, 并且具有优异的电循环稳定性。这项工作中为双金属 MOFs 催化剂的制备提供了新思路以及提高催化剂多碳产物的含量和抑制 HER 的发生提供了新策略。

5.2 展望

本论文在探索缺陷过渡金属基材料的制备及电化学性能研究上有所进展,但是在对材料的结构分析和反应机理的认识上还不深入,可以通过对测试后的样品进行多种手段表征和分析理论计算等一系列深入研究电催化的方法。

对于所制备的缺陷过渡金属基材料的缺陷电子转移过程分析不够深入,需要利于原位拉曼光谱,同步辐射等先进手段分析,再过电子和原子的基础上研究缺陷形成的原因。

参考文献

- [1] Yu T, Hou Y, Shi P, et al. Boosting the OER performance of nitrogen-doped Ni nanoclusters confined in an amorphous carbon matrix [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61 (4): 2360-2367.
- [2] Li F, Zhao X, Mahmood, J, et al. Macroporous inverse opal-like Mo_xC with incorporated Mo vacancies for significantly enhanced hydrogen evolution [J]. *ACS Nano* 2017, 11(7): 7527-7533.
- [3] Xu H, Shang H, Di J, et al. Geometric and electronic engineering of Mn-doped $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hexagonal nanorings for superior oxygen evolution reaction electrocatalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(22): 15433-15442.
- [4] Cao L M, Cao Q C, Zhang J, et al. Electrochemically controlled synthesis of ultrathin nickel hydroxide nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Inorganic Chemistry* 2021, 60 (5): 3365-3374.
- [5] Kim S J, Mahmood J, Kim C, et al. Defect-free encapsulation of Fe^0 in 2D fused organic networks as a durable oxygen reduction electrocatalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (5): 1737-1742.
- [6] Kibsgaard J, Chorkendorff I, Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts [J]. *Nature Energy*, 2019, 16: 430-433.
- [7] Li A, Ooka H, Bonnet N, et al. Stable potential windows for long-term electrocatalysis by manganese oxides under acidic conditions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58 (15): 5054-5058.
- [8] Zhang J Q, Zhao Y F, Guo X, et al. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 985-992.
- [9] Reier T, Nong H N, Teschner D, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments-reaction mechanisms and catalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (1): 1601275.
- [10] Lim A, Kim J, Lee H J, et al. Low-loading IrO_2 supported on Pt for catalysis of PEM water electrolysis and regenerative fuel cells [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2020, 272: 118955.

- [11] Lei C J, Zheng Q, Cheng F P, et al. High-performance metal-free nanosheets array electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acid [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (31): 2003000.
- [12] Sardar K, Petrucco E, Hiley C I, et al. Water-splitting electrocatalysis in acid conditions using ruthenate-iridate pyrochlores [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (41): 10960-10964.
- [13] Yu H R, Danilovic N, Wang Y, et al. Nano-size IrO_x catalyst of high activity and stability in PEM water electrolyzer with ultra-low iridium loading [J] *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2018, 239: 133-146.
- [14] Hao S Y, Wang Y H, Zheng G K, et al. Tuning electronic correlations of ultra-small IrO_2 nanoparticles with La and Pt for enhanced oxygen evolution performance and long-durable stability in acidic media [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2020, 266: 118643.
- [15] Wang Q L, Xu C Q, Liu W, et al. Coordination engineering of iridium nanocluster bifunctional electrocatalyst for highly efficient and pH-universal overall water splitting [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 4246.
- [16] Xu H, Wang C, He G, et al. Hierarchical hollow $\text{CoWO}_4\text{-Co(OH)}_2$ heterostructured nanoboxes enabling efficient water oxidation electrocatalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61 (35): 14224-14232.
- [17] Reier T, Nong H N, Teschner D, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments-reaction mechanisms and catalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (1): 1601275.
- [18] Kibsgaard J, Jaramillo T F, Molybdenum phosphosulfide: an active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 126 (52): 14433-14437.
- [19] Kibsgaard J, Chorkendorff I, Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts [J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 430-433.
- [20] Bera K, Karmakar A, Karthick K, et al. Enhancement of the OER kinetics of the less explored $\alpha\text{-MnO}_2$ via nickel doping approaches in alkaline medium [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60 (24): 19429-19439.

- [21] Wang C, Jin L, Shang H, et al. Advances in engineering RuO₂ electrocatalysts towards oxygen evolution reaction [J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32 (7): 2108-2116.
- [22] Rossmeisl J, Qu Z W, Zhu H, et al. Electrolysis of water on oxide surfaces [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 607 (1): 83-89.
- [23] Yu R, Wang C, Liu D, et al. Self-reconstruction of Fe-doped Co-metal-organic frameworks boosted electrocatalytic performance for oxygen evolution reaction [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62 (1): 609-617.
- [24] Zhao G, Rui K, Dou S X, et al. Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: a review [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28 (43): 1803291.
- [25] Shi Y, Zhang B. Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: synthesis and applications in hydrogen evolution reaction [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(6): 1529-1541.
- [26] Ling T, Zhang T, Ge B, et al. Well-dispersed nickel-and zinc-tailored electronic structure of a transition metal oxide for highly active alkaline hydrogen evolution reaction [J]. Advanced Materials, 2019, 31 (16): 1807771.
- [27] Shi Y, Li M, Yu Y, et al. Recent advances in nanostructured transition metal phosphides: synthesis and energy-related applications [J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13 (12): 4564-4582.
- [28] Feng Y, Guan Y, Zhang H, et al. Selectively anchoring Pt single atoms at hetero-interfaces of γ -Al₂O₃/NiS to promote the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 11783-11789.
- [29] Ma Y H, Leng D F, Zhang X M et al. Enhanced activities in alkaline hydrogen and oxygen evolution reactions on MoS₂ electrocatalysts by in-plane sulfur defects coupled with transition metal doping [J]. Small, 2022, 18 (39): 2203173.
- [30] Xu Y L, Wang R, Wang J Y, et al. Encapsulation of Fe-CoP with P, N-co-doped porous carbon matrix as a multifunctional catalyst for wide electrochemical applications [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 36-44.
- [31] Ramakrishnan S, Velusamy D B, Sengodan S, et al. Rational design of multifunctional electrocatalyst: An approach towards efficient overall water splitting and rechargeable flexible solid-state zinc–air battery [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2022, 300: 120752.

- [32] Xu H X, Cheng D J, Cao D P, et al. Extending the limits of Pt/C catalysts with passivation-gas-incorporated atomic layer deposition [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 624-630.
- [33] Li X N, Huang Y Q, Liu B. Catalyst: Single-atom catalysis: directing the way toward the nature of catalysis [J]. *Chem*, 2019, 5 (11,14): 2733-2735.
- [34] Maghirang A B, Huang Z Q, Villaos R A B, et al. Predicting two-dimensional topological phases in Janus materials by substitutional doping in transition metal dichalcogenide monolayers [J]. *npj 2D Materials and Applications*, 2019, 3: 35.
- [35] Lin L X, Sherrell P, Liu Y Q, et al. Engineered 2D transition metal dichalcogenides-a vision of viable hydrogen evolution reaction catalysis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10 (16): 1903870.
- [36] Zheng T, Lin Y C, Rafizadeh N, et al. Janus monolayers for ultrafast and directional charge transfer in transition metal dichalcogenide heterostructures [J]. *ACS Nano*, 2022, 16: 4197.
- [37] Ma X C, Yong X, Jian C C, et al. Transition metal-functionalized janus MoSSe monolayer: a magnetic and efficient single-atom photocatalyst for water splitting applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123 (30): 18347-18354.
- [38] Wu Q, Ma Y D, Wang H, et al. Trifunctional electrocatalysts with high efficiency for the oxygen reduction reaction, oxygen evolution reaction, and Na-O₂ battery in heteroatom-doped janus monolayer mosse [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (21): 24066-24073.
- [39] Guo J X, Wu S Y, Zhang G J, et al. Single noble metals (Pd, Pt and Ir) anchored janus MoSSe monolayers: efficient oxygen reduction/evolution reaction bifunctional electrocatalysts and harmful gas detectors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 616 (15): 177-188.
- [40] Guo J W, Zhao H B, Yang Z W. Hierarchical porous 3D Ni₃N-CoN/NC heterojunction nanosheets with nitrogen vacancies for high-performance flexible supercapacitor [J]. *Nano Energy*, 2023, 116: 108763
- [41] Ye T N, Park S W, Lu Y, et al. Vacancy-enabled N₂ activation for ammonia synthesis on an Ni-loaded catalyst [J]. *Nature*, 2020, 583: 391-395.
- [42] Lia M, Wu X D, Liu K, et al. Nitrogen vacancies enriched Ce-doped Ni₃N hierarchical nanosheets triggering highly-efficient urea oxidation reaction in urea-assisted energy-saving electrolysis [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 506-515.

- [43] Wang L, Zhu Y, Wen Y, et al. Regulating the local charge distribution of Ni active sites for the urea oxidation reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (19): 10577-10582.
- [44] Goswami C, Hazarika K K, Bharali P. Transition metal oxide nanocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Mater Science Energy Technology*, 2018, 1: 117-128.
- [45] Beall C E, Fabbri C E, Schmidt T J. Perovskite oxidebased electrodes for the oxygen reduction and evolution reactions: the underlying mechanism [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11 (5): 3094-3114
- [46] Vazhayil A, Vazhayal L, Thomas J, et al. Thomas, A comprehensive review on the recent developments in transition metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 6: 100184.
- [47] Song F, Bai L, Moysiadou A, et al. Transition metal oxides as electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline solutions: an application-inspired renaissance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (25): 7748-7759.
- [48] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N, et al. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal–air batteries [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3: 546-550.
- [49] Wang H, Zhang K H L, Hofmann J P, et al. The electronic structure of transition metal oxides for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 35 (9): 19465-19488.
- [50] Yang W T, Wang X, Song S Y, et al. Syntheses and applications of noble-metal-free CeO₂-based mixed-oxide nanocatalysts [J]. *Chem* 2019, 5: 1743-1774.
- [51] Zhou P Y, Hai G T, Zhao G C, et al. CeO₂ as an “electron pump” to boost the performance of Co₄N in electrocatalytic hydrogen evolution, oxygen evolution and biomass oxidation valorization [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, 325: 122364.
- [52] Liu Y, Ma C, Zhang Q H, et al. 2D electron gas and oxygen vacancy induced high oxygen evolution performances for advanced Co₃O₄/CeO₂ nanohybrids [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (21): 1900062.
- [53] Liu Y X, Hou Y, Cai M Y, et al. Porous yolk@shell-heterostructured Co₃O₄@CeO₂/Co₃O₄ nanospheres as catalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2024, 7 (17): 21221-21230.
- [54] Rode A, Carleton T, Delgado M, et al. Estimating a social cost of carbon for global energy consumption [J]. *Nature* 2021, 598: 308-314.

- [55] Overa S, Ko B H, Zhao Y, et al. Electrochemical approaches for CO₂ conversion to chemicals: a journey toward practical applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55 (5): 638-648.
- [56] Zhang W, Jin Z, Chen Z. Rational-Designed principles for electrochemical and photoelectrochemical upgrading of CO₂ to value-added chemicals [J]. *Advanced Science*, 2022, 9: 2105204.
- [57] Kamkeng A D N, Wang M, Hu J, et al. Transformation technologies for CO₂ utilisation: current status, challenges and future prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409 (1): 128138.
- [58] Birdja Y Y, Pérez-Gallent E, Figueiredo M C, et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels [J]. *Nature Energy* 2019, 4: 732-745.
- [59] Jin S, Hao Z, Zhang K, et al. 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.
- [60] Liu Y, Tian D, Biswas A N, et al. Transition metal nitrides as promising catalyst supports for tuning CO/H₂ syngas production from electrochemical CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (28): 11345-11348.
- [61] Monteiro M C O, Philips M F, Schouten K J P, et al. Efficiency and selectivity of CO₂ reduction to CO on gold gas diffusion electrodes in acidic media [J]. *Nature Communications*, 2021, 12, 4943.
- [62] Gao Z, Wei K, Wu T, et al. A heteroleptic gold hydride nanocluster for efficient and selective electrocatalytic reduction of CO₂ to CO [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144 (12): 5258-5262.
- [63] Seung J S, Hansol C, Stefan R, et al. A unifying mechanism for cation effect modulating C₁ and C₂ productions from CO₂ electroreduction [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5482.
- [64] O'Brien C P, Miao R K, Shayesteh Z A, et al. CO₂ Electrolyzers [J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124 (7): 3648-3693.
- [65] Peng C, Yang S, Luo G, et al. Ampere-level CO₂-to-formate electrosynthesis using highly exposed bismuth (110) facets modified with sulfur-anchored sodium cations [J]. *Chem*. 2023, 9 (10): 2830-2840.
- [66] Ahmad E, Zhu P, Chen F Y, et al. Electrochemical CO₂ reduction to formic acid with high carbon efficiency [J]. *ACS Energy Letters*, 2025, 10 (1): 450-458.

- [67] Wang Y, Chen Z, Han P, et al. Single-atomic Cu with multiple oxygen vacancies on ceria for electrocatalytic CO₂ reduction to CH₄ [J]. ACS Catalysis, 2018, 8 (8): 7113-7119.
- [68] Yi J D, Xie R, Xie Z L, et al. Highly selective CO₂ electroreduction to CH₄ by in situ generated Cu₂O single-type sites on a conductive MOF: stabilizing key intermediates with hydrogen bonding [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59 (52): 23641-23648.
- [69] Li M, Zhang F, Kuang M, et al. Atomic Cu sites engineering enables efficient CO₂ electroreduction to methane with high CH₄/C₂H₄ ratio [J]. Nano-Micro Letters, 2023, 15: 238.
- [70] Zhao P, Jiang H, Shen H, et al. Construction of low-coordination Cu–C₂ single-atoms electrocatalyst facilitating the efficient electrochemical CO₂ reduction to methane [J]. Angewandte Chemie International Edition 2023, 62 (49): e202314121.
- [71] Varandili, S B, Huang J, Oveisi E, et al. Synthesis of Cu/CeO_{2-x} Nanocrystalline Heterodimers with Interfacial Active Sites to Promote CO₂ Electroreduction [J]. ACS Catalysis 2019, 9 (6): 5035-5046.
- [72] Buss J A, VanderVelde D G, Agapie T. Lewis acid enhancement of proton induced CO₂ cleavage: bond weakening and ligand residence time effects [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140 (32): 10121-10125.
- [73] Wang F, Tian J, Li M, et al. A photoactivated Cu–CeO₂ catalyst with Cu-[O]-Ce active species designed through MOF crystal engineering [J]. Angewandte Chemie International Edition 2020, 59 (21): 8203–8209.
- [74] Lan H, Shen B H, Gao S Y, et al. Bismuth-induced oxygen vacancies on CuO/Cu₂O nanospheres for selective and active electrochemical CO₂ reduction to C₂H₄ [J]. Surfaces and Interfaces, 2025, 60 (1): 106074.
- [75] Wang M, Chen H, Wang M. Tuning C₁/C₂ selectivity of CO₂ electrochemical reduction over in-situ evolved CuO/SnO₂ heterostructure [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 135 (40): 202306456.
- [76] Li M, Wang J J, Li P. Mesoporous palladium–copper bimetallic electrodes for selective electrocatalytic reduction of aqueous CO₂ to CO [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4: 4776-4782.
- [77] Zhen Y, Dun F G, Yao S Y. Highly selective palladium-copper bimetallic electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO₂ to CO [J]. Nano Energy, 2016, 27: 35-43.

- [78] Chang F F, Zhang Z M, Zhang Y. Synergistic modulation of valence state and oxygen vacancy induced by surface reconstruction of the CeO₂/CuO catalyst toward enhanced electrochemical CO₂ reduction [J]. Carbon Energy, 2024, 6 (12) e588.
- [79] Wang S C, Ji X, Hou R. Fabrication of Cu–CeO₂ catalyst with abundant interfacial Cu⁺–O–Ce³⁺–O_v (oxygen vacancy) sites for boosting CO₂ electroreduction to methane [J]. ACS Materials Letters, 2024, 6 (10): 4728-4737.
- [80] Tang Y F, Zhang T, Mi H-C. Enhanced interface with strong charge delocalization toward ultralow overpotential CO₂ electroreduction [J]. Small Science, 2024, 4 (1) 2300169.
- [81] Fu J L, De Z R, Mei L X. Manipulating AuCeO₂ interfacial structure toward ultrahigh mass activity and selectivity for CO₂ reduction [J]. ChemSusChem, 2020, 13 (24): 1-9.
- [82] Yuan T W, Li Z J, Zhang W S, et al. Highly sensitive ethanol gas sensor based on ultrathin nanosheets assembled Bi₂WO₆ with composite phase [J]. Science Bulletin, 2019, 64 (9): 595-602.
- [83] Xu H, Wang C, He G, et al. Hierarchical hollow Co(OH)₂ heterostructured nanoboxes enabling efficient water oxidation electrocatalysis [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 61 (45): 14214-14222.
- [84] Yu F, Zhou H Q, Huang Y F, et al. High-performance bifunctional porous non-noble metal phosphide catalyst for overall water splitting [J], Nature Communications, 2018, 9: 2551.
- [85] Kim S J, Mahmood J, Kim C, et al. Defect-free encapsulation of FeO in 2D fused organic networks as a durable oxygen reduction electrocatalyst [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140 (5): 1737-1742.
- [86] Bera K, Karmakar A, Karthick K, et al. Enhancement of the OER kinetics of the less explored alpha-MnO₂ via nickel doping approaches in alkaline medium [J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60 (24): 19429-19439.
- [87] Kibsgaard J, Chorkendorff I, Considerations for the scaling-up of water splitting catalysts [J]. Nature Energy, 2019, 4: 430-433.
- [88] Qin Y, Yu T T, Deng S H, et al. RuO₂ electronic structure and lattice strain dual engineering for enhanced acidic oxygen evolution reaction performance [J]. Nature Communications, 2022, 13: 3784.
- [89] Liu D, Wang C, Zhou Z, et al. Ultra-low Ru doped MOF-derived hollow nanorods for efficient oxygen evolution reaction [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2022, 9 (15): 6158-6166.

- [90] Zheng F, Dai H B, Geng J, et al. Hexagonal-phase cobalt monophosphosulfide for highly efficient overall water splitting [J]. ACS Nano, 2017, 11 (11): 11031-11040.
- [91] Wang F Y, Yang M F, Zhang Y H, et al. Constructing M-TiO₂/A-WO_x hybrid electron transport layer to boost interfacial charge transfer for efficient perovskite solar cells [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402 (15): 126303.
- [92] Zhang Y, Wan Y, Guang L, et al. A general strategy for constructing transition metal oxide/CeO₂ heterostructure with oxygen vacancies toward hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction [J]. Journal of Power Sources, 2021, 512 (15): 230514.
- [93] Zhang C, Xu W, Li S, et al. Core-shell heterojunction engineering of Ni_{0.85}Se-O/CN electrocatalyst for efficient OER [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454 (15): 140291.
- [94] Gen H, Zhao H X, Ru C, et al. Defect engineering of cobalt-based materials for electrocatalytic water splitting [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (12): 15954-15969.
- [95] Zhang B, Hou J, Wu Y, et al. Tailoring active sites in mesoporous defect-rich NC/Vo -WON heterostructure array for superior electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9 (11): 1803693.
- [96] Zhang B W, Qi Z Y, Wu Z S, et al. Defect-rich 2D material networks for advanced oxygen evolution catalysts [J]. ACS Energy Letters, 2019, 4 (1): 328-336.
- [97] Duan J J, Chen S, César A O-L, et al. Phosphorus Vacancies that boost electrocatalytic hydrogen evolution by two orders of magnitude [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59 (21): 8181-8186.
- [98] Yu R, Wang C, Liu D, et al. Self-reconstruction of Fe-doped Co-metal-organic frameworks boosted electrocatalytic performance for oxygen evolution reaction [J]. Inorganic Chemistry, 2023, 62 (1): 609.
- [99] Wang C, Jin L, Shang H, et al. Advances in engineering RuO₂ electrocatalysts towards oxygen evolution reaction [J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32 (7): 2108-2116.
- [100] Xu H, Yuan J, He G, et al. Current and future trends for spinel-type electrocatalysts in electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 475 (15): 214869.

- [101] Xiao W, Liu D M, Wang R, et al. Ce-modified flowerlike NiFe-MOF nanostructure based on ion competitive coordination for enhancing the oxygen evolution reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62 (7): 3238-3247.
- [102] Zhang H Y, Wu L L, Feng R H, et al. Oxygen vacancies unfold the catalytic potential of NiFe-Layered double hydroxides by promoting their electronic transport for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis* 2023, 13 (9): 6000-6012.
- [103] Jing H, Li W Q, Xu P, et al. Tuning electron correlations of RuO₂ by Co-doping of Mo and Ce for boosting electrocatalytic water oxidation in acidic media [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2021, 298: 120528.
- [104] Asad M, Lu G H, Wang X, et al. Investigating the stability and role of defects in vertically aligned WS₂/ MoS₂ heterojunctions on OER activity using first-principles study [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 551 (15): 232208.
- [105] Chen X Y, Zhang P K, Kuo D H, et al. Material design for converting an oxidative-type BiVO₄ catalyst into a reductive Bi-V(S, O)_{4-x} sulfur-oxide catalyst for nitrogen photoreduction to ammonia [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11: 19091-19106.
- [106] Chen X Y, Wu Q H, Kuo D H, et al. Initiating highly efficient (Bi, Ce)₂(O, S)_{3-x} oxysulfide catalysts with rich oxygen vacancies for hydrogen evolution via adjusting valence band configuration [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11: 4126-4141.
- [107] Wu Q H, Chen L Y, Kuo D H, et al. Sulfur substitution and defect engineering in an unfavored MnMoO₄ catalyst for efficient hydrogen evolution under visible light [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15 (18): 22142-22156.
- [108] Chen X Y, Huang T, Kuo D H, et al. Material design with the concept of solid solution-type defect engineering in realizing the conversion of an electrocatalyst of NiS₂ into a photocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2021, 298: 120542.
- [109] Chen X Y, Sun H Z, Kuo D H, et al. Spherical nanoflower-like bimetallic (Mo, Ni) (S, O)_{3-x} sulfur-oxide catalysts for efficient hydrogen evolution under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2021, 287: 119992.
- [110] Wei J, Cao R H, Zhao G H, et al. Three-dimensional ordered macroporous design of heterogeneous nickel-iron phosphide as a bifunctional electrocatalyst for enhanced overall water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 607 (1): 154905.

- [111] Jiang H L, Yu Y J, Duan X Q, et al. Heterostructured MoO₃ anchored defect-rich NiFe-LDH/NF as a robust self-supporting electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Small*, 2023, 10: 2307797.
- [112] Xu L M, Zhou W Q, Chao S X, et al. Advanced oxygen-vacancy Ce-doped MoO₃ ultrathin nanoflakes anode materials used as asymmetric supercapacitors with ultrahigh energy density [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12 (16): 2200101.
- [113] Yue Q, Sun J, Chen S, et al. Hierarchical mesoporous MXene-NiCoP electrocatalyst for water-splitting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12 (16): 18570-18577.
- [114] Xu H, Shi Z X, Tong Y X, Porous microrod arrays constructed by carbon-confined NiCo@NiCoO₂ Core@Shell nanoparticles as efficient electrocatalysts for oxygen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (21): 1705442.
- [115] Zhao J W, Li S, Guan Z X, et al. Boosting lattice oxygen oxidation of perovskite to efficiently catalyze oxygen evolution reaction by FeOOH decoration [J]. *Research*, 2020, 15 (10): 6961578.
- [116] Yu Q, Luo Y, Mahmood A, et al. Engineering two-dimensional materials and their heterostructures as high-performance electrocatalysts [J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, 2: 373-394.
- [117] Lin J, Wang P, Wang H, et al. Defect-rich heterogeneous MoS₂/NiS₂ nanosheets electrocatalysts for efficient overall water splitting [J]. *Advanced Science*, 2019, 6 (14): 1900246.
- [118] Wei J, Zhou M, Long A, et al. Heterostructured electrocatalysts for hydrogen evolution reaction under alkaline conditions [J]. *Nano-Micro Letters*, 2018, 10 (7): 100751.
- [119] Chen J L, Liao Y, Wan X, et al. A high-performance MoO₃@MoS₂ porous nanorods for adsorption and photodegradation of dye [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 291: 121652.
- [120] Lu W Q, Ye S, Dou M L, et al. Self-supported Ni₃S₂@MoS₂ core/shell nanorod arrays via decoration with CoS as a highly active and efficient electrocatalyst for hydrogen evolution and oxygen evolution reactions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (18): 8794-8804.
- [121] Dharmarajan N P, Vidyasagar D, Yang J H, et al. Bio-inspired supramolecular self-assembled carbon nitride nanostructures for photocatalytic water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36 (2): 230895.
- [122] Ashley R, Head R, Tsyshevsky L, et al. Adsorption of dimethyl methylphosphonate on MoO₃: the role of oxygen vacancies [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120 (51): 29077-29088.

- [123] Sun X, Zhang Y, Xiao Y, et al. Surface reconstruction of Co_4N coupled with CeO_2 toward enhanced alkaline oxygen evolution reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61 (35): 14140-14147.
- [124] Ji D, Liu C, Yao Y, et al. Cerium substitution in LaCoO_3 perovskite oxide as bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions [J]. *Nanoscale*, 2021, 13 (22): 9952-9959.
- [125] Yu J, Du X, Liu H, et al. Mini review on active sites in Ce-based electrocatalysts for alkaline water splitting [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35 (23): 19000-19011.
- [126] Xu H, Wang B, Shan C, et al. Ce-doped NiFe -layered double hydroxide ultrathin nanosheets/nanocarbon hierarchical nanocomposite as an efficient oxygen evolution catalyst [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (7): 6336-6345.
- [127] Zhang Y C, Liu Y K, Zhang L, et al. DFT study on water oxidation on nitrogen-doped ceria oxide [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 18 (15): 0169-4332.
- [128] Cho J W, Jang I J, Hyun S P, et al. Computational and experimental design of active and durable Ir-based nanoalloy for electrochemical oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2018, 235: 177-185.
- [129] Shen F C, Sun S N, Xin Z F, et al. Hierarchically phosphorus doped bimetallic nitrides arrays with unique interfaces for efficient water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2019, 243: 470-480.
- [130] Wen Y, Li C X, Wang J, et al. Hierarchically self-supporting phosphorus-doped CoMoO_4 nanoflowers arrays toward efficient hydrogen evolution reaction [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5 (6): 6814-6822.
- [131] Li C, Jang H S, Liu S G, et al. 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 (23): 2200029.
- [132] Feng H, Guo D X, Chai D F, et al. Interface engineering combined with nitrogen and phosphorus Co-doped synergistic optimization strategies for designing hollow/porous N, P- $\text{CoWO}_4@/\text{Co}_3\text{O}_4$ heterojunction nanocubes for superior-performance supercapacitor and oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 109224.

- [133] Tan F, Zhou Y T, Zhang H, et al. Improving the hydrogen evolution reaction activity of molybdenum-based heterojunction nanocluster capsules via electronic modulation by erbium-nitrogen-phosphorus ternary doping [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454 (1): 140079.
- [134] George J F, Wu X Y, Liu W, et al. Mechanistic insights into the role of zinc oxide, zirconia and ceria supports in Cu-based catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480 (15): 147732.
- [135] Hu L, Zhong P, Sang X Y, et al. Integrating dual active sites on heterogeneous bimetallic selenide to facilitate hydrogen evolution and ethanol oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 637: 157912.
- [136] Zhang J, Li C, Guan W X, et al. Promotional effect of Co and Ni on MoO₃ catalysts for hydrogenolysis of dibenzofuran to biphenyl under atmospheric hydrogen pressure [J]. *Journal of Catalysis*, 383: 311-321.
- [137] Yu H T, Andreas S, Mei S L, et al. Electrochemical realization of 3D interconnected MoS₃/PPy nanowire frameworks as sulfur-equivalent cathode materials for Li-S batteries [J]. *Energy & Environmental Materials*, 2023, 10 (6): 12539.
- [138] Liu M, Min K A, Han B, et al. Interfacing or doping? role of Ce in highly promoted water oxidation of NiFe-layered double hydroxide [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11 (33): 2101281.
- [139] Liu Y L, Luo X H, Zhou C L, et al. A modulated electronic state strategy designed to integrate active HER and OER components as hybrid heterostructures for efficient overall water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2020, 260: 118197.
- [140] Liu J, Liu Y, Mu X, et al. Boosting activity and stability of electrodeposited amorphous Ce-doped NiFe-based catalyst for electrochemical water oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32 (35): 2204086.
- [141] Zhang P K, Wang H Y, Lai Y J, et al. Synergistic Co/S co-doped CeO₂ sulfur-oxide catalyst for efficient catalytic reduction of toxic organics and heavy metal pollutants under dark conditions [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 58: 104820.
- [142] Zhang P K, Lai Y J, Dai X H, et al. Hydrazine-driven cation valence regulation and defect engineering in CeVO₄ for highly efficient reduction of organic dyes and heavy metal pollutants in the dark [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12 (1): 111831.

- [143] Wu Q H, Abdeta A B, Kuo D H, et al. Molybdenum sulfur-oxide/cobalt oxysulfide Z-scheme heterojunction catalyst for efficient photocatalytic hydrogen production and pollutant reduction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10: 5328.
- [144] Wang Z K, Wang C, Lin Y, et al. MnO_x film-coated NiFe-LDH nanosheets on Ni foam as selective oxygen evolution electrocatalysts for alkaline seawater oxidation [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61 (38): 15256-15265.
- [145] Du Y J, Park S K. Design of a belt like single phase solid-solution Cu-Zn selenide with superior potassium-ion storage properties via a facile cation exchange process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461 (15): 142057.
- [146] Xing Y M, Wang C H, Li D S, et al. Solution plasma processing single-atom Au_1 on CeO_2 nanosheet for low-temperature photo-enhanced mars-van krevelen CO oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32 (48): 2207694.
- [147] Xu J, Wang Y, Wang K, et al. Single-atom Rh on high-index CeO_2 facet for highly enhanced catalytic CO oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62 (28): 02877-02885.
- [148] Li P, Wu Q H, Ji Q, et al. Sulfur-doped $\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ bimetallic sulfur-oxide catalyst for highly efficient reduction of toxic organic and hexavalent chromium under dark [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11 (5): 110700.
- [149] Chen L Y, Su Z J, Wu Q H, et al. Co/S co-doped Mn_3O_4 -based sulfur-oxide nano-flakes catalyst for highly efficient catalytic reduction of organics and hexavalent chromium pollutants [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 55: 104168.
- [150] Wang X, Yang Y, Diao L, et al. CeO_x -decorated NiFe-layered double hydroxide for efficient alkaline hydrogen evolution by oxygen vacancy engineering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (41): 35145-35153.
- [151] Xie Z H, Huang W, Garg S, et al. CO_2 fixation into carbon nanofibres using electrochemical–thermochemical tandem catalysis [J]. *Nature Catalysis*, 2024, 7: 98-109.
- [152] Ren S X, Lees E W, Hunt C, et al. Catalyst aggregation matters for immobilized molecular CO_2RR electrocatalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145 (8): 4414-4420.
- [153] Si L X, Li H, Zhang Y, et al. Shape-dependence in seeded-growth of Pd-Cu solid solution from Pd nanostructure towards methanol oxidation electrocatalyst [J]. *Nano Research*, 2023, 16: 9116-9124.

- [154] Wagner A, Sahm C D, Reisner E. Towards molecular understanding of local chemical environment effects in electro- and photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3: 775-786.
- [155] Jin S, Hao Z, Zhang K, et al. 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.
- [156] Ifraemov R, Mukhopadhyay S. Photo-assisted electrochemical CO₂ reduction to CH₄ using a Co-porphyrin-based metal-organic framework [J]. *Solar RRL*, 2023, 7: 2201068.
- [157] Gao Y, Li S Z, Gong L, et al. Unprecedented POSS-linked 3D covalent organic frameworks with scu or sqc topology regulated by porphyrin center for photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2024, 63 (26): 1208-1213.
- [158] Lee C W, Yang K D, Nam D H, et al. Defining a materials database for the design of copper binary alloy catalysts for electrochemical CO₂ conversion [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (42): 1704717.
- [159] Peterson A A, Nørskov J K. Activity descriptors for CO₂ electroreduction to methane on transition-metal catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3 (2): 251-258.
- [160] Hanselman S, Koper M T M, Calle-Vallejo F. Computational Comparison of Late Transition Metal (100) Surfaces for the Electrocatalytic Reduction of CO to C₂ Species [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3 (5): 1062-1067.
- [161] Zhi X, Vasileff A, Zheng Y, et al. Role of oxygen-bound reaction intermediates in selective electrochemical CO₂ reduction [J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14: 3912-3930.
- [162] Schouten K J P, Kwon Y, van der Ham C J M, et al. A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes [J]. *Chemical Science*, 2011, 2: 1902-1909.
- [163] Gao Y G, Wu Q, Liang X Z, et al. Huang Cu₂O nanoparticles with both 100 and 111 facets for enhancing the selectivity and activity of CO₂ electroreduction to ethylene [J]. *Advanced Science*, 2020, 7 (6): 1902820.
- [164] Möller T, Scholten F, Thanh T N, et al. Electrocatalytic CO₂ reduction on CuO_x nanocubes: tracking the evolution of chemical state, geometric structure, and catalytic selectivity using operando spectroscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (41): 18130-18139.

- [165] Arán-Ais R M, Scholten F, Kunze S, et al. The role of in situ generated morphological motifs and Cu(I) species in C_{2+} product selectivity during CO_2 pulsed electroreduction [J]. *Nature Energy*, 2020, 5: 317-325.
- [166] Lei Q, Zhu H, Song K P, et al. Investigating the origin of enhanced C_{2+} selectivity in oxide-/hydroxide-derived copper electrodes during CO_2 Electroreduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (9): 4213-4222.
- [167] Zhang W, Huang C Q, Xiao Q, et al. Atypical oxygen-bearing copper boosts ethylene selectivity toward electrocatalytic CO_2 reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (26): 11417-11427.
- [168] Herzog A, Bergmann A, Jeon H S, et al. Operando investigation of Ag-decorated Cu_2O nanocube catalysts with enhanced CO_2 electroreduction toward liquid products [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60 (13): 7426-7435.
- [169] Li P W, Liu L, Qin D J, et al. Cu_2O concave hexapod microcrystals: selective facet etching and highly improved photocatalytic performance [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 2876-2884.
- [170] Liu L C, Corma A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118 (10): 4981-5079.
- [171] Gunji T, Ochiai H, Ohira T, et al. Preparation of various Pd-based alloys for electro-catalytic CO_2 reduction reaction-selectivity depending on secondary elements [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32 (16): 6855-6863.
- [172] Yang S L, Y N, Cao C Y, A general route to coat poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol) on various substrates and the derived N, P, S-doped hollow carbon shells for catalysis [J]. *Nanoscale*, 2017, 9: 13538-13545.
- [173] Gong Y Q, Zhong H, Liu W H. General synthetic route toward highly dispersed ultrafine Pd-Au alloy nanoparticles enabled by imidazolium-based organic polymers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10 (1): 776-786.
- [174] Xin B W, Hao J C. Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces [J]. *Chemical Society Review*, 2014, 43: 7171-7187.
- [175] Xin B, Jia C, Li X, Supported ionic liquids: efficient and reusable green media in organic catalytic chemistry [J]. *Current Organic Chemical*, 2016, 20: 616-628.

- [176] Zhang L, Wu H B, Lou X W. Metal–organic-frameworks-derived general formation of hollow structures with high complexity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 10664-10672.
- [177] Chun J, Kang S, Park N, et al. Metal–organic framework@microporous organic network: hydrophobic adsorbents with a crystalline inner porosity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136: 6786-6789.
- [178]. Zou F, Chen Y M, Liu K, et al. Metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/graphene composites for lithium and sodium storage [J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 377-386.
- [179] Shao J, Wan Z, Liu H, et al. Metal organic frameworks-derived Co_3O_4 hollow dodecahedrons with controllable interiors as outstanding anodes for Li storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 12194-12200.
- [180] Sengupta D, Melix P, Bose S, et al. Air-stable Cu(I) metal-organic framework for hydrogen storage [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145: 20492-20502.
- [181] Li Y, Wang H. H, Yang X. X, et al. Designing and engineering atomically dispersed metal catalysts for CO_2 to CO conversion: from single to dual metal sites [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63 (12): e202317884.
- [182] Gong Y, Zhong H, Liu W, et al. General synthetic route toward highly dispersed ultrafine Pd-Au alloy nanoparticles enabled by imidazolium-based organic polymers [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10 (1): 776-786.
- [183] Du X, Luo S, Du H, et al. Monodisperse and self-assembled Pt-Cu nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the methanol oxidation reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 1579-1585.
- [184] Pan H, Cheng Z, Xiao Z, et al. The fusion of imidazolium-based ionic polymer and carbon nanotubes: one type of new heteroatom-doped carbon precursors for high-performance lithium–sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27 (44): 1703936.
- [185] Zhong H, Wang Y X, Cui C Y. Facile fabrication of Cu-based alloy nanoparticles encapsulated within hollow octahedral N-doped porous carbon for selective oxidation of hydrocarbons [J]. *Chemical Science*, 2018, 9: 8703-8710.
- [186] Zhang P, Gong Y, Li H, et al. Solvent-free aerobic oxidation of hydrocarbons and alcohols with Pd@N-doped carbon from glucose [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1593.

- [187] Li L, Li L, Cui C, et al. Heteroatom-doped carbon spheres from hierarchical hollow covalent organic framework precursors for metal-free catalysis [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10 (24): 4921-4926.
- [188] Kim C, Dionigi F, Beermann V. Alloy nanocatalysts for the electrochemical oxygen reduction (ORR) and the direct electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO₂RR) [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (31): 1805617.
- [189] Chen P, Shui H, Wang J, Shen F C. Oxygen vacancy-engineered P-doped MoO₃/Ce₂Mo₄O₁₅ bimetallic heterojunction nanosheet array for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 500: 144747.
- [190] Łapiński M, Piekara-Sady L, Kozioł R. Two kinds of oxygen vacancies in lithium titanate doped with copper as detected by EPR [J]. *Solid State Sciences*, 2020, 8 (106): 106337.
- [191] You H, Fu C, Wang M, et al. Pd/CNT with controllable Pd particle size and hydrophilicity for improved direct synthesis efficiency of H₂O₂ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 12093-12102.
- [192] Abdellah A M, Ismail F, Siig O W, et al. Impact of palladium/palladium hydride conversion on electrochemical CO₂ reduction via in-situ transmission electron microscopy and diffraction [J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 938.
- [193] Liu Y M, Tian D, Biswas A N, et al. Transition metal nitrides as novel catalyst supports for tuning CO/H₂ syngas production from electrochemical CO₂ reduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59 (28): 11345-11348.
- [194] Xie Y, Ou P, Wang X, et al. High carbon utilization in CO₂ reduction to multi-carbon products in acidic media [J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 564-570.
- [195] Zhu P, Wang H. High-purity and high-concentration liquid fuels through CO₂ electroreduction [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4: 943-951.
- [196] Lees E W, Mowbray B A, Parlane F G, et al. Gas diffusion electrodes and membranes for CO₂ reduction electrolyzers [J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7 (1): 55-64.
- [197] Pan F, Yang Y. Designing CO₂ reduction electrode materials by morphology and interface engineering [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13 (8): 2275-2309.
- [198] Vijay S, Ju W, Brückner S, et al. Unified mechanistic understanding of CO₂ reduction to CO on transition metal and single atom catalysts [J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4: 1024-1031.

- [199] Ren X, Liu F, Wu H, et al. Reconstructed bismuth oxide through in situ carbonation by carbonate-containing electrolyte for highly active electrocatalytic CO₂ reduction to formate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 63 (9): e202316640.
- [200] Chang K, Zhang H, Chen J G, et al. Constant electrode potential quantum mechanical study of CO₂ electrochemical reduction catalyzed by n-doped graphene [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9 (9): 8197-8207.
- [201] Nitopi S, Bertheussen E, Scott S B, et al. Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte [J]. *Chemical Review*, 2019, 119: 7610.
- [202] Ross M B, De L, Li Y, et al. Sargent, Designing materials for electrochemical carbon dioxide recycling [J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 648.
- [203] Wan Q, Zhang J, Zhang B, et al. Boron-doped CuO nanobundles for electroreduction of carbon dioxide to ethylene [J]. *Green Chemical*, 2020, 22: 2750.
- [204] De G, Burdyny T, Loiudice A, et al. Facet-dependent selectivity of Cu catalysts in electrochemical CO₂ reduction at commercially viable current densities [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10 (9): 4854.
- [205] Feng X, Jiang K, Fan S, et al. Grain-boundary-dependent CO₂ electroreduction activity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 4606.
- [206] Deng W, Flytzani-Stephanopoulos M. On the issue of the deactivation of Au-ceria and Pt-ceria water-gas shift catalysts in practical fuel-cell applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45 (14), 2285.
- [207] Zhu H, Chen Y, Wang Z, et al. Catalytic oxidation of CO over mesoporous copper-doped ceria catalysts via a facile CTAB-assisted synthesis [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 14888.
- [208] Elias J S, Stoerzinger K A, Hong W T, et al. In situ spectroscopy and mechanistic insights into CO oxidation on transition-metal-substituted ceria nanoparticles [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7 (10): 6843.
- [209] Ye Y, Xie Y, Shi Y, et al. A microporous metal-organic framework with unique aromatic pore surfaces for high performance C₂H₆/C₂H₄ separation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62 (21): e202302564.

- [210] Zhou J, Han Z, Wang X, et al. Discovery of quantitative electronic structure-OER activity relationship in metal-organic framework electrocatalysts using an integrated theoretical-experimental approach [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (33): 2102066.
- [211] Lv Y, Ke S W, Gu Y, et al. Highly efficient electrochemical Nitrate reduction to ammonia in strong acid conditions with Fe₂M-trinuclear-cluster metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62 (27): e202305246.
- [212] He Y, Ma Z, Yan F, et al. Regulation of the d-band center of metal-organic frameworks for energy-saving hydrogen generation coupled with selective glycerol oxidation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121 (17): e2320777121.
- [213] Zou F, Chen Y M, Liu K, et al. metal organic frameworks derived hierarchical hollow NiO/Ni/graphene composites for lithium and sodium storage [J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 377-386.
- [214] Yang J, Zhang F, Lu H, et al. Hollow Zn/Co ZIF particles derived from Core-Shell ZIF-67@ZIF-8 as selective catalyst for the semi-hydrogenation of acetylene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127 (37): 11039-11043.
- [215] Wang L L, Wang J M, Wu R X. Pillar-layered porous metal-organic frameworks with Co₂N₂O₈ clusters and tetragonal ligands for CO₂ conversion [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63 (1): 294-303.
- [216] Hong S W, Ghulam A, Jang K. Tuning the C₁/C₂ selectivity of electrochemical CO₂ reduction on Cu-CeO₂ nanorods by oxidation state control [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35 (8): 2208996.
- [217] Wang Y, Chen Z, Han P, et al. Single-atomic Cu with multiple oxygen vacancies on ceria for electrocatalytic CO₂ reduction to CH₄ [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8 (8): 7113.
- [218] Chen A, Yu X, Zhou Y, et al. Structure of the catalytically active copper-ceria interfacial perimeter [J]. *Nature Catalysis* 2019, 2: 334.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] **Peng Chen**, Hui Shui, Jie Wang, Feng-Cui Shen*. Oxygen vacancy-engineered P-doped $\text{MoO}_3/\text{Ce}_2\text{Mo}_4\text{O}_{15}$ bimetallic heterojunction nanosheet array for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 2024, 500: 144747.
- [2] **Peng Chen**, Yi-Rong Wang, Hui Shui, Li-Ping Tang, Su-Hao Wu, Feng-Cui Shen*, and Ya-Qian Lan*. Coupling [Bmim] PF_6 and Pd NPs modulated MOF-based Material for Synergetic Regulating Electrocatalytic CO_2 Reduction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(48): 22903–22911.
- [3] Jie Wang, **Peng Chen**, Sheng-Nan Ruan, Rong-Mei Liu and Feng-Cui Shen*. Construction and optimization of multi-interface nanotube structured phosphorus-doped bimetallic oxide arrays as efficient electrocatalysts for water splitting [J]. *CrystEngComm*, 2024, 26: 2692-2703.
- [4] Jie Wang, Meng Shi, Li-Ping Tang, Sheng-Nan Ruan, Ying-Ying Chao, **Peng Chen**, Feng-Cui Shen*. Customizing Ionic Liquids Functionalized MOFs Composites with Hydrophobic Interface for Electrochemical CO_2 Reduction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(40): 53775-53784.
- [5] 一种氮磷掺杂钴钼氧化物/泡沫钴纳米阵列电极材料及其制备方法和应用。专利号:202311625980.X 沈凤翠, **陈鹏**, 王杰, 刘荣梅(实审)。

致 谢

当我插入完最后一篇参考文献，键入正文最后一个字符，原以为会如释重负的我面对眼前的“致谢”二字，却沉默良久。万千的思绪瞬间将我包裹，因为我知道，即将写下的这段文字，它不仅记录我这硕士三年的经历，更是我即将逝去青春的誓词。

一朝沐春雨，一生念师恩。感谢我的导师沈凤翠教授，在我人生道路的关键节点，承蒙不弃，拜读门下，实在是莫大幸运。是您带领我踏上了科研学习的道路，无数日夜的推心置腹也让我明白了科研的真正意义。学生愚笨，凡才浅识，您从不责备总是回以关心，给予我勇往直前的勇气。感谢您三年来对我的指导与关爱，让我至今回想起都倍感温暖。

父母之爱子，则为之计深远。父母的爱是我面对生活最大的底气。感谢父母这么多年不求回报地付出与给予，始终选择无条件地支持与宽容。在我得意时敲响不能骄傲自大的警钟，失意时及时给予我慰藉与鼓励，让我站在他们的肩膀上看到了更广阔的世界。

平生感知己，方寸岂悠悠。感谢课题组以及实验室的每一位小伙伴（温言，王杰，陈文慧，董慧茹，孙飒，石梦，章梦琪，周慧，孟辛辛，李硕仁，等）对我的帮助；感谢我的死党许瑞挚友对我学业上的扶持，正是因为追随他的步伐从而更加坚定了我读博的决心，人生至友如此，足以；当然最重要的是感谢我的女友潮莹莹女士对我不离不弃的陪伴，让我们一起度过了充实又美好的硕士科研生涯，使得枯燥的生活变得丰富多彩。感谢每一位参与过我实验的同学和朋友。

以梦为马，不负韶华。最后感谢求学路上每个阶段的自己。一路走来，我想对自己说一句辛苦了。我从来不曾优秀，但从来不曾放弃。虽然这一页致谢，是那么轻，又是那么重，翻过这一页，我即将开启新的篇章，踏入新的旅程。追风赶月莫停留，平芜尽处是春山。生命是张悬而不决的网，往事暗沉不可追，你我来日之路光明灿烂！

所念诸多，言有不尽，泪然，青春绝笔。

陈鹏

2025 年 3 月 15 日