

基于 Li-N₂ 电池体系的“连续式”氮气还原合成氨

马行宇 孙晖* 李江 刘之洋 周红军

(中国石油大学(北京) 新能源与材料学院 北京 102249)

摘要 电化学合成氨近年来受到较多关注, 直接的电化学固氮法(NRR)存在产氨来源不明的问题, 而间接的锂式合成氨(LiNR)被认为是一种可行的固氮方案. LiNR 的研究多为电沉积锂, 本工作以 Li-N₂ 电池体系为基础, 利用电池的放电反应固定 N₂, 质子源 H₂O 同时参与反应, 理论上提高了 Li-N₂ 电池的放电电压. 结合充电反应锂盐分解, 构成了清晰的锂循环方案. 研究发现, 当 N₂ 和 H₂O 共同通入电池, 可以实现连续式的 NH₃ 生产, 且放电电位与理论值接近. 充放电循环显示, 每个循环均可以产生 NH₃, 产氨量随循环次数而增加. 该方案可循环利用锂, 对于开发新型的固氮方式有较大的研究与利用价值.

关键词 电化学; 固氮; 合成氨; Li-N₂ 电池; 金属锂

“Continuous” Nitrogen Reduction Synthesis of Ammonia Based on Li-N₂ Battery System

Ma, Xingyu Sun, Hui* Li, Jiang Liu, Zhiyang Zhou, Hongjun

(College of New Energy and Materials, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249)

Abstract The production of ammonia using the Haber Bosch process cannot meet the goal of carbon neutral in the future, electrochemical nitrogen reduction reaction (NRR) to synthesize ammonia contains many advantages and is widely studied these years. Among them, the indirect lithium-mediated nitrogen reduction (LiNR) to synthesize ammonia, which has been successfully repeated, is considered to be a feasible way to produce ammonia via electrochemical method. Li-N₂ battery is another emerging direction, that reduce N₂ to Li₃N successfully during discharge, while received little attention. This paper, innovatively combining Li-N₂ battery system and LiNR, not only utilizes the discharge reduction reaction to fix N₂, but also co-reacts Li, N₂ and proton source (H₂O here) to produce NH₃. A common discharge and charge reaction are included, constituting a complete and clear lithium cycle procedure. During the discharge process, NH₃ generates continuously when N₂ and H₂O are fed together through the gas diffusion layer in the cathode, and the discharge potential in experiment is close to the theoretical value. When the constant current of 100 μ A (0.05 mA·cm⁻²) is used for 2 h discharge, the ammonia production is 0.67 μ g·cm⁻² with Faraday efficiency of 3.2%. A contrast experiment shows that NH₃ generates only when N₂ and H₂O react together. Possible secondary reactions or reasons during discharging and mechanisms for ammonia production during charging are discussed. Lithium can be recycled between cathode and anode, based on Li-N₂ battery, by the recommended procedure, while NH₃ is produced every cycle and goes on. Cyclic ammonia production experiment demonstrates that the yield increases with the number of cycles almost linearly in 3 cycles. Finally, the discharge product LiOH is detected on the cathode inner surface, which proves that the discharge reaction proposed in this paper is valid. For the development of new types of nitrogen fixation methods, this scheme has great research and utilization spaces.

Keywords electrochemistry; nitrogen fixation; synthesis of ammonia; Li-N₂ battery; metallic lithium

1 引言

联合国最新报告显示, 2019 年全球长期饥饿人数增加 1000 万, 饥饿人口占全球总人口的 8.9%. 联合国警告称, 仍在蔓延的新冠肺炎疫情引发经济衰退, 到 2020 年底, 另有 1.3 亿人会遭受严重饥饿. 饥饿人数的增加, 使得联合国 2030 年全球“零饥饿”目标难度变大. 预计到 2050 年世界将额外新增 20 亿人口, 全球粮食和农业

系统必须做出深刻的改变, 提高农业生产力和可持续粮食生产对于减轻饥饿风险至关重要^[1]. 氮肥可提高农作物产量, 大量生产氮肥有助于解决全球的饥饿问题. 工业上 Haber Bosch 工艺产氨的 80% 被用于肥料, 氨同时也是重要的化学品, 被认为是无碳燃料, 是一种便于运输的氢能载体. 另外, 由氨生产的硝酸, 是化工重要基础原料三酸之一, 常被用来作为爆炸物, 在医药行业和化纤行业使用广泛^[2].

* E-mail: sunhui@cup.edu.cn

Received February 25, 2022; published May 12, 2022.

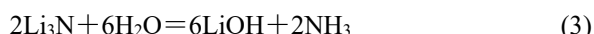
Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFB4000405) and PetroChina Strategic Cooperation Science and Technology Project (No. ZLZX2020-04).

项目受国家重点研发计划(No. 2021YFB4000405)和中石油战略合作科技专项(No. ZLZX2020-04)资助.

中国作为世界上最大的能源生产国和消费国,明确提出力争 2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和的“双碳”目标。然而,目前工业上采用 Haber Bosch 工艺以化石能源为原料生产氨,约消耗全世界总能量的 1%~2%,CO₂ 排放量占全球总量超过 1.44%^[3]。随着风能、太阳能等间歇性可再生能源的普及率的提高,化学工业的电气化和脱碳逐渐受到重视,电化学氮气还原合成氨(NRR)由可再生能源提供动力,是未来的发展方向。该过程可避免不可再生资源的消耗,同时可在较温和的反应条件下进行,使用环境友好的 H₂O 和空气作为反应原料,不排放温室气体,并且这种新型固氮方式可以以小规模化、分布式的方式生产,来满足不同地区的不同需求,避免氮聚集所带来的藻类污染及爆炸等危害^[4]。

电化学固定氮气可分为直接的电化学氮还原(NRR)及间接的锂式电化学氮还原(LiNR)。NRR 采用水系电解液,存在氢气析出(HER)的竞争反应,近年来争议不断^[5]。LiNR 采用有机溶剂做电解液,利用电解液中的锂盐得电子后沉积至阴极极板生成金属锂,对氮气进行还原。以质子源的加入方式来划分,目前有分步加入质子源的“间歇式/三步法”合成氨,每一个步骤对应一个反应,反应方程式如下,顺序为:(1)锂沉积、(2)锂氮化、(3)氮化锂水解合成氨^[6];还有直接在有机电解液中加入质子源的“连续式/一步法”合成氨,锂的电沉积和氮气的电还原均为得电子反应,以致于以上 3 步反应在阴极附近几乎同时发生,但是反应机理的研究尚处于起步阶段^[7]。张新波等^[8]于 2017 年第一次报道了可进行充放电循环反应的 Li-N₂ 电池,反应方程式(2)作为可逆反应,在释放与存储电能的同时,固定与析出氮气。



本工作以 Li-N₂ 电池体系为基础,首次发现原料 N₂ 中混入微量的质子源水蒸气,经过 Li-N₂ 电池阴极,即可直接以金属锂为反应物以“一步法”的方式实现氮气还原合成氨。放电过程是主要的固氮反应,且放电平台与理论值接近。对该电池进行循环充放电,可实现“连续式”不间断地生产氨,总产量随循环次数逐渐增加。

2 结果与讨论

2.1 反应方程式与热力学参数

H₂O 在 Li-O₂ 电池中被发现可以提高放电容量、放电电压及改善循环, Li、N₂ 和 H₂O 作为反应物的反应方程式(2)、(4)~(7)及其热力学参数列于表 1 中,其均为放热反应,该热力学参数及计算详情见支持信息^[9]。常温常压下,通过对比反应式(2)与(6)、(7)可发现,无论是气态水还是液态水作为反应物参与 Li 与 N₂ 的放电反应,其 $\Delta G_{298\text{ K}}^\ominus$ 发生了明显降低,热力学上可以促进反应,

使反应放出更多的热量。在 Li-N₂ 电池体系中,表现为放电反应的电压显著提高,即 H₂O 的加入,使 N₂ 固定反应的理论平衡电势 $E^\ominus$ 由 0.44 V 提高至 2.15 V 以上。当然,该体系下也存在析氢副反应(4)、(5),其平衡电势与固氮反应(6)、(7)接近,是该合成氨体系中的主要副反应,需加以控制。H₂O 的加入,会在阴极生成 LiOH,反应方程式(8)为在该体系下推测的充电反应, LiOH 经过充电循环生成金属锂,在下一周期放电可以再次被利用,并生成副产物 H₂O 和 O₂。

表 1 反应方程式与热力学参数

Table 1 Reaction equations and thermodynamic parameters

序号	反应式	$\Delta G_{298\text{ K}}^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	n^a	$E^\ominus / \text{V}$
2	$6\text{Li} + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{Li}_3\text{N}$	-257.3	6	0.44
4	$2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{LiOH} + \text{H}_2(\text{g})$	-420.8	2	2.18
5	$2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{LiOH} + \text{H}_2(\text{g})$	-403.6	2	2.09
6	$6\text{Li} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3(\text{g})$	-1295	6	2.23
7	$6\text{Li} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{N}_2(\text{g}) = 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3(\text{g})$	-1243.6	6	2.15
8	$4\text{LiOH} = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{Li}$	1281.4	4	

^a n 为反应转移电子数。

2.2 反应装置

该体系在常温常压下进行,简易反应装置如图 1 所示。Li-N₂ 电池采用常规电池组装方式进行组装,带孔正极朝上,装入带有压力表的密封模具内部。连通气体管路,原料 N₂ 净化后,经过含有质子源的容器瓶,此处质子源为水,出容器瓶管路的气体为含有水蒸汽的湿 N₂,该蒸汽经过 Li-N₂ 电池正极,稳定后对电池进行充放电反应。以室温下水的饱和蒸汽压作为水量参考,相关计算列于支持信息中。使用去离子水收集电池出口处流出的产物,使用靛酚蓝紫外分光光度法进行 NH₃ 的检测,标准曲线见支持信息图 S1。

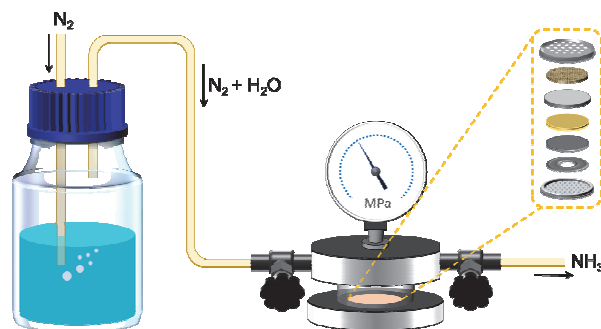


图 1 简易反应装置图示

Figure 1 Illustration of the simple reaction device

2.3 空白实验对比

在电化学合成氨的实验中,由于产氨量较低,实验结果经常受到氮污染的困扰。放电过程为该体系下的主要产氨过程,为验证 N₂ 和 H₂O 是否参加反应,首先对放电过程进行了 2 h 的空白实验,分别以 N₂+H₂O、N₂、Ar+H₂O 和 Ar 作为原料气通入电解池内部,并在出口

收集反应后的气体. 放电 2 h 的放电曲线如图 2a 所示, 其中可以看到, $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 进气条件下的放电电压平台是最高的, 这对应了 2.1 节表 1 中的理论平衡电势(表 1 中序号 6、7 反应式), 说明 H_2O 对于 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池起到了促进作用; 对比 N_2 和 Ar 情况下, 可以看到二者电压有差别, 无论是否有 H_2O , N_2 放电电压明显高于 Ar 气氛下, 这也可以说明 N_2 的反应活性高于 Ar , 可证明 N_2 反应成立. 图 2b 显示, $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的吸光度明显高于其他 3 种情况, 表明 N_2 和 H_2O 是共同参与反应而产氨的, 缺一不可, N_2 作为合成氨的氮源, H_2O 为合成氨的氢源. 经过 2 h 放电固氮后, 产氨量为 $0.67 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 产氨速率为 $0.33 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 全部放电电荷用于氮还原, 法拉第效率(FE)为 3.2%. 为判断反应状态, 计算了 2 h 放电后非标准状态下的理论电压, 相关计算列于支持信息中, 发现相较于生成 Li_3N 的反应(1), 生成 LiOH 的反应(6), (7) 的电压较高, 该计算结果也与实验结果中电压的对比情况相符, 反应(6), (7)依然作为主要放电反应.

2.4 首周充放电产氨

分别采用不同电流 25、50、100 μA 对通入湿 N_2 的 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池进行恒流充放电反应, 限制时间为 1 h, 其充放电的电压-时间曲线如图 3a 所示, 随着电流增大导致极化增大, 使放电与充电电压平台都有明显的降低和升高, 其实际放电电压平台在 2 V 左右, 与理论平衡电势值接近(表 1 中序号(6)、(7)反应式). 利用靛酚蓝紫外分光光度法对放电与充电的产氨量进行检测, 其对应的吸光度曲线如图 3b 所示, 放电阶段因发生固氮反应(2)、(6)或(7), 其吸光度曲线高于充电阶段的吸光度曲线. 充电阶段不发生氮气还原反应, 检测到氨的原因如下: 第一: 放电阶段反应(6), (7)生成的 NH_3 存在吸附于阴极或溶解于电解液等问题, 不能完全从阴极上脱落随原料气流出, 该脱附过程动力学缓慢; 第二: 表 1 中序号(2)放电反应生成 Li_3N , 未完全分解的 Li_3N 在充电时持续与湿润 N_2 作用, 发生水解反应(3)而产生 NH_3 . 基于以上两点, 收集充电产物也能引发靛酚蓝试剂的显色反

应. 值得注意的是, 充电阶段的电子仅用于 LiOH 的分解, 并不用于 N_2 的还原反应, 故不能计入氨产量的法拉第效率的计算中, 此处电量依旧采用放电电量.

图 3c 为每小时的产氨速率和法拉第效率对比, 基于上段分析, 放电过程的产氨速率和法拉第效率均高于充电过程, 如 100 μA 放电 1 h, 产氨速率为 $0.4 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 效率为 3.8%, 而 100 μA 充电 1 h, 产氨速率为 $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 效率为 3%. 产氨速率随着电流密度的增加而增加, 如 25 μA 放电 1 h 的产氨速率为 $0.37 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 低于 100 μA , 这是由于在相同的放电时间, 大电流密度下, 更多的 Li 和 N_2 被还原导致其产氨速率更高. 另外, 法拉第效率随着电流密度的增加而下降, 如 25 μA 放电 1 h 的法拉第效率为 14.1%, 50 μA 放电 1 h 的法拉第效率为 7.3%, 而 100 μA 却降低为 3.8%. 目前, 对 $\text{Li}-\text{N}_2$ 电池内部反应的研究较少, N_2 活性极低, 可能存在大电流下副反应较多的问题; 再者活泼金属锂也可能直接和过量的 H_2O 反应, 如反应 $2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = 2\text{LiOH} + \text{H}_2(\text{g})$ 不能产生氨, 其平衡电势 $E^\ominus = 2.18 \text{ V}$, 与主反应 $6\text{Li} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的平衡电势 $E^\ominus = 2.23 \text{ V}$ 很接近; 另外, NH_3 可能会溶解于电解液中, 可能存在 NH_3 脱附等动力学步骤缓慢的可能性. 以上原因均可能造成法拉第效率降低.

图 3d 为首周后的总产氨量与法拉第效率. 以首周循环总计 2 h 来计算时, 不同电流密度的产氨量非常接近, 100 μA 时产氨量最大为 $0.66 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 但法拉第效率却随电流密度的增大而明显降低, 此处, 仅放电电荷量用于氮气还原反应, 25 μA 的 FE 为 25.3%, 50 μA 的 FE 为 13.1%, 而 100 μA 仅为 6.8%. 法拉第效率均低于 30%, 可能由于发生了合成氨的副反应(4), (5)或其他电池内部副反应.

2.5 循环充放电产氨

采用恒流 100 μA 进行循环充放电产氨, 每个循环收集产物检测氨产量. 电压-时间曲线如图 4a 所示, 放电电压随着循环进行, 放电平台基本重合, 充电电压随

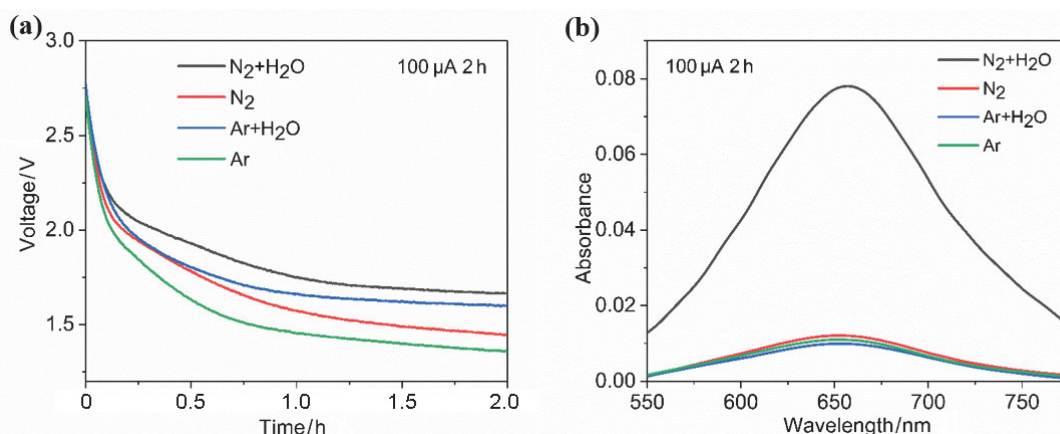


图 2 四种不同气体进入电池后的(a)放电曲线及(b)紫外分光光度计测试曲线

Figure 2 (a) Discharge $V-t$ curve and (b) UV test curve after four different gases entering into the battery

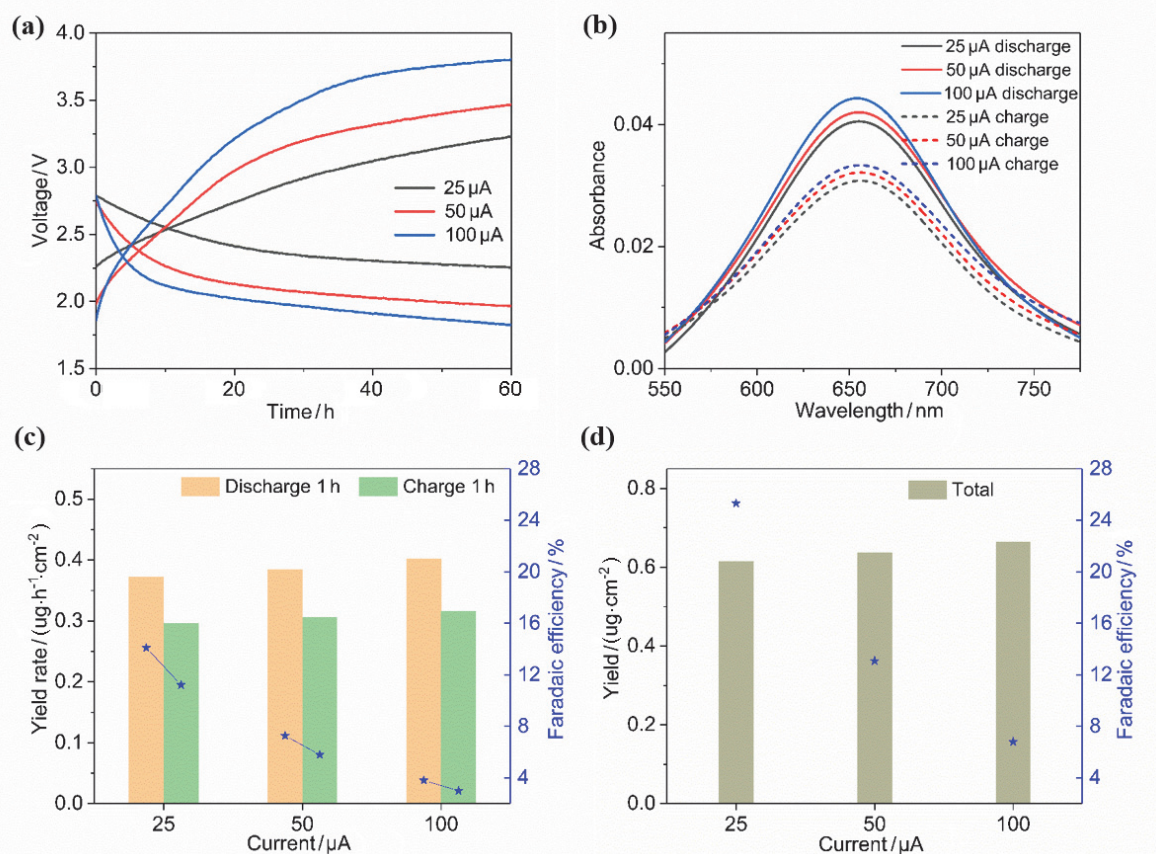


图3 首周不同电流下的(a)充放电 $V-t$ 曲线; (b)紫外分光光度计测试曲线; (c) 1 h 单独的产氨速率和法拉第效率; (d)充放电总计的产氨量和法拉第效率

Figure 3 (a) Charge and discharge $V-t$ curve and (b) UV test curve at different current densities in the first cycle; (c) ammonia yield rate and Faraday efficiency per hour; (d) total ammonia yield and Faraday efficiency

着循环进行略微升高, 这可能是由于放电积累了更多的放电产物, 如反应(4)~(7)均会产生 LiOH, 其可能逐渐阻塞阴极孔道, 致使电阻增大导致极化电压升高. 由 4b 和 4c 可以看出, 随着循环的进行, 每一圈的产率与效率相比较于前一圈都有所下降. 放电固氮反应(6)为 $6\text{Li} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 6\text{LiOH} + 2\text{NH}_3(\text{g})$, 充电反应(8)为 $4\text{LiOH} = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{Li}$, 随着循环的进行, 每个循环的产率和效率逐渐降低, 这可能是由于阴极表面的放电产物 LiOH 在充电时发生失电子分解反应, 除了可以循环利用锂以外, 还生成副产物 O_2 和 H_2O , 一部分 O_2 和 H_2O 会随气流离开电池, 但是在 2 h 的通气后, 会有部分残留在电极表面, 在新一轮的放电固氮过程中会发生氧还原(ORR)等副反应, 从而导致产率下降. 第二周及第三周放电电位升高, 也从侧面证明了有 O_2 的参与. 另外, 放电产物会发生积累阻塞阴极孔道, 阻止原料 N_2 传输. 由图 4d 可以看出, 随着循环的积累, 总产氨量是逐渐增加的, 效率降低不明显. 在 3 周循环下, 每周产氨量的积累分别为 0.66、1.17 和 1.63 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 效率略微降低, 分别为 6.3%、5.5%和 5.2%. 3 周的总产氨量

逐渐增加, 说明了随着 N_2 不断地通入, N_2 更多参与反应, 产氨量随循环的进行逐渐积累而增加.

2.6 阴极放电产物表征

为验证放电固定氮气的反应成立, 除对气体产物氨进行检测外, 还对阴极极片进行了表征. 由于放电产物不稳定, 故采用三种电流 25、50 和 100 μA 对电池进行 30 h 的恒流长放电, 拆解电池对阴极片进行 X 射线衍射(XRD)表征, 由图 5(a)可以看到, 与原始阴极片进行对比发现, 随着电流密度增加, 卡片 85-0736 的 LiOH 的峰逐渐变得明显. 低电流 25 μA 无 LiOH 的峰, 32.5°的主峰在 50 μA 逐渐显露出来, 在 100 μA 下变得更明显, 20.4°的次主峰也在 100 μA 开始显露. 为进一步证明 N 的固定及 LiOH 的形成, 对 100 μA 放电 30 h 的阴极片进行了扫描电子显微镜(SEM)表征, 如图 5(b), 面扫显示正极片含 C、N、O 三种元素, 质量比为 67:4:29, 微量的 N 元素证明 N_2 发生了固定反应. 另外该极片含有较多 O 元素, 在 1000 倍放大倍数下, 看到疑似 LiOH 聚集的区域, 该区域含有大量 O 元素. 由此证明, 放电产生 LiOH 和 NH_3 , 反应式(6), (7)成立.

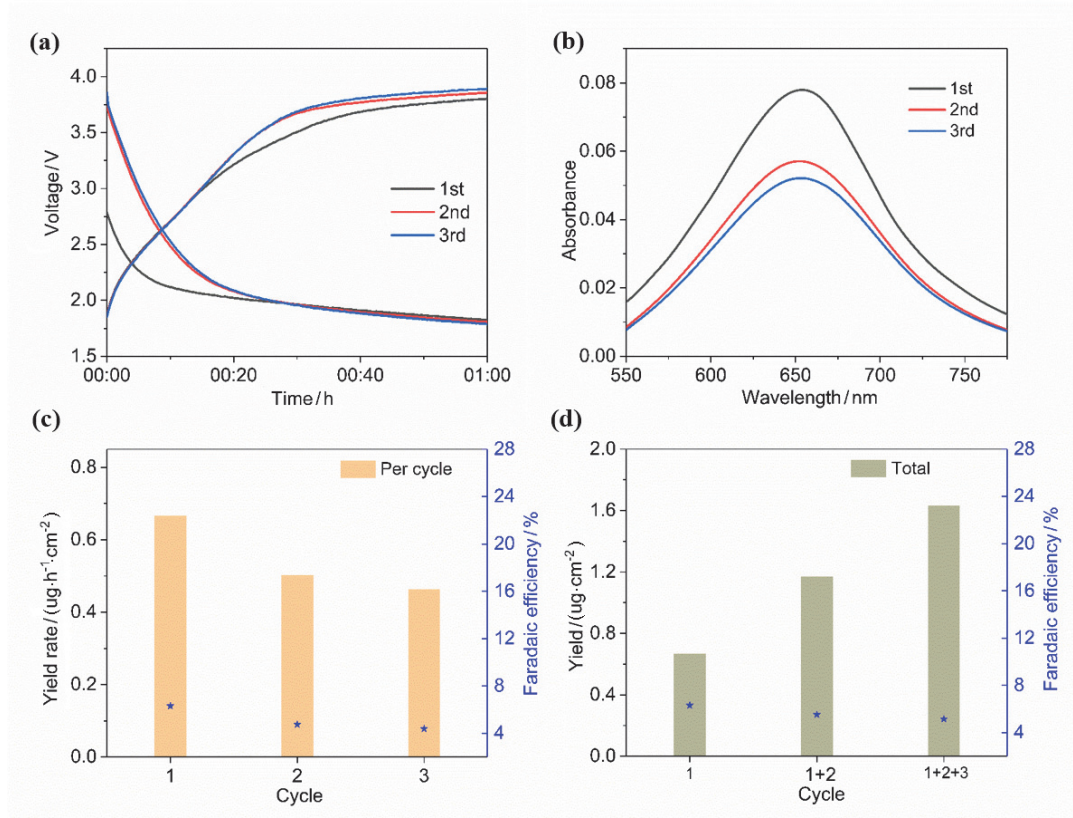


图4 电流为 100 μA 下的(a)充放电循环 $V-t$ 曲线; (b)紫外分光光度计测试曲线; (c)每个循环的产氨速率和法拉第效率; (d)循环叠加的总产氨量和法拉第效率

Figure 4 (a) Cycle $V-t$ curve and (b) UV test curve at the current of 100 μA ; (c) ammonia yield rate and Faraday efficiency of each cycle; (d) total ammonia yield and Faraday efficiency of the combined cycle

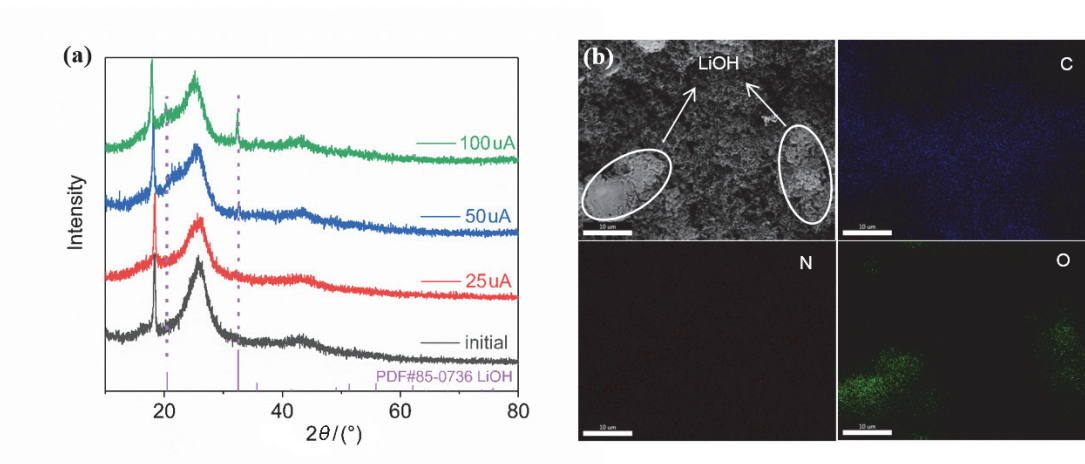


图5 (a)不同电流放电 30 h 的阴极片与原始阴极片的 XRD 对比; (b) 100 μA 放电 30 h 后阴极片的 SEM 图片及面扫图片

Figure 5 (a) XRD comparison of the cathode after 30 h discharge in different currents and the original cathode; (b) the SEM picture and mapping of the cathode after 30 h discharge in 100 μA

3 结论

由于直接的电化学氮气还原反应存在较大争议, 而间接的锂式合成氨被验证是成功的. 本工作发现对于使用有机电解液的 Li-N_2 电池, 水可以起到促进作用, 可显著提高其放电电压. 将 N_2 与 H_2O 作为反应物同时流

通过 Li-N_2 电池阴极, 可发生全新的固氮合成氨反应, 首次实现了直接利用金属锂的“连续式”电化学合成氨. 空白实验表明, N_2 与 H_2O 同时参加反应, 二者缺一不可, 在 100 μA 的电流下, 2 h 放电产氨量为 0.67 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 法拉第效率为 3.2%. 限制时间为 1 h 进行充放电反应后, 首周产氨量为 0.66 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$, FE 为 6.8%, 且 FE 随电流增

加明显降低. 进行 3 周的循环充放电反应, 氨产量逐渐积累, 接近于线性增加, 至第三周总产量为 $1.63 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. 该方法的优势是利用了 Li-N₂ 电池体系, 可再生金属锂, 在未来有较大的研究与利用空间.

4 实验部分

导电炭与粘结剂以一定比例搅拌、涂覆于碳布上, 烘干后裁切为直径为 16 mm 的圆片作为阴极片. Li-N₂ 电池的组装在充满 Ar 气氛的手套箱中进行 ($\text{O}_2 < 0.01$, $\text{H}_2\text{O} < 0.01$), 组装顺序依次为阳极壳、弹片、垫片、金属锂片、玻璃纤维、阴极片、阴极壳, 所用电解液为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiCF₃SO₃ 溶解于四乙二醇二甲醚 (TEGDME) 中, 阴极壳带有气体传输孔道. 将组装好的电池放置于带有压力表的电池模具中密闭保存. 所用 N₂ 为高纯氮气, 纯度为 99.999%. N₂ 分别经过装有 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 的洗气瓶、 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H₂SO₄ 的洗气瓶、装有分子筛及电解液的洗气瓶. 净化后, 按图 1 所示简易流程图连接气体管路, N₂ 流速为 $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 在电池尾气出口处采用 6 mL 超纯水收集尾气. 电池在 LAND 测试柜上进行充放电反应, 反应在常温常压下进行.

References

- [1] Nations, U. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/hunger/>, 2020.
- [2] (a) Smi, V. *Nature* **1999**, 400, 415; (b) Guo, J.; Chen, P. *Chem* **2017**, 3, 709; (c) Groves, M. C. E., In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, United States, New Jersey, Hoboken, **2020**, p. 1.
- [3] (a) Smith, C.; Hill, A. K.; Torrente-Murciano, L. *Energ. Environ. Sci.* **2020**, 13, 331; (b) Zhan, S.; Zhang, F. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 146 (in Chinese). (詹溯, 章福祥, 化学学报, **2021**, 79, 146.)
- [4] (a) Schiffer, Z. J.; Manthiram, K. *Joule* **2017**, 1, 10; (b) Chen, J. G.; Crooks, R. M.; Seefeldt, L. C.; Bren, K. L.; Bullock, R. M.; Darensbourg, M. Y.; Holland, P. L.; Hoffman, B.; Janik, M. J.; Jones, A. K.; Kanatzidis, M. G.; King, P.; Lancaster, K. M.; Lymar, S. V.; Pfromm, P.; Schneider, W. F.; Schrock, R. R. *Science* **2018**, 360, 873; (c) Stevens, C. J. *Science* **2019**, 363, 578; (d) MacFarlane, D. R.; Cherepanov, P. V.; Choi, J.; Suryanto, B. H. R.; Hodgetts, R. Y.; Bakker, J. M.; Ferrero Vallana, F. M.; Simonov, A. N. *Joule* **2020**, 4, 1186.
- [5] (a) Tang, C.; Qiao, S.-Z. *Joule* **2019**, 3, 1573; (b) Cai, X.; Yang, F.; An, L.; Fu, C.; Luo, L.; Shen, S.; Zhang, J. *ChemSusChem* **2022**, 15, e202102234.
- [6] (a) Kim, K.; Lee, S. J.; Kim, D. Y.; Yoo, C. Y.; Choi, J. W.; Kim, J. N.; Woo, Y.; Yoon, H. C.; Han, J. I. *ChemSusChem* **2018**, 11, 120; (b) McEnaney, J. M.; Singh, A. R.; Schwalbe, J. A.; Kibsgaard, J.; Lin, J. C.; Cargnello, M.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K. *Energ. Environ. Sci.* **2017**, 10, 1621.
- [7] (a) Andersen, S. Z.; Statt, M. J.; Bukas, V. J.; Shapel, S. G.; Pedersen, J. B.; Krempel, K.; Saccoccio, M.; Chakraborty, D.; Kibsgaard, J.; Vesborg, P. C. K.; Nørskov, J.; Chorkendorff, I. *Energ. Environ. Sci.* **2020**, 13, 4291; (b) Schwalbe, J. A.; Statt, M. J.; Chosy, C.; Singh, A. R.; Rohr, B. A.; Nielander, A. C.; Andersen, S. Z.; McEnaney, J. M.; Baker, J. G.; Jaramillo, T. F.; Nørskov, J. K.; Cargnello, M. *ChemElectroChem* **2020**, 7, 1542; (c) Katja Li; Suzanne Z.; Andersen Statt, M. J. *Science* **2021**, 374, 1593; (d) Lazouski, N.; Schiffer, Z. J.; Williams, K.; Manthiram, K. *Joule* **2019**, 3, 1127; (e) Gao, L. F.; Cao, Y.; Wang, C.; Yu, X. W.; Li, W. B.; Zhou, Y.; Wang, B.; Yao, Y. F.; Wu, C. P.; Luo, W. J.; Zou, Z. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5257; (f) Cai, X.; Fu, C.; Iriawan, H.; Yang, F.; Wu, A.; Luo, L.; Shen, S.; Wei, G.; Shao-Horn, Y.; Zhang, J. *iScience* **2021**, 24, 103105.
- [8] Ma, J.-L.; Bao, D.; Shi, M.-M.; Yan, J.-M.; Zhang, X.-B. *Chem* **2017**, 2, 525.
- [9] In *NIST Standard Reference Database 13*, NIST, <https://janaf.nist.gov/>, **1998**.

(Cheng, B.)