

新型多孔三聚氰胺负载 MnCe 用于高选择性电催化 CO₂ 产甲酸雷雅茹^a 熊廷楷^a 于湘涛^b 黄秀兵^c 唐晓龙^{*,a} 易红宏^a
周远松^a 赵顺征^a 孙龙^a 高凤雨^{*,a}^(a) 北京科技大学能源与环境工程学院 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室 北京 100083^(b) 北京科技大学 钢铁共性技术协同创新中心 北京 100083^(c) 北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083

摘要 本研究提出了一种尚未见报道的 CO₂ 还原电催化剂及其构造, 由 MnCe 作为活性位点, 三聚氰胺泡沫(MS)作为载体前驱体的新型电极材料——MnCe-CMS(碳化 MS)和 MnCe-GOMS(氧化石墨烯活化 MS), 用于电催化 CO₂ 还原研究. 结果发现, MnCe-MS 具有较宽的电位范围(−0.2~−3 V vs. RHE)及较好的产甲酸能力. 对比以常用的碳布(CC)为载体的 MnCe-CC, MnCe-CMS 和 MnCe-GOMS 的甲酸生成速率分别提高到 2.3、2.8 倍, 法拉第效率分别提高到 2.3、2.5 倍(MnCe-CC 的最佳电位 −0.4 V 条件下), 并且 MnCe-GOMS 在 −0.6 V 表现出最佳甲酸法拉第效率(75.72%). 这归因于 MS 材料丰富的孔隙结构、较大的电化学表面积、易形成碳缺陷的特点, 分析表明 GO 的掺入可以进一步增大这些优势; 此外, 在 Mn、Ce 共同作用下, 有效促进电子传输、抑制析氢竞争反应、形成氧空位, 有利于 CO₂ 的吸附、活化与转化, 从而促进甲酸生成.

关键词 电催化 CO₂ 还原技术; 甲酸; Mn; Ce; 三聚氰胺泡沫(MS); 氧化石墨烯活化; 高温碳化

Novel Porous Melamine Foam Loaded with MnCe for Highly Selective Electrocatalytic CO₂ to Formic AcidLei, Yaru^a Xiong, Tingkai^a Yu, Xiangtao^b Huang, Xiubing^c Tang, Xiaolong^{*,a}
Yi, Honghong^a Zhou, Yuansong^a Zhao, Shunzheng^a Sun, Long^a Gao, Fengyu^{*,a}
^(a) Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants, School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083
^(b) Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083
^(c) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Abstract A previously unreported CO₂ reduction electrocatalyst consisting of MnCe as the active site and melamine foam (MS) as the carrier precursor is proposed. The MS were prepared into carbonized melamine foam (CMS) and graphene oxide-activated melamine foam (GOMS) by activation, respectively. And Mn and Ce were impregnated on the above substrates to synthesize MnCe-CMS and MnCe-GOMS catalysts for the electrocatalytic CO₂ reduction to formic acid. It was found that MnCe-MS (MnCe-CMS and MnCe-GOMS) had a wide potential range (−0.2~−3 V vs. RHE) and better formic acid production ability. Among them, the Faraday efficiency of formic acid (*FE_f*) on MnCe-CMS was 63.04% at −0.4 V, and the yield rate of formic acid (*Y_f*) was 470.89 μg·h^{−1}·cm^{−2} at −3.0 V. MnCe-GOMS showed better electrocatalytic activity, with a *FE_f* of 75.72% at −0.6 V (when the *Y_f*=661.99 μg·h^{−1}·cm^{−2}), and optimal *Y_f* of 746.9 μg·h^{−1}·cm^{−2} at −0.8 V. In addition, no other products (e.g., acetic acid, methanol, ethanol, CO, methane) were detected during the reaction, suggesting that MnCe-MS has a good formic acid selectivity. Compared with the MnCe-CC, which are based on the commonly used carbon cloth (CC) as a carrier, the *Y_f* of MnCe-CMS and MnCe-GOMS were increased to 2.3 and 2.8 times, and the *FE_f* were increased to 2.3 and 2.5 times, respectively, at the optimal potential of MnCe-CC of −0.4 V. This is attributed to the rich pore structure and large electrochemical surface area of the MS material, which can easily form carbon defects during the preparation, thus favoring the adsorption of CO₂. Moreover, under the joint action of Mn and Ce, it effectively promotes electron transport, inhibits the competition reaction of hydrogen precipitation, and forms oxygen vacancies, which is conducive to the adsorption, activation and conversion of CO₂, thus promoting the formation of formic acid.

Keywords electrocatalytic CO₂ reduction reaction; formic acid; Mn; Ce; melamine foam; graphene oxide activation; high temperature carbonization

* E-mail: txiaolong@126.com; ahnuhkgao@163.com

Received December 11, 2023; published March 5, 2024.

Project supported by the Fundamental Research Funds for Central Universities (No. FRF-EYIT-23-07).

中央高校基本科研业务费(No. FRF-EYIT-23-07)资助项目.

1 引言

随着全球经济的飞速发展和化石燃料的过量消耗, 能源危机和全球变暖等问题日益严峻, CO_2 问题成为全球亟待解决的问题. CO_2 资源化转化技术(电催化^[1]、光催化^[2]、催化加氢^[3]、生物转化^[4]等)致力于将 CO_2 转化为增值化学品和液体燃料, 实现能源生产和降低大气中 CO_2 浓度的双重目标, 因此近年来成为研究热点. 其中, 电催化 CO_2 还原反应(Electrocatalytic CO_2 reduction reaction, CO_2RR)技术由于其装置简单、环境相容性高、可与其他可再生能源(如太阳能或风能)结合的可能性等优点, 被认为是一种具有前途的策略^[1a].

在外加电压和电催化剂的作用下, CO_2 可能被电还原为一氧化碳、酸、烷烃、醛和醇类等物质^[1a,5]. 其中, 甲酸作为二电子转移产物, 相对于其他多电子转移产物转化能低, 更具有生产优势; 此外, 甲酸作为基本有机化工原料之一, 被广泛用于工业中^[1a], 还可作为一种储氢原料^[6]. 因此, 电还原 CO_2 产甲酸在经济上是可行的^[7]. CO_2RR 本身依赖于电催化剂, 因此开发能够高效还原 CO_2 的电催化剂已成为电催化 CO_2RR 领域的主要挑战^[8]. 电极材料主要由活性组分和电极载体两部分组成, 理想电催化剂的这两部分应形成相辅相成、互相促进的构效关系, 充分发挥活性组分的催化作用, 及载体的支撑、负载、吸附、导电及稳定作用.

活性组分一般为金属元素. 研究表明, Pd、Pt 等贵金属制成的催化剂由于其更低的过电位及更高的效率, 在 CO_2RR 产甲酸方面具有优异的性能^[9]; 然而, 由于昂贵且稀有, 限制了它们的应用. 近年来, Sn、Bi、In、Cu、Ce、Ni、Mn、Co 等非贵金属材料因其低成本和高稳定性而被发现有前途的电催化剂^[1a,10]. 其中, 由于 Ce 作为稀土元素中含量最多、价格最便宜的元素, 具有稳定的晶体结构、优异的氧迁移性及可变价态, 已表现出一定的电催化 CO_2RR 潜力. Li 等^[11]在 Bi_2O_3 纳米片(NS)上掺杂 Ce 实现了高效 CO_2 产甲酸, 密度泛函理论(DFT)计算证明 Ce 的掺入有利于 OCHO^* 中间体的形成和吸附, 同时通过抑制 H^+ 的形成显著抑制析氢反应; 并且通过控制 Ce 基催化剂中的 Ce^{3+} 浓度可以调控氧空位的浓度, 促进 CO_2 的吸附^[12]. 此外, 来源广泛、价格低廉的 Mn 也被用于电催化 CO_2RR ^[10c,13], Zhang 等^[10c]通过在 In_2S_3 纳米片上掺杂 Mn, 增加了 CO_2 吸附容量和吸附强度; 缩小了带隙, 产生了高载流子密度; 降低了 CO_2 活化成 HCOO^* 的能垒, 甲酸的法拉第效率达到 86%. 与传统材料相比, 二维碳材料也展现出较好的 CO_2 还原性能, 这是因为二维材料具有高比表面积和 π 共轭结构, 从而促进电子扩散和转移, 并且可支持金属或金属氧化物纳米颗粒等优点^[14]. 此外, 通过引入金属、表面功能化、异质结构、引入缺陷甚至合金化可以调整这类材料的某些特定性能. 因此, 石墨烯被用于 CO_2 的电化学转化的研究中^[15].

电化学中常用碳纤维材料、金属泡沫材料作为电极基底材料. 金属泡沫材料(如泡沫镍(NF)、泡沫铜(CF))由于具有多孔结构、优异的导电性的特点, 被广泛运用于电催化中^[17,16]; 但是该类材料成本高, 不利于工业大规模生产. 碳布(CC)、碳纸等碳纤维材料由于具有良好的导电性和较低成本等优点也被作为电极基底更为广泛地运用于电化学中^[17], 但是较小的比表面积和吸附容量限制了它的电催化能力及生产效率. 三聚氰胺泡沫(MS)具有成本低、重量轻、孔隙率高、吸附容量大以及可扩展性等优势; 经过高温碳化形成 CMS 不仅可以使其泡沫状结构硬化, 还可以提供具有微米大小的孔和高氮含量的开放网络结构^[18]. 目前, 已有研究将其运用到 CO_2 吸附^[19]、氧还原反应(ORR)^[20]、氢氧化反应(HER)^[21]、超级电容器^[22]、环境催化^[23]等领域中, 可见, MS 是一种有潜力的 CO_2 吸附、还原的电极基底材料.

为探究新型三聚氰胺电极基底负载 Mn、Ce 材料电催化 CO_2RR 产甲酸的性能, 本研究在不同基底材料[碳化三聚氰胺(CMS)、氧化石墨烯活化三聚氰胺(GOMS)、CC、NF、CF]上负载 Mn、Ce 材料, 对比分析材料的产甲酸性能、结构和形貌、理化性能及电化学性质. 结果表明, MnCe-GOMS 和 MnCe-CMS 继承了 MS 较丰富的孔道结构、较大电化学比表面积、通过调控易形成碳缺陷等优点, 以及 Mn、Ce 共同作用下促进 CO_2 吸附与活化, 因此体现出较高的甲酸生产速率和法拉第效率, 证明三聚氰胺泡沫具有用于电催化 CO_2 还原产甲酸的潜力.

2 结果与讨论

2.1 电催化 CO_2 还原产甲酸性能

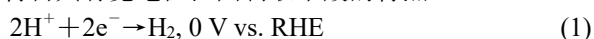
在各材料合理的工作电位范围内, 选择典型的电位进行恒电位(CA)测试, 分析产物分布. 表 1 显示, 不同基底(三聚氰胺(CMS)、GOMS)、碳布(CC)、泡沫镍(NF)、泡沫铜(CF))负载 MnCe 材料的工作电位范围区别很大. 为衡量上述材料的 CO_2RR 性能, 在其合理范围内根据电流随电压变化情况选取电压, 一般选取线性扫描伏安(LSV)曲线上电流变化率较大位置对应的电压(表 1). 可以看出, MnCe-MS 材料的工作电位范围远大于以金属泡沫为基底的材料, 因此 MnCe-GOMS 和 MnCe-CMS 材料的取点范围更大、点数更多.

所有材料的产物中, 除了甲酸没有测出别的产物(液相中的乙酸、甲醇、乙醇, 气相中的一氧化碳、甲烷). 图 1a 显示, MnCe-CC 催化剂在其最佳的电位测试范围($0 \sim -1$ V)内的甲酸生产速率(Y_f)低于 $80 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$; MnCe-NF 在 $-0.4 \sim -0.7$ V 范围内 Y_f 在 $326 \sim 543 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 间, MnCe-CF 在 $0 \sim -0.2$ V 范围内的 Y_f 在 $360 \sim 490 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 间, 尽管 MnCe-NF 和 MnCe-CF 呈现出低电位下获得较为可观的 Y_f 的优势, 但是却体现出极低的甲酸法拉第效率(FE_f , 最高为 11.67%, 图 1b).

表1 不同载体负载 MnCe 材料电催化 CO₂ 还原产甲酸的性能Table 1 Performance of different carrier-loaded MnCe materials for electrocatalytic CO₂ reduction to formic acid

Catalysts	Onset potential (V vs. RHE)	exit potential (V vs. RHE)	Selection of experimental sites (V vs. RHE)	Maximum yield rate/ ($\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Optimum $FE_f/\%$
MnCe-GOMS	-0.06	-2.99	-0.2, -0.4, -0.5, -0.6, -0.8, -1.0, -2.0, -2.5	746.92 (-0.8 V)	75.72 (-0.6 V)
MnCe-CMS	-0.13	-3.1	-0.2, -0.4, -1.0, -2.0, -3.0	470.89 (-3.0 V)	63.04 (-0.4 V)
MnCe-CC	0.58	-1.06	0.0, -0.2, -0.4, -0.8, -1.0	78.69 (-0.4 V)	64.14 (0 V)
MnCe-CF	0.65	-0.23	0.0, -0.1, -0.2	489.62 (-0.2 V)	11.67 (0 V)
MnCe-NF	0.43	-0.74	-0.4, -0.5, -0.6, -0.7	542.69 (-0.4 V)	41.47 (-0.4 V)

Eq. (1)和Eq. (2)展示了在标准条件下析氢和CO₂转化为HCOOH的热力学平衡半反应,标准电势分别为0、-0.2 V^[24].因此,在0~-0.2 V的低电位测试范围内,材料表面剧烈的HER竞争反应造成低的 FE_f .在-0.2~-3 V范围内,MnCe-CMS的 Y_f 为88~471 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, FE_f 最高为63.04% (-0.4 V).MnCe-GOMS的 Y_f 普遍更高(100~747 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$),当外加电位为-0.8 V时,最高能达到746.9 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,此时法拉第效率为53.44%;在-0.6 V时,达到最高 $FE_f=75.72\%$,此时甲酸生产速率为662 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$.在CO₂RR中,除了材料的电催化性能外,其对CO₂的吸附能力及电子转移能力也对反应的活性具有重要作用^[25].图1a可以看出,在-0.8 V前,随着外加电压的增大,生产速率也增大,说明这一段是外加电压控制,即受电子传递控制;而当电压继续增大到-2、-2.5 V, Y_f 和 FE_f 都下降,说明当提供的电压足够大时,电压已不再是主要控制因素,而应该是受材料表面吸附的CO₂浓度、传质速率以及竞争副反应等的限制,导致 FE_f 下降.上述分析表明,MnCe-MS材料具有宽电位范围制取甲酸的特点^[26].



2.2 催化剂结构和形貌

2.2.1 形貌和元素分布

图2展示了不同载体负载MnCe的扫描电镜(SEM)图像.可以看出,GOMS和CMS均呈现3D互连网状结

构,由直径约为5~6 μm 的分支纤维组成.其中,GOMS呈现更为规则的3D互连网状结构(图2a),而CMS呈现出一定的破碎状态(图2b),这可能是因为高温碳化造成了MS的部分纤维结构分解,并使得其破碎.碳布(CC)呈现出较为紧密的直径约为10 μm 的线状纤维结构(图2c).更高放大倍率的图片(图2d~2f)显示GOMS、CMS、CC基底骨架上均匀地生长着纳米级别的Mn、Ce颗粒团簇.MnCe-GOMS和MnCe-CMS材料都继承了MS的三维骨架支撑的多孔结构,有利于Mn、Ce的均匀负载并有效防止其聚集,提供更多的金属活性位点^[27],同时具有较高的吸附能力^[28].对比另外两种材料,GOMS(图2d)上有明显的絮状、层状物,这是GO紧密包裹在MS表面,层状片向外延伸,这种不规则表面提供了更多的成核位点,进一步促进催化剂的生长和分散^[21].

为进一步分析材料表面的元素分布,通过能量色散X射线能谱(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)表征MnCe-GOMS,图2g~2k分别显示了C、N、Mn、Ce、O的元素存在及分布情况.C、N作为MS的组成元素,主要存在于骨架结构上;Mn和Ce元素均匀负载并分布在GOMS基底材料表面及孔隙中;O元素主要分布在骨架结构周围,表明材料制备过程中引入O并参与了材料的形成.

2.2.2 晶体结构和构造

通过X射线衍射(XRD)检测催化剂的晶体结构(图3a).GOMS和CMS在20°~25°出现的宽峰归因于石墨

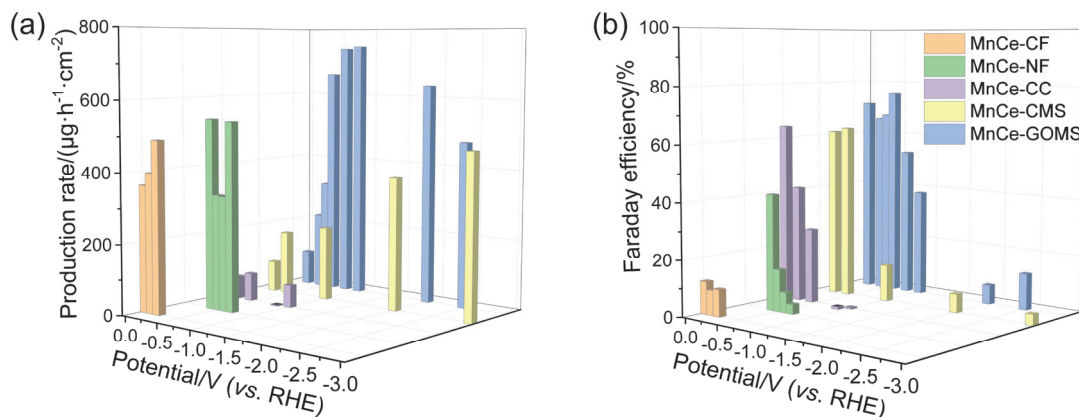
图1 不同载体上负载MnCe的材料电催化CO₂还原为甲酸的(a)生成速率和(b)法拉第效率

Figure 1 (a) Yield and (b) Faraday efficiency of formic acid on different carriers loaded with MnCe materials

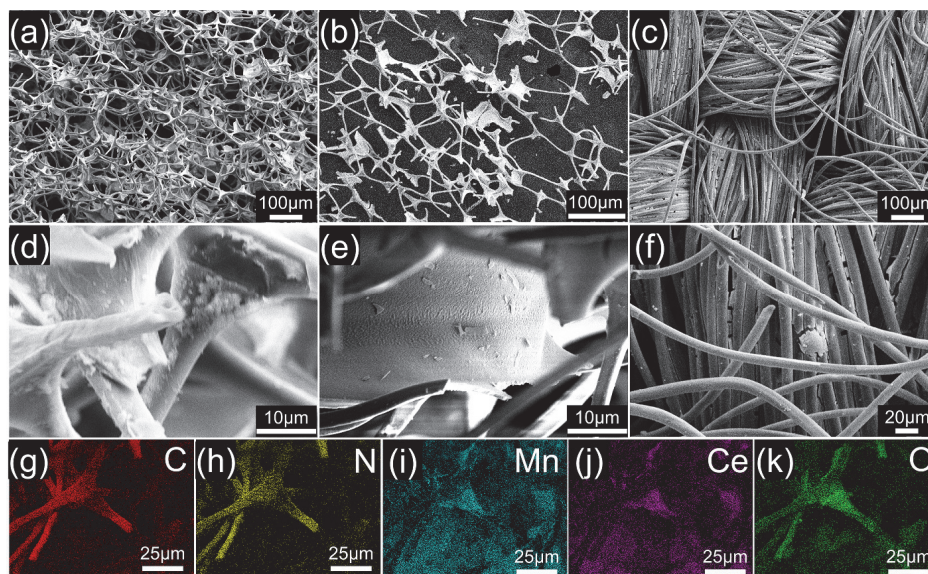


图2 (a, d) MnCe-GOMS、(b, e) MnCe-CMS 和(c, f) MnCe-CC 在不同放大倍数下的 SEM 图; (g~k) MnCe-GOMS 催化剂上 C、N、Mn、Ce、O 的 EDS 图像

Figure 2 SEM images of (a, d) MnCe-GOMS, (b, e) MnCe-CMS, and (c, f) MnCe-CC at different magnifications; (g~k) EDS images of C, N, Mn, Ce, and O on MnCe-GOMS catalysts

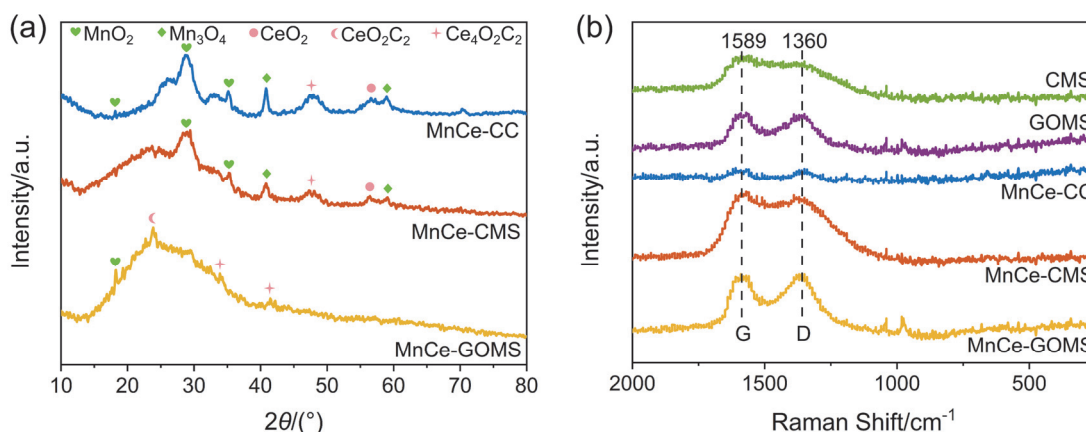


图3 MnCe-GOMS、MnCe-CMS 和 MnCe-CC 的(a) XRD 图和(b)拉曼图谱

Figure 3 (a) XRD and (b) Raman spectra of MnCe-GOMS, MnCe-CMS and MnCe-CC

碳(002)平面^[14a,29]. 三种材料的峰形较钝, 且只有少量的 Mn、Ce 衍射峰, 表明 Mn、Ce 高度分散在基底上, 并以无定形结构或结晶性差的形式存在^[30]. 出现与 MnO_2 (PDF#44-0141)、 CeO_2 (PDF#34-0394)、 $\text{Ce}_4\text{O}_2\text{C}_2$ (PDF#26-0356)相吻合的衍射峰, 证明 Mn、Ce 以不同氧化形态负载于三种基底上. 值得注意的是, MnCe-GOMS 催化剂上出现了 CeO_2C_2 (PDF#44-0398)的衍射峰, CeO_2C_2 已被证明具有富氧空位特性而用于电催化氧还原反应(ORR)^[31]. MnCe-GOMS 的 XRD 谱图中没有发现明显的 Mn_3O_4 峰, 表明 Mn 在 GOMS 材料表面具有更良好的分散性^[32].

通过拉曼光谱(图3b)对催化剂化学结构进行进一步分析, 所有材料均在 1360 、 1589 cm^{-1} 位置出现明显特征峰, 分别归于 GO 和 MS 中碳原子晶体的 D、G 峰^[33].

D 峰来源于 C—C 键和 C=C 键的伸缩振动, 反映材料的结构和缺陷情况; G 峰主要来自于 sp^2 杂化碳原子和 π 电子的伸缩振动, 因此 D、G 峰的强度比值($I(\text{D})/I(\text{G})$)代表 C 原子晶体的缺陷多少^[14a,34]. 以不同碳材料为基底, MnCe-CC 的 D、G 峰很弱. 经过不同处理的两种 MS 材料的 D、G 峰出现较大差异, GOMS 的 $I(\text{D})/I(\text{G})$ (0.98) 大于 CMS 的(0.79), 说明 GOMS 材料中形成了更多的 C 缺陷; MnCe-GOMS 与 MnCe-CMS 间也符合这一规律. 有碳缺陷的碳基材料不仅可以诱导局部电子的重新分布, 形成具有高电荷密度的位点, 还可以带来丰富的孔结构, 促进活性位点的暴露^[35]. 这些特性有助于加速质量和电荷转移效率, 从而具有较好的电化学反应性能^[36]. 具有碳缺陷的石墨烯已被证明有利于 1,2-二氯乙烷的电化学还原^[34a]. 值得注意的是, 负载 MnCe 后,

MnCe-GOMS 和 MnCe-CMS 的 G、D 峰均有明显的增强, 说明 Mn、Ce 元素通过某种相互作用负载在 MS 材料的碳结构上. 图中没有观察到明显的金属(金属氧化物)特征峰, 可能是因为金属元素在材料孔道及表面高度分散, 未能捕获到相关精细的信息.

2.2.3 表面官能团

为探究材料表面所含官能团, 测试了材料的固体红外(FTIR)光谱(图 4). 可以看出 MnCe-CC 没有明显的吸收峰, MnCe-CMS 和 MnCe-GOMS 的总体趋势相似, MnCe-GOMS 上 2946 和 814 cm^{-1} 位置峰分别归属于 MS 中 $-\text{CH}_2-$ 和 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_3$ 六元环, 而在 MnCe-CMS 上没有

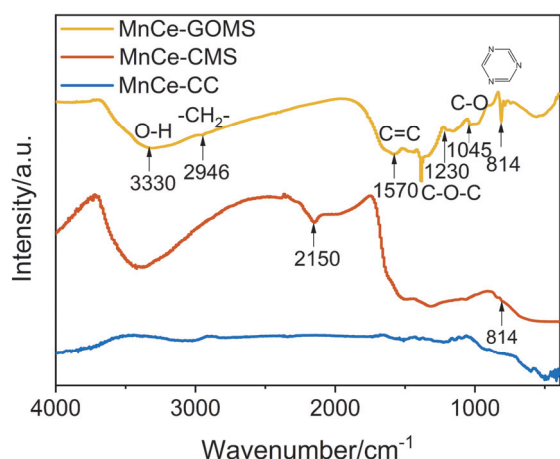


图 4 MnCe-GOMS、MnCe-CMS 及 MnCe-CC 的固体红外(FTIR)光谱
Figure 4 Solid-state infrared (FTIR) spectra of MnCe-GOMS, MnCe-CMS and MnCe-CC

明显的峰, 这可能是因为高温碳化破坏了 MS 的部分结构, 与前述 SEM 观测结果相符. MnCe-GOMS 上在 1230 cm^{-1} (C-O-C) 和 1045 cm^{-1} (C-O) 位置的峰与报道的 GO 特征峰一致^[37], 再次证明 GO 成功负载到 MS 上.

2.3 催化剂理化性能

2.3.1 碱性和 CO_2 吸附能力

CO_2 是酸性分子, 因此催化剂表面的碱性基团有利于 CO_2 的吸附与活化^[38]. 通过化学吸附仪测定 MnCe-MS 材料对 CO_2 的吸附能力(CO_2 -TPD). 两种材料均有 5 个明显的 CO_2 脱附峰(5a、5b), 小于 300 $^{\circ}\text{C}$ 归属于物理吸附或弱化学吸附位点, 300~600 $^{\circ}\text{C}$ 属于中等强度化学吸附位点, 600~800 $^{\circ}\text{C}$ 属于强化学吸附或是材料发生分解产生物质的峰. 对 CO_2 -TPD 结果进行定量分析(表 2), 相同质量 MnCe-GOMS 的 CO_2 总吸附量是 MnCe-CMS 的 1.35 倍, 这可能是因为高温碳化破坏了 MS 部分内部结构, 导致材料收缩、孔道塌陷, 比表面积减小, 从而减少了 CMS 的 CO_2 吸附位点. 对比峰位置及面积, 可以发现 MnCe-CMS 以强吸附位点为主, 而 MnCe-GOMS 以中强度吸附位点为主. 理想的 CO_2 RR 电催化剂既要求催化位点紧密结合 CO_2 , 以便于 CO_2 在材料表面活化并发生反应, 但又要求不能过于紧密导致相应的激活势垒增加^[1a]. 中强度吸附位点满足这一要求, 既利于 CO_2 吸附活化, 也具有相对适中的能垒. 因此以中强度吸附位点为主的 MnCe-GOMS 的 CO_2 RR 性能优于以强吸附位点为主的 MnCe-CMS.

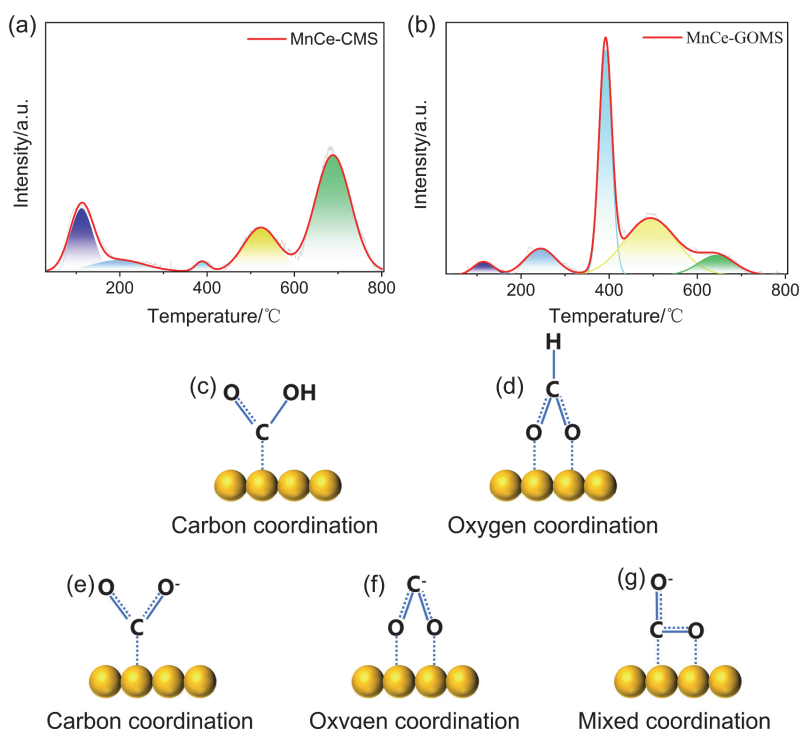


图 5 (a) MnCe-CMS 和 (b) MnCe-GOMS 的 CO_2 -TPD 曲线; (c~g) CO_2 的五种吸附类型, 经参考文献^[39]许可重绘

Figure 5 CO_2 -TPD curves of (a) MnCe-CMS and (b) MnCe-GOMS; (c~g) five types of CO_2 adsorption on the catalyst surface, redrawn with permission from ref.^[39]

表2 MnCe-CMS 和 MnCe-GOMS 的 CO₂ 吸附位点及其占比Table 2 CO₂ adsorption sites and the percentage of each fraction of MnCe-CMS and MnCe-GOMS.

Adsorption site types		Weak adsorption		Medium adsorption		Strong adsorption	Amount
		1#	2#	3#	4#	5#	
		(30~180 °C)	(180~350 °C)	(350~430 °C)	(400~600 °C)	(600~800 °C)	
MnCe-CMS	Area	34.45	14.98	3.10	35.42	95.67	183.62
	Proportion%	18.76	8.16	1.69	19.29	52.10	100
MnCe-GOMS	Area	9.28	28.01	94.40	101.29	24.48	248.18
	Proportion%	3.60	10.88	36.67	39.34	9.51	100

推测这 5 个吸附位点可能与 CO₂ 在催化剂表面的 5 种吸附形态有关(图 5c~5g). *COOH(图 5c)和*OCHO(图 5d)是 CO₂ 协同质子-电子转移(CPET)活化的反应中间体^[40]; 此外, CO₂ 分子和活性位点电子转移介导形成三种构型的*CO₂⁻中间体: 碳配位(图 5e)、氧配位(图 5f)和混合配位结构(图 5g)^[39]. Mino 等^[41]通过 DFT 计算 CO₂ 不同吸附构型的形成能规律为碳配位(30.5 kJ·mol⁻¹)>*COOH (14.6 kJ·mol⁻¹)>混合配位(-87.4 kJ·mol⁻¹)构型, 其中混合配位最稳定, 碳配位最不稳定, 因此推测混合、碳配位构型分别对应于弱吸附态和强吸附态. *OCHO 被认为是甲酸生产的关键中间体^[10c], 因此推测其与 MnCe-GOMS 中的特征中吸附态有关. 上述推测还有待理论计算及原位表征的进一步证明.

2.3.2 表面价态元素及其含量

X 射线光电子能谱(XPS)用于获得催化剂表面 C 1s、O 1s、Mn 2p 和 Ce 3d 元素化学态及其相对原子浓度(表 3), 相关谱图相对于 284.8 eV 处的 C 1s 峰进行了电荷校正(图 6).

Mn 2p 光谱(图 6a)在 643 eV 和 654 eV 左右显示了 Mn2p_{3/2} 和 Mn 2p_{1/2} 的两个信号峰^[42], 峰拟合反卷积后, Mn 2p_{3/2} 可拟合为 3 个峰: Mn²⁺ (641.4±0.2 eV)、Mn³⁺ (642.1±0.2 eV)和 Mn⁴⁺ (643.8±0.2 eV)^[43], 表明 Mn²⁺、Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 在材料中共存^[44], 这与 XRD 的结果一致. Mn³⁺ 被认为在反应中既被还原又被氧化(Mn³⁺↔Mn⁴⁺和 Mn³⁺↔Mn²⁺)^[18], 可能作为中间体参与 CO₂RR 反应. MnCe-GOMS 中 Mn³⁺ 含量最高, 而 MnCe-CC 中 Mn³⁺ 含量最低(表 3). 观察三个材料的 Mn 2p_{3/2} 光谱, 以 MS 为载体的 Mn 峰位都向较低的结合能方向偏移, 证明 MS 结构与 Mn 间存在化学力作用, 改变了 Mn 原子周围的电子密度^[10c].

对 Ce 3d 光谱(图 6b)进行峰值拟合反卷积得到 8 个子峰, 分别为 V₁ (882.30±0.2 eV)、V₂ (884.70±0.2 eV)、V₃ (887.60±0.2 eV)、V₄ (898.40±0.2 eV)和 U₁ (901.10±0.2 eV)、U₂ (903.70±0.2 eV)、U₃ (907.60±0.2 eV)、U₄ (916.70±0.2 eV), 其中 V 和 U 分别代表 Ce 的 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 峰^[32,45]. 其中, V₂ 和 U₂ 归属于 Ce³⁺, 其余 6 个峰归属于 Ce⁴⁺^[46], 表明 Ce³⁺ 和 Ce⁴⁺ 两种阳离子均存在于材料表面, 与 XRD 分析一致. 对于 CO₂RR 过程, 已知的决速步骤之一是 CO₂ 分子在催化剂表面的吸附, 然后

获得一个电子形成 CO₂⁻^[47]. 研究表明 CeO₂ 能够在 (110)面产生具有低形成能的氧空位^[48], 并自身转化为 Ce³⁺, 因此 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 比值大小通常代表氧空位密度的大小^[49], 氧空位有利于 CO₂ 吸附和活化^[49], 以促进 CO₂ 在材料表面进一步被还原. MnCe-GOMS 材料中 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 值最大, 分别是 MnCe-CMS、MnCe-CC 的 2.24 倍、2.68 倍, 说明 MnCe-GOMS 材料中氧空位含量最大.

三种材料中 MnCe-CC 中碳含量最高, 有助于导电^[22]. 相对于 MnCe-CMS, MnCe-GOMS 的碳含量大幅提高, 这可能是掺入 GO 的原因^[28a]. C 1s 峰主要可分为 3 个峰(图 6c), 分别对应 C=C (284.75±0.2 eV)、C-N/C-O (285.57±0.2 eV)、C(O)OH (288.93±0.2 eV)^[22]. 值得注意的是, 不同于另外两种材料, MnCe-GOMS 中出现一个 π-π* 卫星特征峰, 这应该来自于 GO; 除了 GO 固有的 π-π 键, 研究表明, GO 还易与 CO₂ 形成 π-π 共轭, 促进 CO₂ 的活化^[14b]. 此外, 以 MS 为基底的材料中具有一定的 N 含量, 主要来自于 MS 中的 C-N 六元环. 有研究表明, 酸性 CO₂ 和碱性含氮表面官能团之间具有强相互作用, 因此 MS 中含氮官能团的存在可以促进 CO₂ 在材料表面上的物理吸附^[50].

O 1s 峰可以分为三个子峰(图 6d), 分别属于吸附氧 O_a (531.6~532.4 eV)、晶格氧 O_b (528.6~530.5 eV)和类碳酸盐或羟基物种的含氧基团 O_γ (532.6~534.3 eV)^[44]. 三种材料的氧种类及含量差距很大, MnCe-CC 中 O_γ 几乎为 0, 而 MnCe-GOMS 和 MnCe-CMS 中 O_γ 均较高, 因此推测 O_γ 主要来自于 MS 表面存在的羟基或碳酸盐等物质^[30]. MnCe-MS 材料 O_b 明显更低, 其中 MnCe-GOMS 中 O_b 最低, 说明 Mn、Ce 金属氧化态的占比低. 与此同时, MS 上可能与 C、N 配位的吸附氧含量增大, 这可由 C 1s 光谱中的 C-N/C-O 的含量变化佐证. 吸附氧有利于氧空位的形成, 对比不同类型氧原子占比, MnCe-GOMS 中的 O_a 占比最大, 为 48.62%. 说明 MnCe-GOMS 中的氧空位可能更多, 从而促进 CO₂ 的吸附与活化, 这与 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 比值的分析一致.

上述分析表明, Mn、Ce 成功负载到基底材料上, 并与 MS 载体之间存在化学力作用. 相对于 MnCe-CC, MnCe-MS 材料(特别是 MnCe-GOMS)中 Mn³⁺、Ce³⁺、O_a 及 N 含量更高. Mn³⁺ 具有可氧化及还原的潜力^[18], 因此推测其可能作为反应中间体参与 CO₂ 还原反应; 此外,

表3 C 1s, N 1s, O 1s, Mn 2p, Ce 3d 元素各价态的拟合峰面积及比例

Table 3 Fitted peak areas and ratios for each valence state of C 1s, N 1s, O 1s, Mn 2p, Ce 3d elements

Catalysts	Element content/%					Atomic ratio/%			
	C	N	O	Mn	Ce	Mn ³⁺ /Mn	Ce ³⁺ /Ce	O _a /O	O _B /O
MnCe-CC	60.10	0.37	30.33	3.60	5.57	30.75	9.30	46.81	53.19
MnCe-CMS	38.00	1.20	46.55	8.67	5.58	32.29	11.09	37.69	26.81
MnCe-GOMS	55.87	4.49	33.22	4.68	4.49	40.45	24.92	48.62	11.76

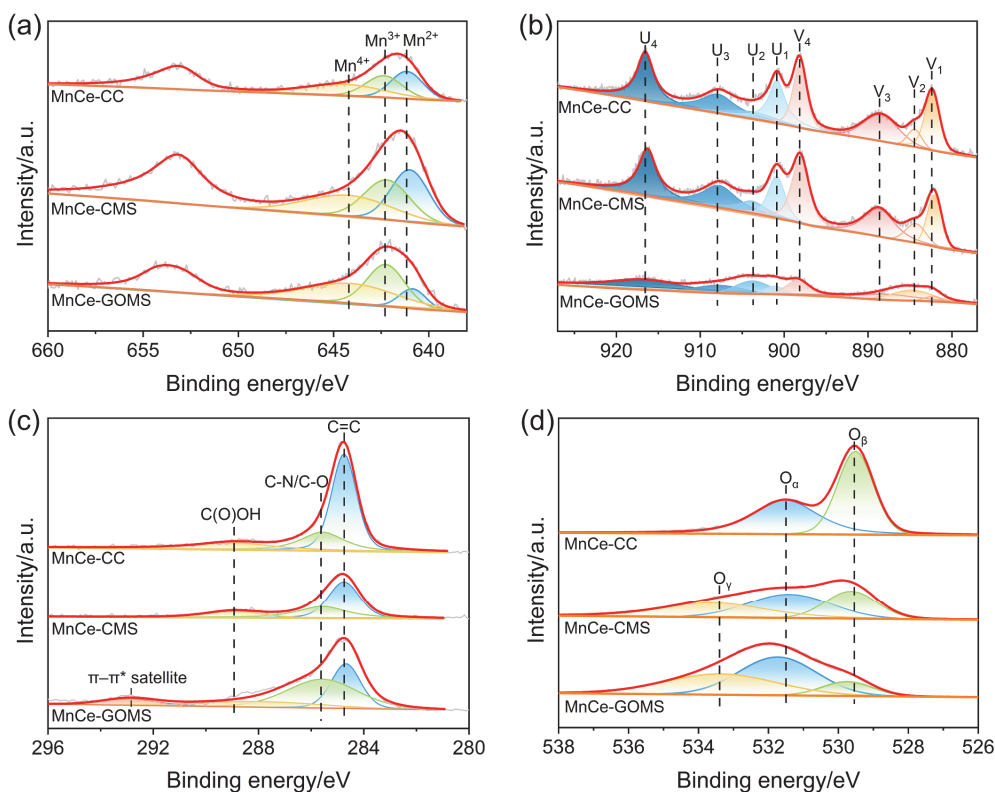


图6 MnCe-GOMS、MnCe-CMS 和 MnCe-CC 的 XPS 图: (a) Mn 2p; (b) Ce 3d; (c) C 1s; (d) O 1s

Figure 6 XPS spectra of MnCe-GOMS, MnCe-CMS and MnCe-CC: (a) Mn 2p; (b) Ce 3d; (c) C 1s; (d) O 1s

有研究表明 Mn 可以降低 CO₂ 活化成 HCOO* 的能垒, 从而促进 CO₂ 向甲酸的转化^[10c]. 高浓度 Ce³⁺ 和高浓度的 O_a 均表明 MnCe-GOMS 材料上含有高密度的氧空位, 氧空位已被证明在氧化物中可作为活性中心, 促进 CO₂ 的吸附, 大大降低 CO₂ 的活化屏障^[12,51]. 此外, MS 中含 N 官能团的存在进一步促进 CO₂ 在材料表面的吸附. 具体的内在反应机制还有待进一步的证明.

2.4 电化学性能测试结果

2.4.1 循环伏安(CV)和线性扫描伏安(LSV)测试

对比 MnCe-GOMS、MnCe-CMS、MnCe-CC 三种材料在饱和 CO₂ 气氛下的循环伏安(CV)曲线和扫描线性伏安(LSV)曲线(图 7a、7b). 可以看出, MnCe-GOMS (−15.6 mA·cm^{−2})和 MnCe-CMS (−15.4 mA·cm^{−2})催化剂上电流密度随电压变化更缓, 电压窗口更宽, 极限电流密度的绝对值小于 MnCe-CC (−18.2 mA·cm^{−2}), 说明 MnCe-CC 具有更好的电子传递能力. 在 MnCe-MS 催化剂中, MnCe-GOMS 的 CV 闭合面积及电流密度随电

压变化率均略大于 MnCe-CMS, 说明 MnCe-GOMS 的电容更大, 展现出更优的电化学性能. 所以电化学性能规律为 MnCe-CC>MnCe-GOMS>MnCe-CMS. 这是因为碳布紧密的碳纤维结构有利于电子的传递和迁移. 尽管 MnCe-CC 的电化学性能更好, 但其 Y_r 表示出劣势.

分别在 N₂ 和 CO₂ 饱和的 0.1 mol/L KHCO₃ 溶液中测定了 MnCe-GOMS 的 CV 和 LSV 曲线(图 7c、7d). 可以看出, 在相同外加电压的情况下, CO₂ 气氛中的电流密度明显大于 N₂ 气氛下的电流密度, 且 CO₂ 气氛下具有更大的极限电流密度, 表明 MnCe-GOMS 材料在 CO₂ 气氛下的电化学活性更强, 说明 CO₂ 参与了还原反应, 从而增大了电流信号.

2.4.2 电化学活性表面积(ECSA)测试

电化学表面积对反应活性有很大影响, 通过在非法拉第区间以不同扫描速率进行 CV 测试, 计算得到双层电容值(C_{dl}), 该值直接反映了 ECSA^[52], 如图 8 所示.

随着扫描速率从 20 mV/s 增加到 120 mV/s, CV 曲线

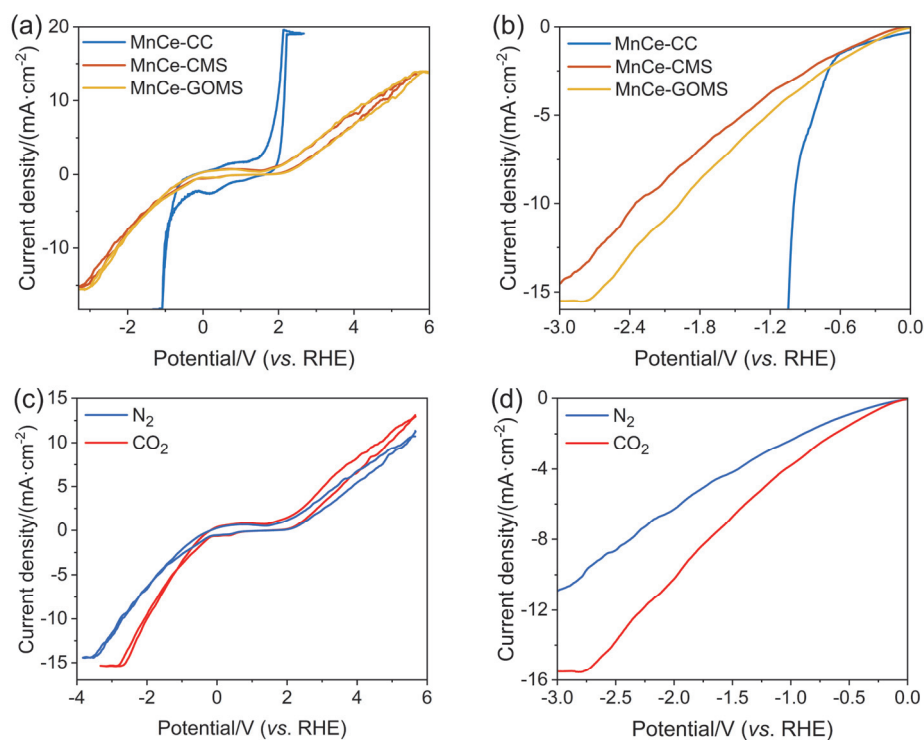


图7 MnCe-GOMS、MnCe-CMS及MnCe-CC的(a) CV曲线和(b) LSV曲线; MnCe-GOMS分别在通N₂和CO₂条件下的(c) CV和(d) LSV曲线
 Figure 7 (a) CV and (b) LSV curves of MnCe-GOMS, MnCe-CMS, and MnCe-CC; (c) CV and (d) LSV curves of MnCe-GOMS in N₂ and CO₂, respectively

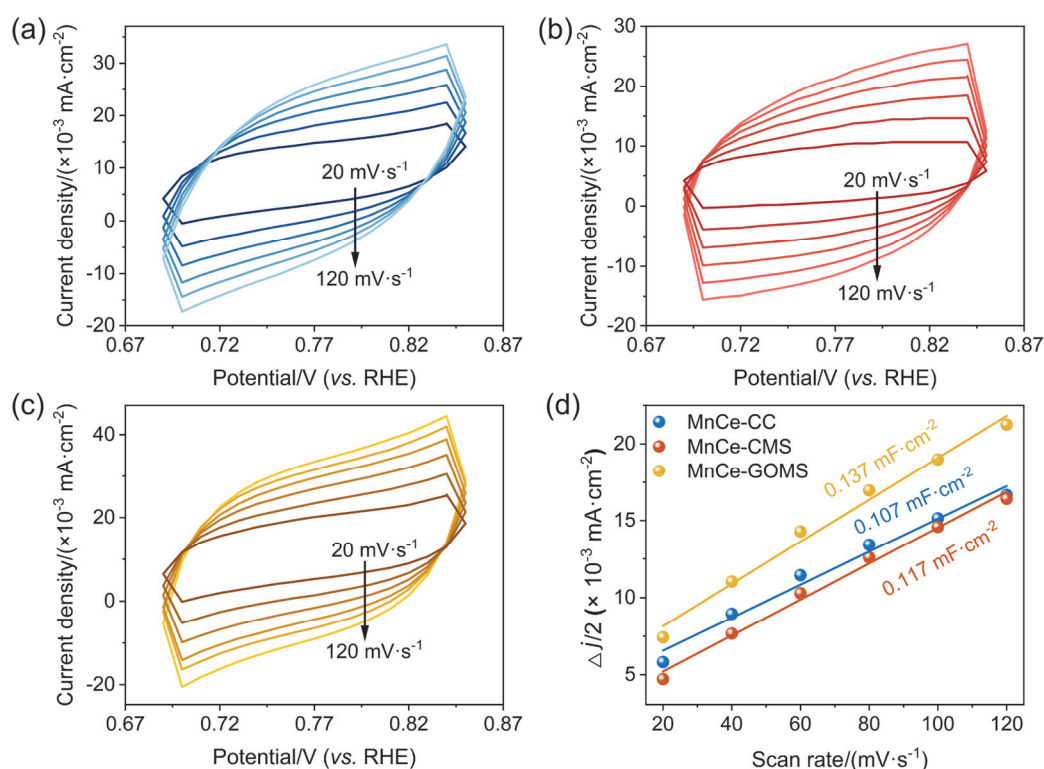


图8 (a~c) MnCe-CC、MnCe-CMS及MnCe-GOMS材料在电压窗口为0.69~0.85 V间、不同扫速(20~120 mV/s)下的CV曲线; (d) ECSA计算结果, 电流密度与扫速的线性关系
 Figure 8 (a~c) CV curves of MnCe-CC, MnCe-CMS and MnCe-GOMS in the voltage window of 0.69~0.85 V with different sweep rates (20~120 mV/s); (d) linear relationship between current density and sweep rates (ECSA)

面积都有规律地扩大. 图 8d 中通过对电流密度差与扫描速率的曲线进行线性拟合得到斜率, 即 C_{dl} 值, 表明电化学表面积大小关系为 $\text{MnCe-GOMS} > \text{MnCe-CMS} > \text{MnCe-CC}$, 这与 Y_f 及 FE_f 规律相符. 这归因于 MS 载体丰富空隙结构的特征, 有利于催化剂的负载与分散, 形成更多的活性位点, 具有更大的电化学表面积; 而且掺入 GO 后进一步增大了这种优势, 表明 MnCe-GOMS 的电化学活性位点数量较多, 从而具有较高的 Y_f 及 FE_f .

2.4.3 电化学阻抗谱(EIS)测试

除了 ECSA 测试外, 还对材料进行了电化学阻抗谱(EIS)分析. 三种材料的 EIS 图(图 9)显示高频圆弧部分和低频近似直线部分, 一种可能的等效电路图如图 9 所示, 其中电极的总阻抗归因于电极和电解质之间的内阻 R_s 、双电层电容 C_1 、法拉第电容 C_2 以及电荷转移电阻 R_{ct} ^[53]. EIS 曲线与横坐标的交点代表内阻的大小, 其中 MnCe-CC 的内阻最小, 电导率最高. 结合前面的产物分析, 电子传输能力较好的 MnCe-CC 的 FE_f 反而很低, 说明电能更多的用于发生副反应. 而相对于 MnCe-CMS 材料, MnCe-GOMS 的弧半径更小, 进一步证明 MnCe-GOMS 材料具有更小的阻抗和更高的导电率, 利于 CO_2 反应的发生.

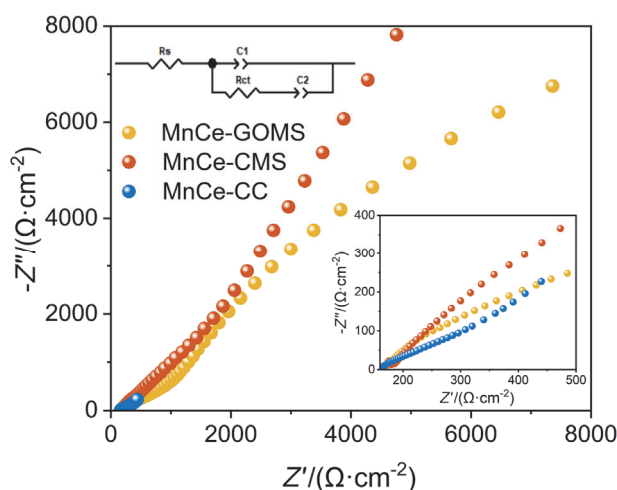


图 9 MnCe-GOMS、MnCe-CMS 及 MnCe-CC 的 EIS 曲线
Figure 9 EIS curves of MnCe-GOMS, MnCe-CMS and MnCe-CC

2.4.4 反应动力学研究

在描述多步电化学反应动力学关系的 Butler-Volmer 公式(3)中, 交换电流密度(i_0)可以用来描述电极反应的绝对反应速率, 即过电位(η)等于零时的电流密度. 传递系数(阴极为 α , 阳极为 β)分别反映电极电位对还原反应活化能和氧化反应活化能的影响. i_0 越高, 电极反应越容易, 但其值受多种条件影响. 因此通过不依赖于反应物浓度的非均相速率常数(k^0), 可以更方便地比较不同电极体系的性质. k^0 可由式(5)中的 i_0 计算. 式中 C_0^* 为 CO_2 的浓度, 即 32.93 mmol/L (由 25°C 下水的饱和溶解度估算). F 和 R 分别是法拉第常数和气体常数,

本文计算中所有的温度 T 均取常温 298.15 K . 计算反应的 Tafel 斜率 b 如式(4).

$$i = i_0(e^{-\alpha F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT}) \quad (3)$$

$$b = 2.3RT/\alpha F \quad (4)$$

$$k^0 = i_0/(nFC_0^*) \quad (5)$$

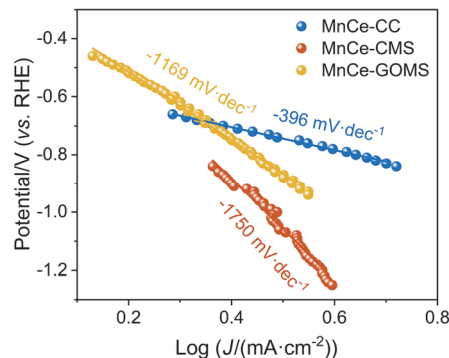


图 10 MnCe-GOMS、MnCe-CMS 及 MnCe-CC 的 Tafel 曲线
Figure 10 Tafel curves of MnCe-GOMS, MnCe-CMS and MnCe-CC

为了解电催化剂的固有特性, 通过拟合过电位与对数电流密度的关系得到 Tafel 曲线(图 10), 求得 b 值和 i_0 值(表 4). MnCe-GOMS 和 MnCe-CMS 较高的 b 值表明电化学反应速率受限于电流密度, 导致反应进行得比较慢, 需要更高的电位来激活. 相比于 MnCe-CMS , MnCe-GOMS 的 b 值更低, 表明其具有更快的电子转移, 即更快的反应动力学^[54]. 为进一步比较三个电极体系的性质, 根据式(5)计算 MnCe-CC 、 MnCe-CMS 、 MnCe-GOMS 的 k^0 值, 分别为 7.0×10^{-6} , 1.23×10^{-5} , $9.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 说明 MnCe-MS 材料更利于电极反应. 采用 Butler-Volmer 方程进行模拟, 得到 α 值(表 4). 在这个分析中, 甲酸氧化反应没有被考虑, 因为这种缓慢的氧化反应在负过电位可以被忽略, 即忽略 $e^{-\beta F\eta/RT}$ 项.

表 4 MnCe-GOMS、MnCe-CMS 及 MnCe-CC 动力学参数
Table 4 Kinetic fitting parameters for MnCe-GOMS, MnCe-CMS and MnCe-CC

Parameters	MnCe-CC	MnCe-CMS	MnCe-GOMS
$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	-396	-1750	-1169
$i_0/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.042	0.783	0.575
$k^0/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	7.0×10^{-6}	1.23×10^{-5}	9.1×10^{-6}
α	-0.149	-0.034	-0.051

2.5 MnCe-MS 特点及其还原 CO_2 产甲酸过程

根据上述表征与电化学分析, 表 5 总结了以不同基底材料为载体的 MnCe 催化剂的性能. 对比常用的金属泡沫及碳布基底材料, MS 体现出其作为基底材料的独特优势. 物理性能上, MS 具有高孔隙率、大比表面积的特点, 有利于 CO_2 吸附、金属组分的均匀分散. 化学性能上, 这种由 C、N 元素组成的三维有序结构材料, 易通过调控形成富含碳、氮缺陷的催化剂, 并与金属元素

形成化学作用, 促进 CO_2 的吸附、活化与还原. 实验证明了 MnCe-MS 材料具有较好的甲酸生产速率及法拉第效率(图 11a); 此外, 相对于研究中的 CoO/RGO@NF (65.20%, -0.76 V)^[1c]和 Sn/GO (60.00%, -1.05 V)^[15a], MnCe-GOMS (75.72%, -0.6 V)也展现出其高法拉第效率的优势. 从经济角度考虑, MnCe-MS 材料还具有低成本和易制得性的优点, 有望实现未来工业化大规模生产和利用.

然而, 在初期实验中, 该材料还存在低稳定性的问题, 如图 11b, 反应 1 h 后, 电流密度明显降低, 甲酸产率也降低 40%; 这可能是采用普通浸渍法(MnCe-CMS 及 MnCe-GOMS 材料的制备方法如图 12a)导致负载组分在反应过程中容易脱落的缘故; 后续通过改进制备方法(如水热法、煅烧法等)和制备条件(温度、负载量、气

氛等)提高其电化学活性和稳定性, 将更有利于 MS 材料未来在电催化 CO_2RR 中的发展与应用.

CO_2 在 MnCe-GOMS 催化剂上还原为甲酸的示意图如图 12b 所示. 结合机理分析, CO_2 吸附在 MS 材料表面及内部空隙中, 在材料表面碳缺陷、氧空位及含 N 基团作用下, 促进 CO_2 的吸附及活化生成 $^*\text{CO}_2^-$ 或 $^*\text{OCHO}$ 关键中间体, 并在阴极获得 e^- 及 H^+ 还原为甲酸. 在这个过程中, Mn 促进 CO_2 吸附、促进电子传输、降低了 CO_2 活化成 $^*\text{COOH}$ ^[55]、 HCOO^* ^[10c]的能垒, 分别可能促进路径 1、2 的进行; 而 Ce 通过调控氧空位的形成, 促进 CO_2 的吸附和活化; 此外, 研究还表明, Ce 的存在可以降低 $^*\text{OCHO}$ 中间体的形成能、调控材料使其对 $^*\text{OCHO}$ 的吸附能更负, 并且提高材料对 $^*\text{H}$ 的能垒, 从而抑制 HER 竞争反应^[11-12], 可能促进反应路径 2 的进

表 5 不同基底上负载 MnCe 材料的性能对比

Table 5 Performance comparison of MnCe materials loaded on different substrates

Catalysts	Carrier	Advantages	Disadvantages	Potentiostatic properties
MnCe-CMS MnCe-GOMS	Melamine foam (MS)	High FE, high yield and low cost	Low conductivity and poor stability	Wider potential range ($-0.2 \sim -3\text{ V}$)
MnCe-CC	Carbon cloth (CC)	Higher FE	Low yield	Narrower potential range ($0 \sim -1\text{ V}$)
MnCe-CF MnCe-NF	Metal foams	High conductivity and higher yield	Low FE, severe HER competitive response and poor reproducibility	Narrow potential range ($< -0.7\text{ V}$)

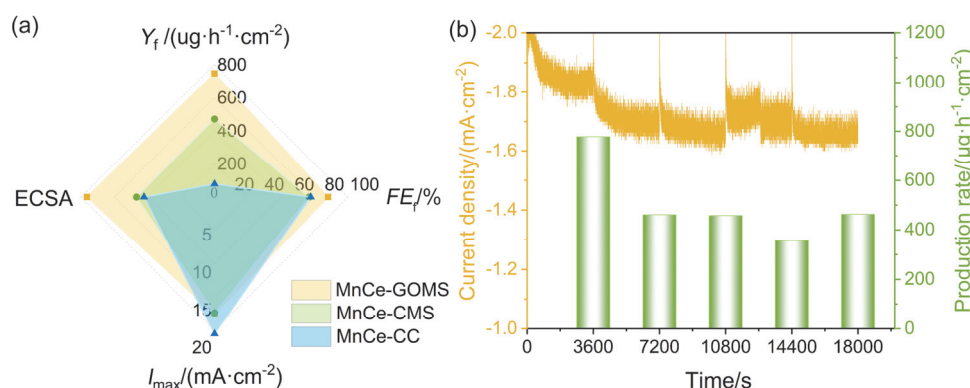


图 11 (a) MnCe-GOMS、MnCe-CMS 及 MnCe-CC 性能对比; (b) MnCe-GOMS 材料在 -1.0 V 外加电压下的稳定性测试

Figure 11 (a) Comparison of MnCe-GOMS, MnCe-CMS and MnCe-CC materials; (b) stability test of MnCe-GOMS at -1.0 V

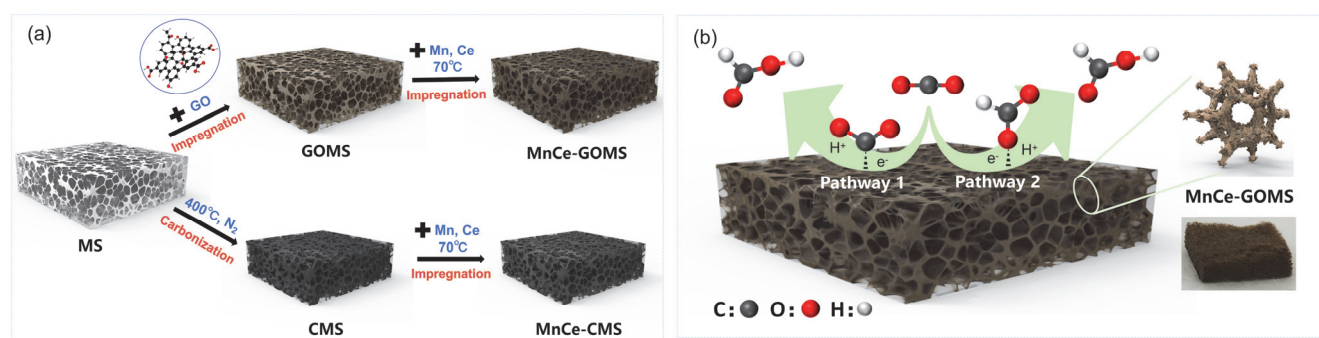


图 12 (a) MnCe-GOMS 和 MnCe-CMS 的制备过程; (b) MnCe-GOMS 电催化 CO_2 还原生成甲酸示意图

Figure 12 (a) Preparation of MnCe-GOMS and MnCe-CMS; (b) schematic diagram of electrocatalytic CO_2 reduction to formic acid by MnCe-GOMS

行. $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{OCHO}^{\cdot-}$ 两种中间体分别对应两条反应路径, 具体反应过程如下^[1a,56]:

路径 1:



路径 2:



3 结论

采用简单的浸渍法在不同基底上制备了 MnCe 材料 (MnCe-GOMS、MnCe-CMS 和 MnCe-CC). 表征分析表明, MS 特有的大孔隙率和规则的孔结构, 有助于催化剂的分散与负载, 促进 CO_2 的质量传输与吸附, 为 CO_2RR 提供更大的反应空间. MnCe-MS 材料中高密度的碳缺陷、氧空位及含氮官能团, 有利于 CO_2 的吸附与活化. 因此, 对比 MnCe-CC, MnCe-CMS 和 MnCe-GOMS 表现出更高的甲酸生产速率 (Y_f 在 -0.4 V vs. RHE 分别提高到 2.3、2.8 倍)、法拉第效率 (FE_f 分别提高 2.3、2.5 倍) 和更宽的反应电位 ($-0.2 \sim 3$ V). 其中, MnCe-CMS 的最大 FE_f 为 63.04% (-0.4 V), 最佳 Y_f 为 $470.89 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-3.0 V). 此外, MnCe-GOMS 中 GO 的掺入, 进一步促进 Mn、Ce 的分散、增大碳缺陷密度, 进而促进 CO_2 的吸附与活化. 因此, MnCe-GOMS 的 CO_2RR 性能最佳, Y_f 能达到 $746.9 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-0.8 V), 最高 FE_f 为 75.72% (-0.6 V). 在这个过程中, Mn 有效促进电子传输, Ce 抑制析氢竞争反应、形成氧空位, 共同促进 CO_2 的吸附、活化与转化, 从而推动甲酸生成. 反应过程中未检测出其他产物 (如, 乙酸、甲醇、乙醇、一氧化碳、甲烷), 表明 MnCe-MS 具有较好的甲酸选择性. 总之, 本研究提出了一种新型、廉价、高效的 MnCe-MS 材料用于电催化 CO_2 还原产甲酸.

4 实验部分

4.1 材料

所有试剂均为分析纯, 无需进一步纯化. 三聚氰胺海绵 (MS)、碳布 (CC)、泡沫镍 (NF)、泡沫铜 (CF)、乙酸锰、高锰酸钾、硝酸铈、硝酸钠、浓硫酸、30% (w) 过氧化氢购自国药集团, 碳酸氢钾购自阿拉丁, 石墨粉购自麦克林.

4.2 催化剂制备

依次用乙醇、盐酸和去离子水在超声条件下对 NF、CF 进行预处理. 立刻将 NF、CF、CC 浸入制备好的 MnCe 浸渍前体液中超声处理 1 h, 静置 12 h 后烘干; 干燥后置于马弗炉中 400°C 焙烧 3 h, 得到 MnCe-NF、MnCe-

CF 和 MnCe-CC 催化剂.

在 N_2 气氛下, MS 在管式炉中 400°C 碳化 3 h 制得 CMS. 将 CMS 剪成 $2\text{ cm} \times 2.5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 大小, 向 CMS 滴加 5 mL MnCe 前体液使其吸附饱和, 静置 4 h 后烘干. 然后在 N_2 气氛下, 管式炉中 400°C 焙烧 3 h, 制得 MnCe-CMS 材料.

采用 Hummers 法制备氧化石墨烯 (GO)^[57]. 称取 5 g 石墨粉和 3 g 硝酸钠在冰浴条件下缓慢加入 120 mL 浓 H_2SO_4 中搅拌 0.5 h, 缓慢加入 20 g KMnO_4 , 搅拌 3 h 后 35°C 水浴继续搅拌 0.5 h. 加入 600 mL 去离子水, 将温度升至 95°C 搅拌反应 1 h; 温度逐渐降至 60°C 后加入 15 mL 30% (w) H_2O_2 , 等待降至室温, 混合物颜色变为亮黄色并起泡. 用去离子水洗涤、离心至中性. 将 15 mL GO 溶液 (3 g/L) 滴到 $3\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的 MS 上静置 4 h, 50°C 烘干制备 GOMS; 滴加 15 mL 的 MnCe 前体液使其吸附饱和, 70°C 水浴 4 h, 烘干得到 MnCe-GOMS.

4.3 产物检测

CO_2 还原的气态产物可能有 CO 、 CH_4 等, 由配备有 FID 检测器的气相色谱 GC-4000A 测定; 液态产物可能有酸类、醇类等, 其中甲酸、乙酸由高效液相色谱 LC-20AT 测定, 甲醇、乙醇由气相色谱 GC-2014C 测定.

4.4 电化学性能

4.4.1 测试条件

所有电化学测试均在三电极体系下进行, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂片电极, 采用 30 mL 密闭的 “H 型” 双池电解槽作为反应容器, 两池加入 20 mL 的 0.1 mol/L KHCO_3 电解液, 阴极和阳极室中间装 Nafion 117 质子交换膜, 浸入溶液中的工作电极面积为 1 cm^2 , 测试前先以 30 sccm (mL/min) 的速率持续向池中通入 N_2 或 CO_2 气体 15 min.

4.4.2 电位换算

将电极电位转换为相对于标准氢电极 (HER) 的值 (Eq. 11), 其中 0.1 mol/L KHCO_3 的 $\text{pH}=8$, $E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}}=0.1976\text{ V vs. RHE}$.

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag}/\text{AgCl}) + E^\circ_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + 0.0591 \times \text{pH} \\ = E(\text{vs. Ag}/\text{AgCl}) + 0.6704 \quad (11)$$

4.4.3 法拉第效率 FE

在不同的电位下的电催化过程中, 通过液相色谱法测出甲酸的物质的量 (n). 在电化学工作站上可以直接读出电催化过程中消耗的电量 (Q). 根据如下公式可以求出甲酸的法拉第效率 (FE_f):

$$FE_f = N_f/N_T \times 100\% = aenN_A/Q \times 100\% \quad (12)$$

式中, N_f 为目标反应实际消耗电荷量; N_T 为流过外电路的总电荷量; a 为反应转移电子数, 生成甲酸转移 2 电子; $N_A=6.022 \times 10^{23}$ (阿伏伽德罗常数); $e=1.6 \times 10^{-19}\text{ C}$ (电子电量).

4.5 样品表征

使用场发射扫描电子显微镜 GeminiSEM500 观察材料的微观结构图像(SEM), 并且通过 X 射线能谱分析(EDS)测定元素分布情况. 使用装配 Cu K α ($\lambda=1.5406$ Å)辐射的 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪检测样品的晶型结构(XRD), 以 10 (°)/min 的扫描速率在 2θ 为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 的范围之间测定. 通过配置了 Cu K α 射线的 Thermo Scientific K-Alpha 仪器进行检测 X 射线光电子能谱(XPS), 以 C1s 峰(BE=284.8 eV)为标准进行标定. 使用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪检测样品的组成, 使用 KBr 压片法探究不同材料的状态. 拉曼光谱由雷尼绍拉曼系统 Thermo Fisher Scientific DXR2 记录. 激发源为 Ar⁺源, 入射激光强度小于 10 mW. 使用 PCA-1200 化学吸附分析仪测定 CO₂ 的吸附能力及碱性位点(CO₂-TPD), 60 °C 吸附 CO₂, 而后在 N₂ 气氛下以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升到 800 °C 完成脱附, TCD 检测器记录 CO₂ 脱附量.

References

- (a) Lei, Y. R.; Wang, Z.; Bao, A.; Tang, X. L.; Huang, X. B.; Yi, H. H.; Zhao, S. Z.; Sun, T.; Wang, J. Y.; Gao, F. Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, 453, 139663. (b) Jiang, Y.; Li, G.; Chen, Q.; Xu, Z.; Lin, S.; Guo, G. *Acta Chim. Sinica* **2022**, 80, 703 (in Chinese). (蒋银龙, 李国超, 陈青松, 徐忠宁, 林姗姗, 郭国聪, 化学学报, **2022**, 80, 703). (c) Guo, Q.; Fu, J. L.; Zhang, C. Y.; Cai, C. Y.; Wang, C.; Zhou, L. H.; Xu, R. B.; Wang, M. Y. *J. Electrochem.* **2021**, 27, 449 (in Chinese). (郭茜, 富佳龙, 张成燕, 蔡超越, 王城, 周丽华, 许瑞波, 王明艳, 电化学, **2021**, 27, 449).
- (a) Yang, Y.; Zhang, H. Y.; Wang, Y.; Shao, L. H.; Fang, L.; Dong, H.; Lu, M.; Dong, L. Z.; Lan, Y. Q.; Zhang, F. M. *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2304170. (b) Lan, B. Y.; Shi, H. F. *Acta Phys. Chim. Sinica* **2014**, 30, 2177 (in Chinese). (蓝奔月, 史海峰, 物理化学学报, **2014**, 30, 2177).
- (a) Jiang, Q. *Chin. J. Appl. Chem.* **2001**, 18, 536 (in Chinese). (江琦, 应用化学, **2001**, 18, 536). (b) Song, Z. J.; Liu, J.; Bai, Y.; Li, J. Y.; Peng, J. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2023**, 43, 2068 (in Chinese). (宋姿洁, 刘俊, 白赢, 厉嘉云, 彭家建, 有机化学, **2023**, 43, 2068). (c) Cui, G. Q.; Hu, Y. Y.; Lou, Y. J.; Zhou, M. X.; Li, Y. M.; Wang, Y. J.; Jiang, G. Y.; Xu, C. M. *Acta Chim. Sinica* **2023**, 81, 1081 (in Chinese). (崔国庆, 胡溢峰, 娄颖洁, 周明霞, 李宇明, 王雅君, 姜桂元, 徐春明, 化学学报, **2023**, 81, 1081). (d) Liu, C. H.; Guo, X. M.; Zhong, C. L.; Li, L.; Hua, Y. X.; Mao, D. S.; Lu, G. Z. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2016**, 32, 1405 (in Chinese). (刘超恒, 郭晓明, 钟成林, 李亮, 华玉喜, 毛东森, 卢冠忠, 无机化学学报, **2016**, 32, 1405).
- Zhang, J. F.; Wang, L.; Sun, Y. **2016**, 79, 958 (in Chinese). (张佳凤, 王黎, 孙杨, 化学通报, **2016**, 79, 958).
- (a) Zhang, W.; Yi, H.; Ma, L.; Zhu, G.; Zhong, J. *Adv. Sci.* **2017**, 5, 1700275. (b) Cheng, Y.; Yang, S. Z.; Jiang, S. P.; Wang, S. Y. *Small Methods* **2019**, 3, 1800440.
- Mori, K.; Futamura, Y.; Masuda, S.; Kobayashi, H.; Yamashita, H. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 4094.
- Li, F. J. *Electrochim. Acta* **2020**, 332, 135457.
- Hussain, N.; Abdelkareem, M. A.; Alawadhi, H.; Elsaid, K.; Olabi, A. *Chem. Eng. Sci.* **2022**, 258, 117757.
- Kortlever, R.; Peters, I.; Koper, S.; Koper, M. T. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3916.
- (a) Zhai, J. R.; Kang, Q. L.; Liu, Q. Y.; Lai, D. W.; Lu, Q. Y.; Gao, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 608, 1942. (b) Zhang, T.; Verma, S.; Kim, S.; Fister, T. T.; Kenis, P. J.; Gewirth, A. A. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 875, 113862. (c) Zhang, A.; Liang, Y. X.; Li, H. P.; Zhao, X. Y.; Chen, Y. L.; Zhang, B. Y.; Zhu, W. G.; Zeng, J. *Nano Lett.* **2019**, 19, 6547. (d) Feng, J.; Gao, H.; Zheng, L.; Chen, Z.; Zhang, X. *Nat. Commun.* **2020**, 11, 1. (e) Su, X. Z.; Jiang, Z. L.; Zhou, J.; Liu, H. J.; Zhou, D. N.; Shang, H. S.; Ni, X. M.; Peng, Z.; Yang, F.; Chen, W. X. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 1. (f) Lee, S.; Kim, M.; Lee, K. T.; Irvine, J. T.; Shin, T. H. *Adv. Energy Mater.* **2021**, 11, 2100339. (g) Hod, I.; Sampson, M. D.; Deria, P.; Kubiak, C. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *ACS Catal.* **2015**, 5, 6302. (h) Li, Y.; Adli, N. M.; Shan, W.; Wang, M.; Zachman, M. J.; Hwang, S.; Tabassum, H.; Karakalos, S.; Feng, Z.; Wang, G. *Energy Environ. Sci.* **2022**, 15, 2108. (i) Chu, S.; Li, X.; Robertson, A. W.; Sun, Z. *Acta Phys. Chim. Sinica* **2021**, 37, 5.
- Li, X.; Qian, N. K.; Ji, L.; Wu, X. Q.; Li, J. J.; Huang, J. B.; Yan, Y. C.; Yang, D. R.; Zhang, H. *Nanoscale Adv.* **2022**, 4, 2288.
- Ren, X. X.; Gao, Y. G.; Zheng, L. R.; Wang, Z. Y.; Wang, P.; Zheng, Z. K.; Liu, Y. Y.; Cheng, H. F.; Dai, Y.; Huang, B. B. *Surf. Interfaces* **2021**, 23, 100923.
- Huang, C.; Liu, J. H.; Huang, H. H.; Xu, X. F.; Ke, Z. F. *Chin. Chem. Lett.* **2022**, 33, 262.
- (a) Yan, X. C.; Dong, H.; Tong, H.; Wang, Y.; Shao, L. H.; Du, Y. J.; Ge, J. T.; Fang, W. B.; Zhang, F. M. *Appl. Surf. Sci.* **2023**, 157828. (b) Chen, Q.; Kuang, Q.; Xie, Z. X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, 79, 10 (in Chinese). (陈钱, 匡勤, 谢兆雄, 化学学报, **2021**, 79, 10).
- (a) Lei, F.; Liu, W.; Sun, Y.; Xu, J.; Liu, K.; Liang, L.; Yao, T.; Pan, B.; Wei, S.; Xie, Y. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12697. (b) Li, H.; Olo-man, C. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 1105. (c) Zhao, Y.; Miao, Z.; Wang, F.; Liang, M.; Liu, Y.; Wu, M.; Diao, L.; Mu, J.; Cheng, Y.; Zhou, J. *J. Environ.* **2021**, 9, 105515.
- Ma, L. B.; Hu, Y.; Chen, R. P.; Zhu, G. Y.; Chen, T.; Lv, H. L.; Wang, Y. R.; Liang, J.; Liu, H. X.; Yan, C. Z. *Nano Energy* **2016**, 24, 139.
- (a) Wang, R. F.; Liu, Y. C.; Kong, Y. F.; Xie, P.; Zhao, S. L. *Chem. Eng. J.* **2023**, 144049. (b) Ning, S. L.; Wang, J. G.; Xiang, D.; Huang, S. B.; Chen, W.; Chen, S. W.; Kang, X. W. *J. Catal.* **2021**, 399, 67.
- Wang, C. Z.; Tang, X. L.; Yi, H. H.; Gao, F. Y.; Ni, S. Q.; Zhang, R. C.; Shi, Y. R. *Colloids Surf., A* **2021**, 612, 126007.
- Liang, Z. J.; Fadhel, B.; Schneider, C. J.; Chaffee, A. L. *Adsorption* **2009**, 15, 429.
- Lee, J. S.; Park, G. S.; Kim, S. T.; Liu, M.; Cho, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 3, 1026.
- Li, W.; Chen, J. W.; Xiao, Z. L.; Xing, J. B.; Yang, C.; Qi, X. P. *Carbon* **2021**, 174, 758.
- Wu, Y. L.; Yan, H.; Dai, Y.; Zhang, B. H. *J. Shanghai Univ., Nat. Sci. Ed.* **2023**, 29, 2. (in Chinese) (吴艳玲, 鄢浩, 戴扬, 张宝华, 上海大学学报(自然科学版), **2023**, 29, 2).
- Wang, C. Z.; Gao, F. Y.; Yu, Q. J.; Yi, H. H.; Ni, S. Q.; Tang, X. L. *Mater. Rep.* **2021**, 35, 21079 (in Chinese). (王成志, 高凤雨, 于庆君, 易红宏, 倪书权, 唐晓龙, 材料导报, **2021**, 35, 21079).
- Long, C.; Li, X.; Guo, J.; Shi, Y. A.; Liu, S. Q.; Tang, Z. Y. *Small Methods* **2018**, 3, 1800369.
- Albero, J.; Peng, Y.; García, H. *ACS Catal.* **2020**, 10, 5734.
- Duan, J. Y.; Liu, T. Y.; Zhao, Y. H.; Yang, R. O.; Zhao, Y.; Wang, W. B.; Liu, Y. W.; Li, H. Q.; Li, Y. F.; Zhai, T. Y. *Nat. Commun.* **2022**, 13, 2039.
- Lu, X.; Li, Z. Y.; Liu, Y. A.; Tang, B.; Zhu, Y. C.; Razal, J. M.; Pakdel, E.; Wang, J. F.; Wang, X. G. *J. Cleaner Prod.* **2020**, 246, 118949.
- (a) Li, Y.; Li, S.; Zhang, T.; Shi, L. L.; Liu, S. T.; Zhao, Y. *J. Alloys Compd.* **2019**, 792, 424. (b) Zhu, H. G.; Chen, D. Y.; An, W.; Li, N. J.; Xu, Q. F.; Li, H.; He, J. H.; Lu, J. M. *Small* **2015**, 11, 5222.
- Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **2014**, 195, 145.
- Venkataswamy, P.; Jampaiah, D.; Lin, F.; Alxneit, I.; Reddy, B. M. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 349, 299.
- (a) Wang, G. D.; Xiang, W. J.; Liu, H. Z.; Yin, Y. Z.; Ma, D. D.; Ma, J. F. *ACS Appl. Energy Mater.* **2023**, 6, 10155. (b) Zhang, M. X.; Peng, H.; Sun, K. J.; Xie, X.; Lei, X. F.; Liu, S. T.; Ma, G. F.; Lei, Z. Q. *Chin. J. Chem.* **2022**, 40, 2763.
- Wang, Y. H.; Yao, C. Y.; Cao, Y. J.; Zhang, C.; Tang, W. X. *Ceram. Int.* **2023**, 49, 1137.
- Zhang, P.; Wang, R. T.; He, M.; Lang, J. W.; Xu, S.; Yan, X. B. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26, 1354.
- (a) Gan, G. Q.; Fan, S. Y.; Li, X. Y.; Wang, J.; Bai, C. P.; Guo, X. C.; Tade, M.; Liu, S. M. *ACS Catal.* **2021**, 11, 14284. (b) Adamu, H.; Dubey, P.; Anderson, J. A. *Chem. Eng. J.* **2016**, 284, 380.
- (a) Zhang, L. H.; Shi, Y. M.; Wang, Y.; Shiju, N. R. *Adv. Sci.* **2020**, 7, 1902126. (b) Ortiz-Medina, J.; Wang, Z. P.; Cruz-Silva, R.; Morelos-Gomez, A.; Wang, F.; Yao, X. D.; Terrones, M.; Endo, M. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1805717. (c) Tang, C.; Zhang, Q. *Adv. Mater.* **2017**,

- 29, 1604103.
- [36] (a) Zhu, J. W.; Huang, Y. P.; Mei, W. C.; Zhao, C. Y.; Zhang, C. T.; Zhang, J.; Amini, I. S.; Mu, S. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3859. (b) Wang, W.; Shang, L.; Chang, G. J.; Yan, C. Y.; Shi, R.; Zhao, Y. X.; Waterhouse, G. I.; Yang, D. J.; Zhang, T. R. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808276.
- [37] Nethravathi, C.; Rajamathi, M. *Carbon* **2008**, *46*, 1994.
- [38] Xu, J.; Roghabadi, F. A.; Luo, Y.; Ahmadi, V.; Wang, Q.; Wang, Z.; He, H. *J. Environ. Sci.* **2023**, *140*, 165.
- [39] Jia, Y. F.; Li, F.; Fan, K.; Sun, L. C. *Adv. Powder Mater.* **2021**, *1*, 1.
- [40] Birdja, Y. Y.; Pérez-Gallent, E.; Figueiredo, M. C.; Göttle, A. J.; Calle-Vallejo, F.; Koper, M. T. *Nat. Energy* **2019**, *4*, 732.
- [41] Mino, L.; Spoto, G.; Ferrari, A. M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25016.
- [42] Tang, X. L.; Wang, C. Z.; Gao, F. Y.; Ma, Y. L.; Yi, H. H.; Zhao, S. Z.; Zhou, Y. S. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104399.
- [43] (a) Shen, B. X.; Zhu, S. W.; Zhang, X.; Chi, G. L.; Patel, D.; Si, M.; Wu, C. F. *Fuel* **2018**, *224*, 241. (b) Larrubia, M. A.; Ramis, G.; Busca, G. *Appl. Catal., B* **2000**, *27*, L145. (c) Zawadzki, J.; Wiśniewski, M. *Carbon* **2003**, *41*, 2257.
- [44] Wang, F.; Xie, Z. B.; Liang, J. S.; Fang, B. Z.; Piao, Y. A.; Hao, M.; Wang, Z. S. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53*, 6989.
- [45] Wang, C. Z.; Gao, F. Y.; Ko, S. J.; Liu, H. H.; Yi, H. H.; Tang, X. L. *Chem. Eng. J.* **2022**, *434*, 134729.
- [46] Ho, C.; Yu, J. C.; Kwong, T.; Mak, A. C.; Lai, S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4514.
- [47] Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3423.
- [48] (a) Montini, T.; Melchionna, M.; Monai, M.; Fornasiero, P. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5987. (b) Kumari, N.; Haider, M. A.; Agarwal, M.; Sinha, N.; Basu, S. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16626.
- [49] Wang, Y. F.; Chen, Z.; Han, P.; Du, Y. H.; Gu, Z. X.; Xu, X.; Zheng, G. F. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7113.
- [50] Creamer, A. E.; Gao, B.; Zhang, M. *Chem. Eng. J.* **2014**, *249*, 174.
- [51] (a) Geng, Z. G.; Kong, X. D.; Chen, W. W.; Su, H. Y.; Liu, Y.; Cai, F.; Wang, G. X.; Zeng, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 6054; (b) Liu, L. J.; Jiang, Y. Q.; Zhao, H. L.; Chen, J. T.; Cheng, J. L.; Yang, K. S.; Li, Y. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1097.
- [52] Sheng, S.; Ye, K.; Gao, Y. Y.; Zhu, K.; Yan, J.; Wang, G. L.; Cao, D. X. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *602*, 325.
- [53] (a) Yang, X. X.; Chen, X.; Cao, H. L.; Li, C.; Wang, L. L.; Wu, Y. L.; Wang, C. Z.; Li, Y. *J. Power Sources* **2020**, *480*, 228741. (b) Li, Z. Y.; Yang, Y. S.; Ding, H.; Li, Z.; Wang, L.; Zhang, X.; Li, J.; Xie, W. F.; Hu, X. Y.; Wang, B. *Chem Catal.* **2023**, *3*, 10.
- [54] Zheng, W.; Nayak, S.; Yuan, W.; Zeng, Z.; Hong, X.; Vincent, K. A.; Tsang, S. C. E. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13901.
- [55] Wang, J.; Zheng, M. Y.; Zhao, X.; Fan, W. L. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5441.
- [56] (a) Wang, C.; Zhu, C.; Zhang, M.; Geng, Y.; Su, Z. *Adv. Theory Simul.* **2020**, *3*, 2000218. (b) Peng, L. W.; Zhang, Y.; He, R. N.; Xu, N. N.; Qiao, J. L. *Acta Phys. Chim. Sinica* **2023**, *39*, 2302037.
- [57] Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.

(Cheng, F.)