



引用格式:刘卫涛,张桂伟,平丹,等.聚苯胺基 ZnFe-N-C 的制备及其电还原 CO<sub>2</sub> 催化性能研究[J].轻工学报,2020,35(1):55-62.

中图分类号:O645 文献标识码:A

DOI:10.12187/2020.01.007

文章编号:2096-1553(2020)01-0055-08

# 聚苯胺基 ZnFe-N-C 的制备及其电还原 CO<sub>2</sub> 催化性能研究

Study on preparation of polyaniline-based ZnFe-N-C and its catalytic performance for electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>

刘卫涛,张桂伟,平丹,刘孟可,张金鸽,韩敬莉,樊凯奇,吴诗德

LIU Weitao, ZHANG Guiwei, PING Dan, LIU Mengke, ZHANG Jinge, HAN Jingli, FAN Kaiqi, WU Shide

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

## 关键词:

原位聚合;聚苯胺;电催化剂;CO<sub>2</sub> 还原

## Key words:

in-situ polymerization; polyaniline; electrocatalyst; CO<sub>2</sub> reduction

**摘要:**以苯胺为单体、过硫酸铵为引发剂、ZnCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 为金属源,采用一步原位化学聚合法制备 ZnFe-PANI 催化剂前驱体,再经高温热解-酸化-二次热解合成 ZnFe-N-C 催化剂,利用 XRD, SEM, Raman 等方法对催化剂的形貌、结构进行表征,并采用电还原 CO<sub>2</sub> 反应考察其催化性能.结果表明:金属掺杂对 N-C 材料的形貌和结构影响不大,但可使其结构稳定性增强、缺陷位数目和活性位数目增多、电化学活性面积增大,有利于反应性能的提高;当前驱体中  $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$  时,所得样品 ZnFe-N-C-3-1 的催化性能最好,在 0.5 V 的过电压下,电还原 CO<sub>2</sub> 产物 CO 法拉第效率高达 55%.

收稿日期:2019-12-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21808213);郑州轻工业大学校内科研基金项目(13306000028);郑州轻工业大学博士基金项目(2018BSJJ024,2018BSJJ025)

作者简介:刘卫涛(1989—),男,河南省周口市人,郑州轻工业大学助教,硕士,主要研究方向为新型催化材料、传热强化与节能.

通信作者:吴诗德(1979—),男,河南省杞县人,郑州轻工业大学副教授,主要研究方向为功能材料.

**Abstract:** Using aniline as monomer, ammonium persulfate as initiator,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{FeCl}_3$  as metal sources,  $\text{ZnFe-PANI}$  catalyst precursor was prepared by one-step in-situ chemical polymerization method, and then  $\text{ZnFe-N-C}$  catalyst was synthesized by high temperature pyrolysis-acidification-secondary pyrolysis. The morphology and structure of the catalyst were characterized by XRD, SEM, Raman and other methods, and its catalytic performance was investigated by the electroreduction reaction of  $\text{CO}_2$ . The results showed that metal doping had little effect on the morphology and structure of N-C materials, but enhanced its structural stability, increased the number of defect sites and active sites, and the area of electrochemical activity, which was conducive to the improvement of reaction performance; When the molar ratio of Zn and Fe was 3 : 1 in the precursor, the obtained sample  $\text{ZnFe-N-C-3-1}$  had the best catalytic performance. At an overvoltage of 0.5 V, the Faraday efficiency of the  $\text{CO}_2$  product by electroreduction was as high as 55%.

## 0 引言

空气中  $\text{CO}_2$  含量的急剧增长严重影响了自然界的碳循环平衡,对全球气候和生态环境提出了严峻的挑战;但  $\text{CO}_2$  作为一种潜在碳源,具有无毒、廉价易得、可再生等优点.将过量的  $\text{CO}_2$  转化生成高附加值的化学品对人类的可持续发展具有重要意义<sup>[1]</sup>.近年来,利用太阳能、风能等清洁能源产生的电能,对  $\text{CO}_2$  进行电催化还原 ( $\text{CO}_2\text{RR}$ ) 生成具有附加值的小分子化合物,已引起业界广泛关注.这种方法可以同时实现温室气体的减少和燃料等相关化工产品的可持续生产,具有反应条件温和、反应过程可控、工艺简单、有效利用可再生能源等优势<sup>[2]</sup>.为了获得更高的能量转化效率,促进规模化应用,电还原反应必须在低过电位下快速、选择性地发生,因此,高活性、高选择性和高稳定性电催化剂的开发是  $\text{CO}_2\text{RR}$  研究的关键.

A. S. Varela 等<sup>[3-5]</sup> 研究发现,过渡金属-氮共掺杂碳 (M-N-C) 催化剂,是电还原  $\text{CO}_2$  生成 CO 的有效催化剂,其反应性能与金属颗粒尺寸密切相关.其中,过渡金属原子与氮原子以配位形式 ( $\text{M-N}_x$ ) 存在.目前,已报道的 M-N-C 催化剂的制备,主要采用将金属、氮源(如氨气、乙腈、三聚氰胺、尿素等)、碳源(如碳黑、碳纳米管、石墨烯等)3种前驱体混合物高温热解的方法<sup>[3,6-7]</sup>,但其所得产物中,金属负载量较

低且活性位  $\text{M-N}_x$  常被包埋在碳骨架中,催化剂活性位均匀性较差,易导致  $\text{CO}_2\text{RR}$  电流密度较低、过电位较高且稳定性较弱.与其他材料相比,聚苯胺 (PANI) 具有高共轭结构、含氮丰富 ( $n(\text{N}) : n(\text{C}) = 0.17$ )、价格低廉等优点,是制备 N-C 材料的有效前驱体,有利于氮掺杂位在碳材料表面的均匀分布和反应活性位密度的增加,进而形成更有序且更稳定的碳基活性层<sup>[8]</sup>.通过在 PANI 制备过程中加入少量过渡金属,有望制得催化性能良好的  $\text{CO}_2\text{RR}$  催化剂 M-N-C.

基于此,本文拟以苯胺 (Ani) 为单体,过硫酸铵 (APS) 为引发剂,  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$  为金属源,采用一步原位化学聚合法制备  $\text{ZnFe-PANI}$  催化剂前驱体,再经高温热解-酸化-二次热解合成  $\text{ZnFe-N-C}$  催化剂,并对其催化性能进行研究,以期为其他金属 M, N 共掺杂碳催化剂的制备提供一条切实可行的途径,并为新型高效  $\text{CO}_2\text{RR}$  电催化剂的合理设计和可控制备提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , Ani, APS 和  $\text{KHCO}_3$ , 均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司产;质量分数为 5% 的 Nafion 溶液,美国 Sigma-aldrich 公司产;高纯 Ar,  $\text{N}_2$  和

CO<sub>2</sub>, 纯度均为 99.999%, 河南源正科技发展有限公司产。

主要仪器: CP114 型电子天平, 奥豪斯仪器有限公司产; KQ-300DE 型数控超声清洗机, 昆山市超声仪器有限公司产; DFY-5L 型低温恒温反应浴、78-1 磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司产; OTF-1200X 型高温管式炉, 合肥科晶技术有限公司产; H 型电解池, 武汉高仕睿联科技有限公司产; CHI660D 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司产; D/Max-2500 型 X-射线衍射仪, 日本理学株式会社产; JSM-6490LV 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社产; LabRam HR 型显微拉曼光谱仪, 法国 H. J. Y 公司产; Chemisorb 2720 型多功能吸附-脱附仪, 美国麦克仪器公司产; A91PLUS 型气相色谱仪, 常州磐诺仪器有限公司产; Bruker DPX 400 型核磁共振仪, 美国布鲁克公司产。

## 1.2 催化剂的制备

称取 2.044 5 g ZnCl<sub>2</sub> 和 1.351 4 g FeCl<sub>3</sub> 加入到 200 mL 1 mol/L 的 HCl 溶液中, 搅拌均匀后, 再加入 2 mL 的 Ani, 形成溶液 A; 称取 20 mL 1 mol/L 的 APS, 记为溶液 B。将溶液 B 倒入溶液 A 中, 于 0 °C 条件下搅拌反应 24 h, 经离心、洗涤、干燥后得到催化剂前驱体 ZnFe-PANI。将 ZnFe-PANI 置于高温管式炉中, 于 N<sub>2</sub> 氛围条件下 800 °C 煅烧 2 h 后取出, 置于 80 °C 水浴锅中, 用 50 mL 2 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸化 5 h 后, 再在 N<sub>2</sub> 氛围条件下 800 °C 煅烧 2 h, 制得所需催化剂, 记为 ZnFe-N-C-3-1, 其中,  $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$ 。在该碳化过程中金属被还原, 还原后与 N 配位形成 M-N<sub>x</sub> 催化活性位。

保持反应条件和金属总物质的量 20 mmol 不变, 调控  $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 1 : 1$  和  $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 1 : 3$ , 制得的催化剂分别记为 ZnFe-N-C-1-1 和 ZnFe-N-C-1-3。此外, 该制备过程中不

加金属盐、只加 ZnCl<sub>2</sub> 或 FeCl<sub>3</sub> 得到的前驱体分别记为 PANI, Zn-PANI 和 Fe-PANI, 其制备的催化剂分别记为 N-C, Zn-N-C 和 Fe-N-C。

## 1.3 样品的表征

采用 X-射线衍射仪对样品的物相组成和晶体结构进行分析: Cu K $\alpha$  ( $\gamma = 0.154 \text{ nm}$ ) 射线源, 工作电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10° ~ 80°, 扫描速度 10°/min。

采用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌: 加速电压 0.5 ~ 30 kV, 30 kV 下分辨率小于 3.0 nm。

采用显微拉曼光谱仪表征样品的石墨化程度, 设定 Ar 离子激光器的激发波长为 532 nm。

采用多功能吸附-脱附仪进行 CO-TPD 实验: 将一定量的催化剂样品置于多功能吸附-脱附仪中, 于 150 °C, 25 mL/min He 气氛中吹扫 2 h, 降温至室温后切换成 25 mL/min 的 CO 并吸附 1 h, 待吸附饱和后, 切换为 25 mL/min 的 He 吹扫样品表面 1 h, 以除去物理吸附态 CO; 以 10 °C/min 升温至 800 °C 进行程序升温脱附实验, 采用 TCD 检测器收集实验过程的信号。

## 1.4 电化学性能测试

CO<sub>2</sub>RR 性能测试装置为 H 型电解池, 采用三电极体系和电化学工作站对所得催化剂样品进行电化学性能测试。其中, 将涂覆有催化剂的玻璃碳电极作为工作电极 (WE), Ag/AgCl 电极作为参比电极 (RE), Pt 片作为对电极 (CE), 以 0.5 mol/L 的 KHCO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 7.3) 为电解液, 电解反应过程中产生的气相产物 (包括 H<sub>2</sub>, CO 和 CH<sub>4</sub>) 用气相色谱仪进行检测: 常温常压条件下, 先向电解池中通入 30 min 的 CO<sub>2</sub> 使之达到饱和, 同时排除电解液中的空气, 然后施加工作电压, 每 10 min 进一次样, 考察不同工作电压下气体产物的组成和含量。不同工作电压下的液相产物 (包括 HCOOH, CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) 用核磁共振仪 (NMR) 进行检测:

取 500 μL 电解后溶液, 100 μL D<sub>2</sub>O 和 200 μL DMSO 置于核磁管内, 混合均匀后进行核磁 H 谱的测试.

**1.4.1 工作电极的制备** 称取 5 mg 催化剂样品, 将其分散在 500 μL 无水乙醇和 25 μL 质量分数为 5% 的 Nafion 混合溶液中, 超声振荡 30 min, 得到均匀的催化剂分散液; 使用移液枪准确量取 20 μL 分散液, 分 4 次逐渐滴加到玻碳电极表面, 自然晾干后备用.

**1.4.2 电化学性能曲线的测定** 采用循环伏安法(CV)对电极进行初始活化并进行双电层电容测试, 扫描速率为 50 mV/s. 以 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s 等扫描速率, 对催化剂连续进行测试, 得到不同扫描速率下的 CV 曲线, 进而计算得到双电层电容(Cdl)值, 该值与催化剂的电化学活性面积(ECSA)成正比.

采用线性扫描伏安法(LSV)记录工作电极上电流随电压的变化情况, 其中, 测试电压为 -1.4 ~ 0 V, 扫描速率为 5 mV/s. 该施加电压转化为相对可逆氢电极(RHE)电压的公式为

$$E(\text{V vs. RHE}) =$$

$$E(\text{V vs. Ag/AgCl}) + 0.197 + 0.0591 \times \text{pH}$$

CO<sub>2</sub>RR 产物 CO 法拉第效率的计算公式如下:

$$FE_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}] \times 10^{-6} \times V_{\text{CO}_2} \times 10^{-6} \times 96485.3 \times n \times 101300}{8.314 \times 298.15 \times 60 \times i} \times 100\%$$

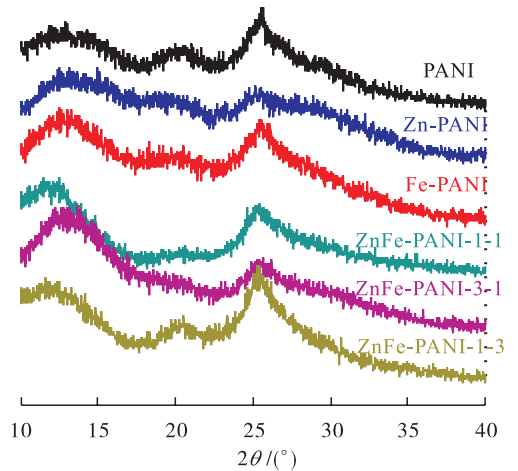
其中,  $V_{\text{CO}_2}$  为气体流速, 取值 30 mL · min<sup>-1</sup>; 转移电子数  $n = 2$ ;  $[\text{CO}]$  为还原气体中产物 CO 的体积分数/%;  $i$  为该电压下的电流值/A.

## 2 结果与讨论

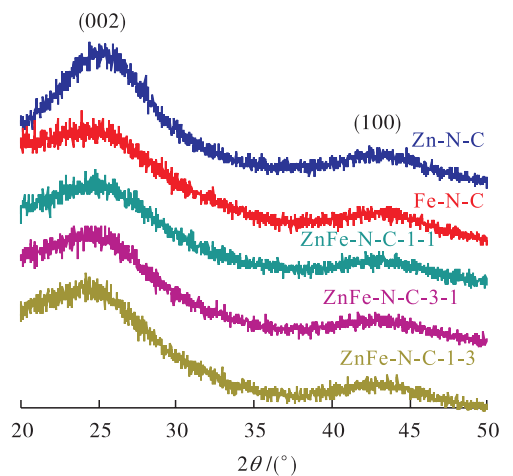
### 2.1 催化剂晶体结构表征分析

采用 X-射线衍射仪对催化剂样品的物相组成和晶体结构进行分析, 结果如图 1 所示. 从

图 1a) 可以看出, 所有催化剂前驱体 M-PANI 均表现出 PANI 的特征峰<sup>[9]</sup>, 说明金属掺杂对 PANI 的晶体结构没有明显影响. 从图 1b) 可以看出, 所制备的催化剂样品 M-N-C 均在  $2\theta$  为 26° 和 43° 处出现明显的衍射峰, 分别对应于 C(002) 和 C(100) 晶面的特征峰<sup>[10]</sup>. 此外, 图中并未出现金属或金属衍生物的特征峰, 说明酸洗过程已经除去了样品中对析氢副反应有利的金属基纳米颗粒, 而以配位形式存在的 M—N<sub>x</sub>—C 活性位结构则保留在催化剂碳层中, 构成所需的催化剂结构.



a) 催化剂前驱体M-PANI的XRD图



b) 催化剂样品M-N-C的XRD图

图 1 催化剂前驱体 M-PANI 及其对应的催化剂样品 M-N-C 的 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of catalyst precursors M-PANI and its corresponding catalysts M-N-C

## 2.2 催化剂表面形貌和结构分析

采用扫描电子显微镜对催化剂样品的表面形貌进行表征,结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,纯的 PANI 为相互交联的纳米棒状结构,与文献[11]描述一致;高温煅烧后得到的 N-C 样品仍部分保留纳米棒状形貌,但发生严重聚集;金属掺杂后,所得样品 ZnFe-PANI-3-1 仍然呈现出纳米棒状结构,但是变得更细更长.这说明金属掺杂对 PANI 形貌和结构没有明显影响,其煅烧后得到的催化剂 ZnFe-N-C-3-1 样品表现出均匀的纳米棒状交联的网状结构.相较于 N-C 样品,金属掺杂后得到的 ZnFe-N-C-3-1 催化剂表现出更好的结构稳定性,有利于比表面积的增加和活性位暴露程度的增加.

## 2.3 催化剂石墨化程度表征分析

采用显微拉曼光谱仪对催化剂样品 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 的石墨化程度进行表征,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,两个样品在 1345 cm<sup>-1</sup> 和 1565 cm<sup>-1</sup> 左右均出现振动峰,分别对应于碳材料的 D 峰和 G 峰,其中 D 峰由

C—C 键的无序振动引起,G 峰由 C—C 键的对称振动引起<sup>[12]</sup>.通常,D 峰和 G 峰的强度比  $I_D/I_G$  可用于表征碳材料结构的缺陷程度. $I_D/I_G$  值越大,材料中的缺陷位数目越多<sup>[13]</sup>.计算结果显示:ZnFe-N-C-3-1 样品的  $I_D/I_G$  值为 1.02,纯 N-C 样品的  $I_D/I_G$  值为 1.00.由此可知,相较于纯 N-C,ZnFe-N-C-3-1 样品具有更多的缺陷位数目,这有利于活性位密度的增大,进而有利于催化反应性能的提高.

## 2.4 催化剂表面活性位数目表征分析

采用 CO-TPD 对催化剂样品纯 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 表面的活性位数目及其对 CO 的吸附强度进行表征,结果如图 4 所示.通常,脱附峰面积越大,说明催化剂上活性位数目越多;脱附峰温度越低,说明对 CO 的吸附能力越弱,越有利于 CO 的生成<sup>[14-15]</sup>.从图 4 可以看出,相较于纯 N-C,ZnFe-N-C-3-1 样品具有更低的脱附峰温度和更大的脱附峰面积,因此更有利于产物 CO 的生成,进而有利于反应性能的提高.

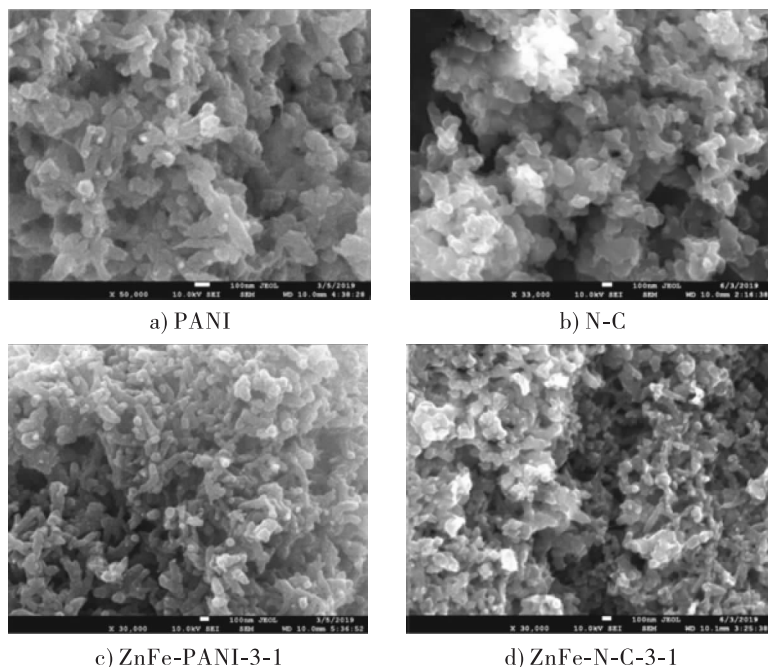


图 2 催化剂样品的 SEM 图

Fig. 2 The SEM images of catalyst samples



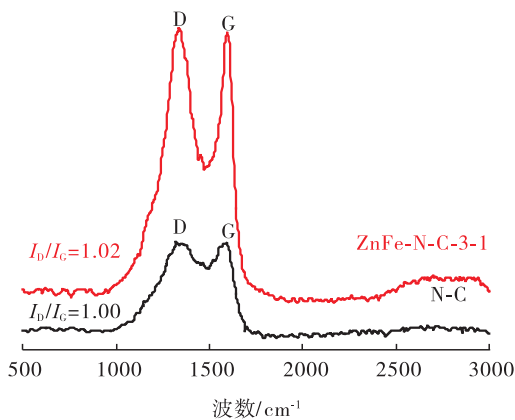


图3 催化剂样品 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 的 Raman 光谱图

Fig. 3 The Raman spectra of N-C and ZnFe-N-C-3-1 catalysts samples

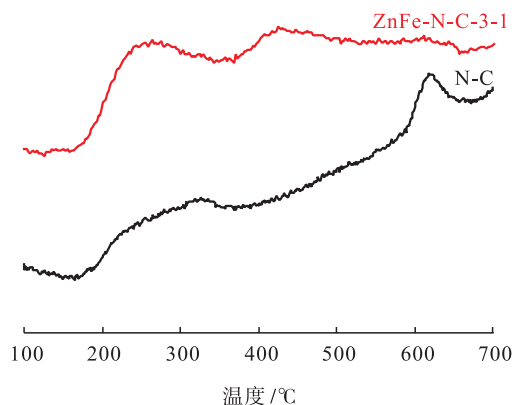
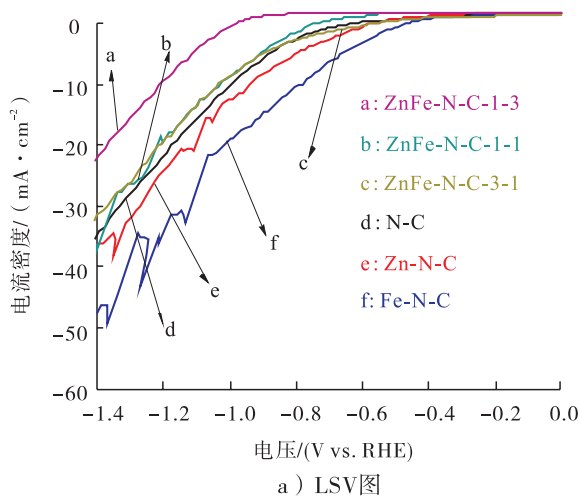


图4 样品纯 N-C 和 ZnFe-N-C-3-1 的 CO-TPD 图

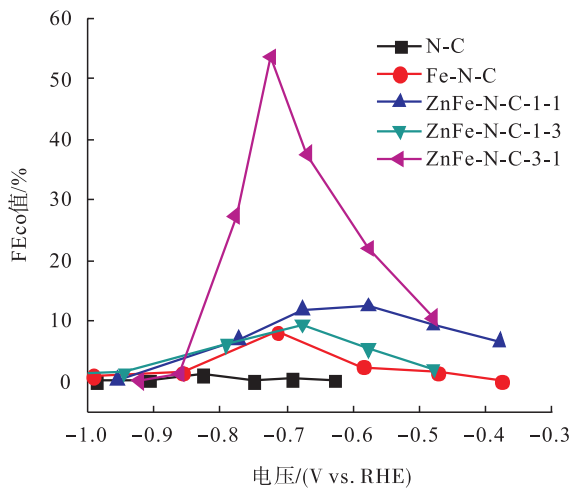
Fig. 4 The CO-TPD profiles of the samples of N-C and ZnFe-N-C-3-1

### 2.5 电化学性能分析

图5是样品的LSV图和产物CO的法拉第效率 $FE_{CO}$ 图。从图5a)可以看出,所有样品的电流密度均随还原电压的增大基本呈增大的趋势,与文献[16]的描述一致。其中,Fe-N-C,Zn-N-C,ZnFe-N-C-3-1样品的起始电压较小,电流密度相对较大,3个样品电催化还原 $CO_2$ 的起始电压分别为 $-0.4\text{ V}$ ,  $-0.5\text{ V}$ ,  $-0.55\text{ V}$ 。从图5b)可以看出,所有样品的 $FE_{CO}$ 值均随还原电压的增大而逐渐增大;达到最大值后,由于析氢副反应的发生<sup>[17]</sup>,随着电压的继续增大样品



a) LSV图



b) 法拉第效率 $FE_{CO}$ 图

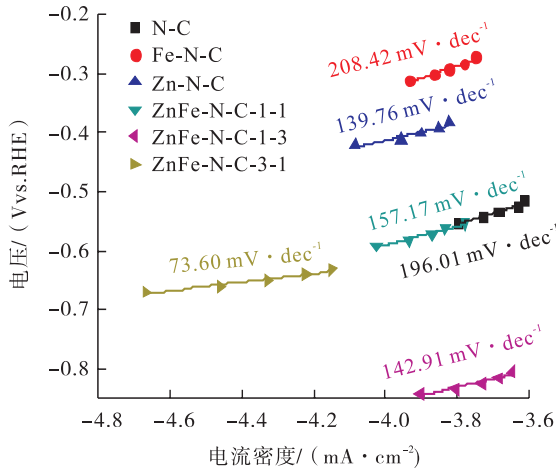
图5 样品的 LSV 图和产物 CO 的法拉第效率  $FE_{CO}$  图

Fig. 5 The LSV curves of samples and  $FE_{CO}$  curves of the CO product

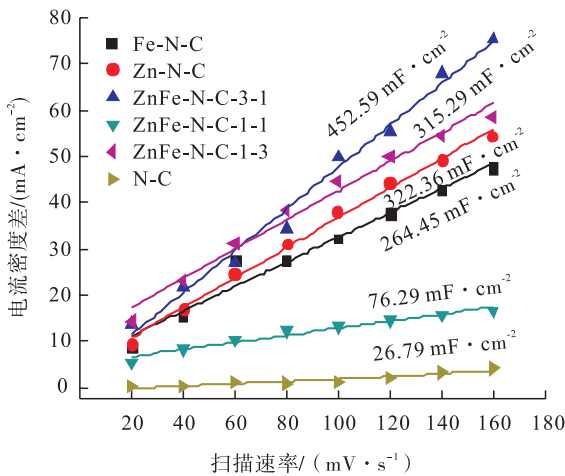
的 $FE_{CO}$ 值又逐渐减小。其中,ZnFe-N-C-3-1样品表现出最好的催化选择性,在 $0.5\text{ V}$ 过电压下,其 $FE_{CO}$ 值最高,为 $55\%$ 。此外,N-C样品表现出的电流密度较高但 $FE_{CO}$ 值较小的现象,说明其还原过程主要为 $H_2$ 的生成。因此,结合催化剂的电流密度和 $FE_{CO}$ 值,选择适宜的催化剂为ZnFe-N-C-3-1。

图6为催化剂样品的塔菲尔(Tafel)曲线和双电层电容曲线。一般来讲,Tafel曲线斜率越小,在动力学上对反应越有利<sup>[18]</sup>。从图6a)可以看出,相较于纯N-C样品的Tafel斜率

( $196.01 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ), ZnFe-N-C-3-1 样品的 Tafel 斜率大幅减小,仅为  $73.60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ,远远小于临界值  $118 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ [19],这说明,金属掺杂可明显加快电化学反应速率,且反应的速率控制步骤为中间物  $\text{CO}_2^-$  的生成步骤. 催化剂的 ECSA 值与 Cdl 值成正比,即 Cdl 值越大,则 ECSA 值也越大,对反应越有利. 从图 6b) 可以看出, ZnFe-N-C-3-1 样品的 Cdl 值最大,为  $452.59 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,即该样品的 ECSA 值较大,有利于反应性能的提高,与本研究电还原 CO<sub>2</sub> 催化性能测试结果一致.



a) Tafel 曲线



b) 双电层电容曲线

图 6 催化剂样品的 Tafel 曲线和双电层电容曲线

Fig. 6 The Tafel plots and double electric layer capacitance curves of the catalyst samples

### 3 结论

本文采用一步原位化学聚合法,以苯胺为单体、过硫酸铵为引发剂,在聚合过程中加入金属源  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$ ,得到 ZnFe-PANI 催化剂前驱体,再经高温热解-酸化-二次热解,合成所需的 ZnFe-N-C 催化剂,并考察了前驱体中 Zn 与 Fe 物质的量比对催化剂结构和电还原 CO<sub>2</sub> 催化性能的影响. 结果表明,金属掺杂对 N-C 材料的形貌和结构影响不大,但使其结构稳定性增强,缺陷位数目和活性位数目增多,电化学活性面积增大,有利于反应性能的提高;当前驱体中  $n(\text{Zn}) : n(\text{Fe}) = 3 : 1$  时, ZnFe-N-C-3-1 样品的催化性能最好,在 0.5 V 的过电压条件下,CO<sub>2</sub>RR 产物 CO 法拉第效率高达 55%. 本研究结果可为开发高性能 CO<sub>2</sub>RR 催化剂提供新的设计思路和理论支持.

### 参考文献:

- [1] HU B, GUILD C, SUIB S L. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO<sub>2</sub> to fuels and value-added products [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2013(1):18.
- [2] JHONG H, MA S, KENIS P J. Electrochemical conversion of CO<sub>2</sub> to useful chemicals: Current status, remaining challenges, and future opportunities [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2013, 2(2):191.
- [3] VARELA A S, RANJBAR SAHRAIE N, STEINBERG J, et al. Metal-doped nitrogenated carbon as an efficient catalyst for direct CO<sub>2</sub> electroreduction to CO and hydrocarbons [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(37):10758.
- [4] CASTELO-QUIBÉN J, ABDELWAHAB A, PÉREZ-CADENAS M, et al. Carbon-iron electro-catalysts for CO<sub>2</sub> reduction: The role of the

- iron particle size [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2018, 24: 240.
- [5] 何庭, 马静, 张翼. 铁氮共掺杂石墨烯应用于电催化还原二氧化碳的研究[C]//中国化学会催化委员会第九届全国环境催化与环境材料学术会议——助力两型社会快速发展的环境催化与环境材料会议论文集. 长沙:[出版者不详], 2015.
- [6] ZHAO C, DAI X, YAO T, et al. Ionic exchange of metal-organic frameworks to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO<sub>2</sub> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(24): 8078.
- [7] CHEN Z, MOU K, YAO S, et al. Zinc-coordinated nitrogen-codoped graphene as an efficient catalyst for selective electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO [J]. *Chem Sus Chem*, 2018, 11(17): 2944.
- [8] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt [J]. *Science*, 2011, 332(6028): 443.
- [9] QIAO H, LI R, YU Y, et al. Fabrication of PANI-coated ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanofibers with enhanced electrochemical performance for energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2018(273): 282.
- [10] LIU W, ZHANG L, LIU X, et al. Discriminating catalytically active FeN<sub>x</sub> species of atomically dispersed Fe-N-C catalyst for selective oxidation of the C—H bond [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(31): 10790.
- [11] 王世双. 金属氧化物/聚苯胺/碳材料三元复合材料的构建及其在超级电容器中的应用[D]. 扬州:扬州大学, 2016.
- [12] 兰蒙. 基于层状双金属氢氧化物的碳基杂化催化材料的制备, 结构及性能[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
- [13] GENG D, CHEN Y, CHEN Y, et al. High oxygen-reduction activity and durability of nitrogen-doped graphene [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3): 760.
- [14] VON-DEAK D, SINGH D, KING J C, et al. Use of carbon monoxide and cyanide to probe the active sites on nitrogen-doped carbon catalysts for oxygen reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012(113): 126.
- [15] BI W, LI X, YOU R, et al. Surface immobilization of transition metal ions on nitrogen-doped graphene realizing high-efficient and selective CO<sub>2</sub> reduction [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18): 1706617.
- [16] 裘建平. 三维 Ag 和 TiO<sub>2</sub> 纳米管电极电催化还原 CO<sub>2</sub> [D]. 杭州:浙江工业大学, 2016.
- [17] 刘丽. Cu 基催化剂的制备及其电还原 CO<sub>2</sub> 合成醇的研究[D]. 上海:华东师范大学, 2018.
- [18] 张文河, 马承愚, 乔锦丽, 等. Cu<sub>x</sub>O (CuO-Cu<sub>2</sub>O) 纳米球催化剂制备及对 CO<sub>2</sub> 电催化还原性能影响的研究 [J]. *环境工程*, 2016(3): 102.
- [19] 赵喆. 基于硫化铜纳米片的电催化还原 CO<sub>2</sub> 研究[D]. 天津:天津理工大学, 2018.