# 二维材料电催化剂的构建及其 CO, 还原应用的研究进展

# 刘 可 杨 雪 张天景 王 春 杨贵屏 安 燕 杨万亮\* (贵州大学化学与化工学院 贵阳 550025)

摘 要 近年来,随着温室效应即全球气候变暖引发的环境问题越来越严峻,CO<sub>2</sub>转化与再生引起了科学界的广泛关注,其中备受关注的是电催化 CO<sub>2</sub>还原。二维材料电催化剂可以将 CO<sub>2</sub>还原为高附加值的多碳化合物,但催化剂的设计、合成以及理论研究有待更多的探索。本文简要介绍了二维材料的分类和制备方法,并重点综述了石墨烯、MXenes、金属氧化物、二维 MOFs 和过渡金属硫族化合物等二维材料的构建以及其在 CO<sub>2</sub>还原电催化技术应用方面的最新进展。讨论了电催化 CO<sub>2</sub>还原的基本原理以及反应途径,指出了二维材料电催化剂面临的机遇和挑战,旨在对二维材料电催化剂的合成以及应用提供一些新的思路。

关键词 二维材料 电催化 CO2 还原 催化剂构建

# Progress in the Construction of 2D Electrocatalysts and Their Application in CO<sub>2</sub> Reduction

Liu Ke, Yang Xue, Zhang Tianjing, Wang Chun, Yang Guiping, An Yan, Yang Wanliang\* (College of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang, 550025)

Abstract In recent years, the greenhouse effect (global warming) has caused increasingly widespread and serious environmental problems. Therefore,  $CO_2$  conversion and regeneration has attracted extensive attention of the scientific community, among which the most concerned is electrocatalytic  $CO_2$  reduction. However, the 2D material electrocatalyst can reduce  $CO_2$  to high value-added multi-carbon compounds, but the design, synthesis and theoretical research of the catalyst require more exploration. In this paper, the construction of two-dimensional materials such as graphene, MXenes, metal oxides, two-dimensional MOFs and transition metal chalcogenides as well as the latest progress in the application of  $CO_2$  reduction electrocatalysis technology were reviewed, and the classification and preparation methods of two-dimensional materials were briefly introduced. The basic principle and reaction pathway of electrocatalytic  $CO_2$  reduction were discussed. The opportunities and challenges of two-dimensional electrocatalysts are pointed out in order to provide some new ideas for the synthesis and application of two-dimensional electrocatalysts.

Keywords Two-dimensional materials, Electrocatalysis, CO2 reduction, Catalyst construction

在过去几十年内,由于工业的快速发展,CO<sub>2</sub> 排放量显著增加。CO<sub>2</sub>对全球变暖和气候变化的 影响已成为世界面临的严峻挑战<sup>[1]</sup>。包括减少 CO<sub>2</sub>排放源、CO<sub>2</sub>的捕获/隔离/储存以及 CO<sub>2</sub>向 增值化合物的转化等各种环境可持续的策略已被 用来减少 CO<sub>2</sub>排放<sup>[2]</sup>。尽管 CO<sub>2</sub>捕获和封存是 减少 CO<sub>2</sub>排放的简单且有效的解决方案,但是这 种技术对于将来的大规模操作来说可能显得不安 全、不可持续并且昂贵。利用可持续能源以减轻目 前对化石燃料能源的依赖是解决全球变暖和气候 变化问题的办法之一。相比之下,电催化 CO<sub>2</sub> 还原 是一种有吸引力的方法,它能产生富含能量的烃燃 料,其可适合于开发可持续的碳中和系统<sup>[3]</sup>。

纳米材料按照维度可以分为:零维纳米材料、 一维纳米材料、二维纳米材料和三维纳米材料。 其中,二维材料由于具有优异的物化性质,如可调 谐带隙、室温高载流子迁移率和超宽带光吸收等 特点,成为物理学和材料科学领域的热门研究课

<sup>\*</sup> 联系人,杨万亮 男,博士,教授,主要从事能源与环境材料的制备及其应用研究,E-mail: yangwanlianghhhh@ 163. com 国家自然科学基金项目(22162008)和贵州省科技厅基础研究计划项目([2020]1Y055)资助 2023-02-28 收稿,2023-04-10 接受

题<sup>[4]</sup>。研究人员可以通过杂原子掺杂、化学修饰 甚至与其他纳米结构掺杂来控制 2D 材料的电子 结构、尺寸和原子暴露的晶面<sup>[5]</sup>。目前,二维材 料已广泛应用于纳米电子器件、场效应晶体管、自 旋光电探测器、传感器以及环境、催化、能量存储 和转换等领域<sup>[4]</sup>,其在电催化领域也具有巨大的 应用潜力。

本文综述了近年来二维材料在电化学能量转 换中的电催化作用的研究进展。在简要介绍了电 催化反应和二维纳米材料的基础上,重点介绍了 基于石墨烯、MXenes(二维过渡金属碳化物、氮化 物或碳氮化物)、二维金属有机骨架(MOFs)、二 维金属氧化物和过渡金属硫族化合物等二维材料 的 CO<sub>2</sub> 还原电催化技术新进展。

# 1 电化学 CO<sub>2</sub> 还原基础

由于热力学可行反应的动力学非常缓慢,电 化学 CO<sub>2</sub> 还原反应(CO<sub>2</sub>RR)通常需要有效的电 催化剂来克服高能垒。除此之外,电催化通常涉 及多电子转移过程,大多数反应以混合产物而不 是单一产物完成,这导致最后更复杂的分离和纯 化,因此需要合适的催化剂来选择性地形成所需 产物。

优良的电催化剂通常能同时满足以下要求: (1)催化活性高:反应可在较低的过电位下进行, 提高了能量利用率;(2)高选择性:由于催化体系 相对复杂,电催化过程中往往会生成多种化学产 物,选择合适的催化剂催化生成特定的产物具有 相当重要的意义;(3)导电性好:催化反应涉及多 个电子的转移,因此电子的迁移率会影响催化反 应的速率,良好的导电性会提高催化反应的速率; (4)稳定性好:催化剂的耐久性是促进电催化向 长期运行方向发展的关键指标;(5)经济问题:低 成本电催化剂的开发有利于提高化学反应的经济 效益,便于大规模应用。

# 1.1 电化学 CO<sub>2</sub> 还原原理

在化学反应中,反应分子中原有的化学键会 发生离解,形成新的化学键,这需要一定的活化 能。在一些化学反应难以发生的体系中,活化能 较高,这通常需要第三物质(催化剂)重排反应分 子的化学键,降低活化能,从而加速化学反应,控 制产物的选择性和立体规整性。

电催化还原 CO<sub>2</sub> 的反应通常是在 H 型电解

池、流动电解池中进行,CO<sub>2</sub>RR 需要一个由阴极、 阳极和电解质组成的电催化装置,包括工作电极、 参比电极和对电极(图 1)。CO<sub>2</sub>的电还原发生在 工作电极上。因此,由催化剂制成的工作电极是 CO<sub>2</sub>RR 研究的主要对象,将直接决定电催化 CO<sub>2</sub> 还原活性和转化效率。其中,碳基催化剂在负电 位下具有化学惰性,在水溶液中可以抑制 H<sub>2</sub>的 形成,提高 CO<sub>2</sub>还原活性。然而电中性 C 原子没 有催化活性位点,但可以通过杂原子掺杂来产生 吸附和活化 CO<sub>2</sub>的反应位点。



Fig. 1 Commonly used CO<sub>2</sub>RR devices

通常,多相电催化过程需要 CO<sub>2</sub> 吸附在电催 化剂表面上,电子/质量传递以切断 C-O 键并产 生 C-H 键,结构转变和还原产物从电催化剂表面 的解吸以及随后扩散到电解质溶液中<sup>[6]</sup>。所使 用的电催化剂和所施加的电极电位偏压是影响这 些过程并促进产物选择性的主要因素之一。从热 力学的角度来看,普遍接受的初级产物的 CO<sub>2</sub> 还 原(CRR)机制如下<sup>[7]</sup>:

 $CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O, E^0 = -0.52V$  (1)

$$\operatorname{CO}_2 + 2\operatorname{H}^+ + 2\operatorname{e}^- \rightarrow -\operatorname{HCOOH}, E^0 = -0.61 \operatorname{V} (2)$$

$$\mathrm{CO}_2 + 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{HCHO} + \mathrm{H}_2\mathrm{O}, E^0 = -0.51\mathrm{V}$$

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + 2H_2O, E^0 = -0.24V (4)$$
  
 $CO_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow C_2H_4 + 4H_2O, E^0 = -0.34V$ 

 $\operatorname{CO}_2 + 6\operatorname{H}^+ + 6\operatorname{e}^- \rightarrow \operatorname{CH}_3\operatorname{OH} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 = -0.38\mathrm{V}$ 

(6)

$$2H^{+}+2e^{-} \rightarrow H_{2}, E^{0}=-0.42V$$
 (7)

 $\mathrm{CO}_2 + \mathrm{e}^- \rightarrow \mathrm{CO}_2^{--}, E^0 = -1.9\mathrm{V}$  (8)

从反应(1)~(6)明显看出,CRR 平衡电势类 似于析氢反应(HER)(反应(7))的平衡电势。 实际上,这也对应于在水溶液中形成 H,作为 CRR 方法的主要副产物。此外,由于每种产物 (反应(1)~(6))的热力学势之间的微小差异,显 然期望提高产物的选择性是具有挑战性的。如反 应(8)所示,这进一步被驱动 CRR 过程的巨大能 量(电极电势)需求所复合<sup>[8]</sup>。

该反应(反应(8))是第一个 CRR 步骤,并激 发活化反应过程所需的大的超电势。在这一步骤 中,关键中间体是由第一个电子转移到 CO<sub>2</sub> 分子 形成的,具有大的过电位(1.90V,相对于 SHE), 这是由于将线性 CO<sub>2</sub> 分子弯曲成自由基阴离子 所需的能量。自由基瞬间与几个 H<sup>+</sup>耦合的多电 子转移反应,产生还原产物。然而,在实践中,这 些中间反应可能受到阻碍,因为析氧反应(OER) 与 CRR 在阳极处同时发生。为了避免这种情况, CO<sub>2</sub> 电解池中的阴极和阳极室通过离子交换膜分 开,以避免 CRR 产物的氧化,促进相应的离子 转移<sup>[9]</sup>。

## 1.2 电化学还原 CO<sub>2</sub> 的可能反应途径

从理论和实验的角度来看,研究人员试图揭示 CO<sub>2</sub>RR 在各种电极表面和反应条件下的活化 过程和机制<sup>[10,11]</sup>。图 2 说明了 CO<sub>2</sub>RR 期间产生 不同产物的可能反应途径<sup>[12]</sup>。甲酸和一氧化碳 是最容易从 CO<sub>2</sub>RR 衍生的 C1 产物,因为它们的 形成仅需要两个电子的转移。与 C1 产物相比, C<sub>2+</sub>产物具有更高的体积能量密度,并且可以直接 用作长链烃燃料、含氧化合物和聚合物的合成结 构单元。然而,C<sub>2+</sub>产物的形成与 C1 产物的形成 相比,需要更多的电子。CO 和 C<sub>2+</sub>产物的形成途 径简述如下。

CO<sub>2</sub>还原为 CO 是一个简单的双电子转移过 程。质子和电子分别从电解质溶液和外部电路转 移到吸附在催化剂表面上的 CO<sub>2</sub> 分子,其中 CO<sub>2</sub> 首先被还原成羧基(\*COOH)。第二个 H<sup>+</sup>/e<sup>-</sup>对 可以攻击\*COOH 中的氧原子(羟基氧),形成液 态 H<sub>2</sub>O 和吸收态 CO。最后,CO 作为产物从催化 剂解吸并扩散到电解质溶液中<sup>[11]</sup>。

与 CO 类似, HCOOH(甲酸)的形成也涉及通 过一个氧原子(单齿)或两个氧原子(双齿)结合 到过渡金属电极表面的中间体的简单双电子转 移。该中间体通过 CO<sub>2</sub> 插入金属-氢键与\*H 反 应或通过与溶液中的 H<sup>\*</sup>直接质子化而产生。另 一种途径是推测通过 CO<sub>2</sub><sup>--</sup>自由基与附近的水或 质子反应生成 HCOOH<sup>[13]</sup>。 在 C2 产物中,乙烯( $C_2H_4$ )是迄今为止研究 得最充分的产物,使用特定的催化剂材料,它的法 拉第效率可以达到 50%~70%。已经提出的多种  $C_2H_4$ 途径:包括\*CO二聚、\*CO-COH 偶联、"卡 宾"和 CO 插入机制等<sup>[14]</sup>。其中,被广泛接受的 主要途径是通过\*CO二聚。相邻吸附的\*CO 物 质二聚生成\*C\_2O<sub>2</sub>,这是生成 C2 产物的限速步 骤。随后将\*C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中间体质子化以获得\*CO-COH,并且通过 5 个质子和 5 个电子的进一步转 移,产生 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。在涉及"卡宾"的反应途径中,\* CH<sub>2</sub> 的两个吸附态非电化学耦合形成 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。在\* C<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 二聚途径中,反应性中间体\*CO-COH 和乙 烯醇通过二聚体夺取质子而依次还原,不稳定的 乙烯醇最终加氢脱氧为 C,H<sub>4</sub><sup>[15]</sup>。

研究者提出  $C_2H_5OH$  的形成与乙烯生产有着 相似的反应途径和中间体。\* CO 二聚似乎是在低 过电位下 C-C 偶联形成  $C_2H_5OH$  的关键步骤。首 先,\* CO 二聚形成\*  $C_2O_2^-$ ,然后迅速水合成为 \* CO-COH<sup>[16]</sup>,其次\* CO-COH 被还原为乙烯醇 (\* CH<sub>2</sub> == CHO),这是决定选择性的中间体。最 后,\* CH<sub>2</sub> == CHO 中  $\alpha$  碳的质子化生成乙醛,并进 一步 通 过乙氧基(\* CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O) 中间体生成 乙醇<sup>[17]</sup>。

 $CO_2RR$  过程中产生的大部分  $C_2H_2O_2$  不易从 电极表面脱附,并在铜上被进一步还原成其他 C2 产物。通过直接实验观察<sup>[18,19]</sup>,已证实  $CO_2RR$ 期间形成了中间产物  $C_2H_2O_2$ 。因此,  $CO_2RR$  期 间仅可检测到痕量  $C_2H_2O_2$ 。

Genovese 等<sup>[20]</sup> 研究了 CO<sub>2</sub>RR 过程中 CH<sub>3</sub>COOH 在碳纳米管上锚定的铜纳米颗粒上的 形成机理。他们发现, CH<sub>3</sub>COOH 的产生是由于 自由基阴离子 CO<sub>2</sub><sup>--</sup>与吸附在催化剂表面的还原 物种<sup>\*</sup>CH<sub>3</sub>之间的反应。利用原位红外光谱技 术,在N掺杂纳米金刚石阵列上检测中间产物 OOC-COO。该中间体被认为是由两个 CO<sub>2</sub><sup>--</sup>结合 产生的。然后将 OOC-COO 中间体质子化并进一 步还原,形成 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>。该反应机理基于 CO<sub>2</sub><sup>--</sup> 形成比 CO<sub>2</sub><sup>--</sup>质子化快的推测。

 $C_2H_6$  偶尔被报道为  $CO_2RR$  的次要产物<sup>[21-23]</sup>。通过对不同厚度和氧化态的氧化物衍 生铜的  $CO_2RR$  研究, Handoko 等<sup>[24]</sup>证明了通过 \*  $CH_3$  的二聚作用形成  $C_2H_6$ , 发现\*  $CH_2$  是决定 选择性的关键中间体。



图 2 CO<sub>2</sub>RR 对不同产物的反应途径(黑色球体代表碳;红色球体代表氧气;白色球体代表氢;蓝色球体(金属)催化剂。 箭头指示是否发生质子、电子或协同质子-电子转移反应)<sup>[12]</sup>

Fig. 2 Overview of reaction pathways for  $CO_2RR$  towards different products. Black spheres, carbon; red spheres, oxygen; white spheres, hydrogen; blue spheres, (metal) catalyst. The arrows indicate whether proton, electron or CPETs take place<sup>[12]</sup>

迄今为止, C3 产物的明确机制途径仍不清 楚。利用电子回旋共振技术选择性地生产具有较 高能量质量密度和辛烷值的C3产品,如n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH,并使其具有合理的能量效率,仍然是一 个挑战。n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH的形成可能通过C1-C2 偶 联。稳定C2的高覆盖率(如\*CO-CO)物质被认 为对于n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH的形成是至关重要的。这可以 通过控制电催化剂的形态和电子结构来实现。例 如,控制Cu纳米颗粒中的空腔尺寸有利于限制 C3形成所需的C2中间体<sup>[25]</sup>。尽管一些电化学 和原位光谱学研究的结果表明吸附的C2中间体 (例如:\*CH<sub>2</sub>CHO中的\*CH<sub>3</sub>CHO或\*CH<sub>3</sub>CHO中 的\*CH<sub>3</sub>-CH)也可与相邻的C1中间体(\*CO)发 生 C-C 偶联,形成 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO,随后形成 n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH<sup>[26,27]</sup>,但C3途径仍不确定。

# 2 2D 材料分类及其简介

在 CO<sub>2</sub>RR 中产物的选择性取决于许多因素, 如反应物的浓度、电极电位、温度、电催化材料和 电解质溶液(即水或非水电解质)。在其他条件 相同的情况下,电催化材料决定着 CO<sub>2</sub>RR 的选择 性,这一点已被大多数研究者广泛接受。由于 2D 材料是一类具有独特物理、化学、光学和电子性质 的新型材料,近年来对它的研究也如雨后春笋般 涌现。但大多综述文献主要讲述了 2D 材料的改 性以及应用,而没有着重介绍用于 CO<sub>2</sub>RR 的 2D 材料的构建及其性能研究。本节简要介绍用于 CO<sub>2</sub>RR 催化剂的 2D 材料的分类以及特点,具体 的构建及应用将在下节重点介绍。

## 2.1 石墨烯

石墨烯是一种以 sp<sup>2</sup> 杂化连接的碳原子紧密 堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的新材料<sup>[28]</sup>。 石墨烯具有优异的光学、电学、力学特性,在材料 学、能源、生物医学和药物传递等方面具有重要的 应用前景,被认为是一种未来革命性的材料。石 墨烯的制备通常分为:自上而下和自下而上的方 法。自上而下的策略是指将石墨切割或撕裂成石 墨烯,包括机械剥离法<sup>[29]</sup>、化学烧蚀、电化学氧 化<sup>[30]</sup>、等离子体处理等。自下而上的方法实现了 从含有一定数量共轭碳原子的分子前体或从气相 生长合成石墨烯,通常采用几种处理方法:化学气 相沉积法(CVD)<sup>[31]</sup>和热溶剂法。

2004 年, Novoselov 等<sup>[32]</sup> 首次通过胶带机械 剥离的方法制备出单层石墨烯样品。2011 年, Jayasena 等<sup>[33]</sup> 设计了一种类似车床的实验装置 来切割高度有序热解石墨(HOPG)样品以产生石 墨烯粗晶。超声辅助液相剥离石墨得到石墨烯使 得石墨烯的大规模生产成为可能。根据在超声分 散碳纳米管方面的经验, Hernandez 等<sup>[34]</sup>于 2008 年首次报道了通过超声辅助液相剥离石墨来高产 率生产石墨烯。

CVD 是通过气相或基材上的化学反应,将气态前驱体转化为加热表面上的薄膜、涂层或其他固态材料的过程<sup>[31]</sup>。这种方法在传统半导体工业中广泛应用,并扩展到 2D 材料合成,常规 CVD 的详细流程如图 3 所示。



Fig. 3 Schematic illustration of the elementary step in a conventional CVD process<sup>[31]</sup>

首先,反应物被运送到 CVD 反应器中。随 后,气态前驱体可以发生反应,在气相中形成活性 组分。然后,前体和产生的碳物种通过表面吸附 被运输到基底上。被吸附的前驱体将发生表面反 应,包括活性组分的分解和形成,其结构更接近最 终产物。然后,这些物质在基底上扩散,相互碰 撞,最终克服能量势垒,开始成核。在以下步骤 中,新鲜生产的活性物种可以在形成新核或已形 成核的进一步生长中被消耗。应该注意的是,目 标材料的生长可以在垂直方向和平面内(与基底 平行)方向进行,其相对生长速度将决定最终产 品的厚度。

## 2.2 MXenes

MXenes 是通过选择性蚀刻 MAX 相中的 A 元素而产生的, MAX 相是金属导电的、通过强金 属键、离子键和共价键连接的层状固体<sup>[35]</sup>, 例如  $Ti_2AIC_Ti_3AIC_2$ 和  $Ta_4AIC_3^{[36]}$ 。MXenes 具有过渡 金属碳化物的金属导电性与其羟基或氧封端表面 的亲水性。因此, MXenes 有望成为 CO<sub>2</sub> 还原应 用的良好候选产品。它们已经在电化学能量存储 系统中显示出有希望的性能<sup>[37]</sup>。

MXenes的用途或潜力取决于其质量,质量由 其合成途径、程序和条件决定。由于 MXenes 的 生产用途广泛,因此可通过调整合成设置和环境 来修改其预期特性和特征。如前所述,合成工艺 对所得 MXenes 的质量和特性有直接影响。因此,我们强调 MXenes 合成的重要性。MXenes 合成可分为自上而下法和自下而上法<sup>[36]</sup>。

自上而下主要包括:化学剥离<sup>[38]</sup>、原位氟-水 热合成<sup>[39]</sup>、非氟离子-水热合成<sup>[40]</sup>;自下而上主 要有:化学气相沉积<sup>[41,42]</sup>。

化学剥离或蚀刻无疑是合成 MXenes 最常用 的方法。它需要用强氢氟酸蚀刻 MAX 相,并且 由于 MAX 相是起始材料而被表征为自上向下技 术。Naguib 等<sup>[38]</sup>于 2011 年首次使用该方法成功 合成了 MXenes。其从 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 中提取 Al 并形成 一种新的 2D 材料(图 4),称为"MXene",以强调 其石墨烯状形态。随后,HF-HCl、HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、碱 和原位氟化物已被报道用作 MXenes 合成的蚀 刻剂<sup>[43]</sup>。



图 4 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>的剥离过程示意图:(a)Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>结构;(b)Al原 子在与 HF反应后被 OH 取代;(c)在甲醇中超声处理后, 氢键断裂和纳米片分离<sup>[38]</sup>

Fig. 4 Schematic of the exfoliation process for Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.
(a) Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> structure. (b) Al atoms replaced by OH after reaction with HF. (c) Breakage of the hydrogen bonds and separation of nanosheets after sonication in methanol<sup>[38]</sup>

自下而上的方式最常用的就是 CVD 法。Xu 等<sup>[41]</sup>开发了一种 CVD 工艺,以甲烷为碳源,在 1085℃以上的温度下,将铜箔置于 Mo 箔上作为 基底,以生长高质量的 2D 超薄  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C 晶体,其 厚度为几纳米,横向尺寸超过 100 $\mu$ m。此外,CVD 生长后的快速冷却对于获得表面无 Mo 纳米颗粒 的干净超薄  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C 晶体是必不可少的。CVD 生 长后,超薄  $\alpha$ -Mo<sub>2</sub>C 晶体使用温和的 Cu 刻蚀剂 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 转移到 SiO<sub>2</sub>/Si 衬底或透射电镜 (TEM)网格上,用于详细的结构表征和电子输运 性能测量,类似于 CVD 生长的石墨烯的转移。

#### 2.3 过渡金属硫族化合物

二维过渡金属硫化合物(TMDCs)具有优异 的物理化学性质,在光催化和电催化应用方面具 有很大的潜力,可用于 HER、CO,RR 和氮还原等 许多重要的化学反应<sup>[44]</sup>。然而,由于导电率低、 活性位点少和激发电荷的快速复合,未经改性的 TMDCs 通常显示出相对较差的催化性能。因此, 可以通过对 TMDCs 进行合理地结构设计和化学 修饰,从而改善和提高其催化性能<sup>[45]</sup>。

TMDCs 是具有 X-M-X 层状结构的 2D 材料 家族。其中 IV-VII 族中的过渡金属(M)夹在两 层具有弱范德华相互作用的硫族化合物(X)原子 之间<sup>[46]</sup>。单层 TMDCs 通常显示两种不同的多晶 型,例如半导体 2H 相和金属 1T 相,具体取决于 金属和硫族原子的配位<sup>[46]</sup>。迄今为止,许多策 略,包括液相剥离<sup>[47]</sup>、溶剂热<sup>[48]</sup>、水热<sup>[49]</sup>、锂基 插层<sup>[50]</sup>、机械剥离<sup>[51]</sup>和 CVD<sup>[52]</sup>已被用于生产具 有各种形态的 TMDC,包括纳米带<sup>[49]</sup>、纳米片<sup>[50]</sup>、 纳米片<sup>[53]</sup>、微米花<sup>[54]</sup>和纳米球<sup>[55]</sup>。

Coleman 等<sup>[47]</sup>利用液相剥离法制备二维纳米 片,发现 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub>、MoTe<sub>2</sub>、TaSe<sub>2</sub>、NbSe<sub>2</sub>、 NiTe<sub>2</sub>、BN 和 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>等层状化合物可以有效地分 散在普通溶剂中,并且可以作为单个薄片沉积或 形成薄膜。电镜分析显示材料被剥离成单独的 层。他们发现 WS<sub>2</sub>和 MoS<sub>2</sub>可以有效地增强聚合 物,而 WS<sub>2</sub>/碳纳米管杂化膜具有很高的导电性, 从而具有很好的热电性能。

Lee 等<sup>[52]</sup>采用化学气相沉积法在 SiO<sub>2</sub>/Si 衬 底上直接合成了大面积的 MoS<sub>2</sub> 薄膜。值得注意 的是, MoS<sub>2</sub> 的生长并不是 SiO<sub>2</sub> 衬底所特有的, 在 其他绝缘衬底如蓝宝石上也可以观察到。所合成 的薄膜由单层、双分子层和其他少层 MoS<sub>2</sub> 组成。 用 XPS 确认了 MoS<sub>2</sub> 层的化学结构, 包括化学计 量和价态。研究了单层 MoS 的拉曼光谱和发光 性能。TEM 和选区电子衍射(SAED)分析表明, 单层 MoS<sub>2</sub> 具有六重对称六方晶格,结晶度高。

# 2.4 二维金属氧化物

二维金属氧化物(MOs)由于其独特的性质如 平面形貌、催化边缘效应和可调带隙能量而引起 了越来越多的关注,这些性质在电和催化应用中 得到了广泛的研究<sup>[56]</sup>,是电子、光电子、传感和储 能等广泛器件应用的有前途的候选者<sup>[57-59]</sup>。同 时,MOs 作为一种资源丰富、成本低廉的贵金属 替代物,具有可调的高活性催化性能,得到了广泛 的研究并取得重大进展,不断满足实际应用的 需要<sup>[60]</sup>。

用于催化反应的层状金属氧化物主要是过渡 金属氧化物,而非层状金属氧化物既有过渡金属 氧化物也有后过渡金属氧化物。MOs 通常在纳 秒时间尺度上表现出延长的激子寿命<sup>[60]</sup>。具体 说,2D-MOs 可以通过自上向下从本体对应物剥 离和自下向上合成技术来合成。自上而下技术指 母体块体晶体通过机械力、声化学力和插层力剥 离成自动变薄的形态<sup>[47]</sup>。自下而上合成技术主 要包括 CVD 法、溶胶-凝胶法、模板法和溶剂 热法。

Sharma 等<sup>[61]</sup>利用离子液体(ILs)作为结构定 向剂,可通过溶剂热法获得相位调谐量子受限 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米晶体。通过改变 1-烷基-3-甲基咪唑溴 化锂的烷基侧链长度、氢键和芳香烃 π-堆叠能 力,实现了 In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的尺寸、形状、形态以及最重要 的晶体相的选择性调控。

# 2.5 二维 MOFs

MOFs 作为一种新兴的结晶多孔材料,由于 其结构有序、孔隙率高、化学功能可调等优点而得 到了广泛的研究和应用<sup>[62-64]</sup>。MOF 是通过将含 金属的节点(金属离子和簇)与有机配体(羧酸盐 配体和其他带负电荷的配体)连接而制成的结晶 多孔材料<sup>[62,65,66]</sup>。二维共轭 MOFs(2D-MOFs)是 一类独特的 MOFs 材料,具有强的面内共轭和  $\pi-\pi$  堆叠,继承了 MOFs 的大部分优点,同时还表 现出突出的电子传导性<sup>[67]</sup>,使其在光电子领域具 有巨大潜力,例如用于电催化剂<sup>[68-70]</sup>、超级电容 器<sup>[71]</sup>、电池<sup>[72]</sup>、传感器<sup>[73,74]</sup>、场效应晶体管<sup>[75,76]</sup></sup> 和其他应用<sup>[77]</sup>。

2D-MOFs 纳米片由于其超薄的厚度、大的比 表面积和高的表面/体积原子比而引起了越来越 多的研究关注。近年来,2D-MOFs 纳米片的合成 和应用取得了很大进展,到目前为止已经开发了 许多成熟的方法来合成具有特定尺寸、形状和组 成的各种 MOF,包括块体晶体和纳米晶体<sup>[78]</sup>。 2D-MOFs 纳米片的合成方法包括属于自上而下 法的超声剥离法<sup>[78]</sup>、机械剥离法<sup>[79]</sup>、锂离子嵌入 剥离法<sup>[80,81]</sup>和化学剥离法<sup>[82]</sup>,以及自下而上法 (指由金属节点和有机配体直接合成 2D-MOFs 纳 米片),如界面合成法<sup>[83]</sup>、三层合成法<sup>[84]</sup>、表面活 性剂辅助合成法<sup>[83,85]</sup>、调制合成法<sup>[86,87]</sup>和超声合 成法<sup>[88]</sup>。

Ding 等<sup>[82]</sup>使用一种新的插层和化学剥离方法,从分层的 MOF 晶体中获得 MOF 纳米片。该方法包括两个步骤:首先,通过与金属节点的配位键将层状卟啉型 MOF 晶体插入 4,4'-联吡啶二硫

化物;随后,二硫键的选择性裂解诱导插层 MOF 晶体脱落,形成独立的 MOF 纳米片。这种化学剥 落过程可以在室温下高效地进行,以生产超薄 (~1nm)的 2D-MOF 纳米片,总收率为 57%。与 相应的块体 MOF 相比,所制备的超薄纳米片具有 高效且优越的多相光催化性能。

金属有机层(MOLs)是一类新兴的可调谐和 功能化二维材料。Cao 等<sup>[86]</sup>报道了由Hf<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (OH)<sub>4</sub>(HCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>次级建筑单元(SBUs)和苯-1,3, 5-三苯甲酸(BTB)桥接配体组成的自支撑 MOL 的可扩展溶剂热合成方法。通过TEM和AFM对 MOL结构进行了直接成像,揭示了一种设计单位 点固体催化剂的全新策略,并为具有分子功能的 新型二维配位材料打开了大门。

#### 2.6 其他材料

除了上述所介绍的几种主要材料,应用在 CO<sub>2</sub>RR方面的其他二维纳米材料研究从未停止 过,例如:g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片、黑磷、六方氮化硼等材 料也用于 CO<sub>2</sub>RR。

石墨氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)是由层状碳和氮 sp<sup>2</sup> 杂 化结构形成的聚合物半导体<sup>[89]</sup>。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>由于其 合适的带位、适度的带隙、可剪裁的带结构、物理 化学稳定性、易于合成和成本低而被认为是太阳 能驱动 CO<sub>2</sub>转化的有前途的催化剂<sup>[90]</sup>。所以利 用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为载体制备的催化剂一般用于光催 化还原 CO<sub>2</sub>,但近年来也有用于电催化的报道。

黑磷最初以其优异的变温超导性被投入应 用,随着 2014 年单层黑磷被成功制备出来<sup>[89,91]</sup>, 因其类似于石墨烯的结构,重新进入到研究二维 材料的科研人员的视野中,其晶体结构是一个单 层由磷原子组成的六角形结构,层与层之间靠范 德华作用结合。

硼元素与氮元素相邻于碳元素,因此有些特性类似于碳,六方氮化硼(h-BN)的结构又类 似于层状的石墨,因此又称为"白石墨烯",相比 石墨烯与其他二维材料,单层 h-BN 的稳定性极 高。人工合成氮化硼可以追溯到 1842 年, Balmain 等<sup>[92]</sup>首次利用硼酸和氰化钾反应合成 了氮化硼。

h-BN 材料直接作为催化剂应用方面研究较少,更多的是作为催化载体。2016 年 Hermans 课题组<sup>[93]</sup>报道了 BN 纳米管边缘不饱和配位的 B 原子具有活化 O<sub>2</sub> 分子的能力,是丙烷氧化脱氢(ODH)的活性位点。该催化剂具有非常高的

ODH 烯烃选择性,引发了广泛的关注。他们<sup>[94]</sup> 进一步研究发现氮化硼材料很容易在 ODH 反应 时被氧化和水解,生成 B (OH)<sub>x</sub>O<sub>3-x</sub>(其中 x=0~3)。

Shi 等<sup>[95]</sup>报道了氮化硼中的硼羟基(B-OH) 位点催化低碳烷烃氧化脱氢制烯烃,引发氧化-还 原循环。Chagoya 等<sup>[96]</sup>发现,含缺陷的六方氮化 硼(dh-BN)中产生的空位可以有效活化 CO<sub>2</sub> 分子 进行氢化。这些研究深化了对氮化硼作为非金属 催化剂活性来源的认识,但在 BN 活化氧物种本 质的认识方面仍存在争议。

# **3** 2D 材料电催化剂构建及 CO<sub>2</sub>RR 应用

2D 材料中,存在所谓的超薄 2D 纳米结构, 其代表具有片状结构的新兴纳米材料组,所述 片状结构具有大的横向尺寸,通常达到几百纳 米,并且厚度通常仅为小于 5nm 的几个原 子<sup>[97,98]</sup>。由超薄结构组成的 2D 电催化材料显 示出未来成功用于 CO, RR 的迹象, 这是由于一 些优点,包括:(1)少量原子的厚度可以减小载 流子扩散距离;(2)特有的电子状态通过增强电 子传输而起作用;(3)均匀暴露的小平面产生活 性位点的相似环境;(4)由于大量的低配位表面 原子,这些催化位点是极其活性的:(5)化学改 性的便利性在宽范围的吸收光谱中达到顶 峰<sup>[12,99]</sup>。许多二维材料被构筑成为 CO, RR 的 高性能催化剂,CO,的还原也是未来能源发展的 一个成功趋势。如何构建二维材料作为催化剂 也是研究者所关注的。

## 3.1 石墨烯电催化 CO, RR

Huang 等<sup>[100]</sup>提供了一种独特而简单的一锅 合成策略,使用正丁胺(氮源)来制备以吡咯-N为 主的 SL-NG。如图 5 所示,研究者将单层 GO 分 散体、DMF、H<sub>2</sub>O 和正丁胺一起加入高压釜中;正 丁胺被吸附到 GO 层上,以避免在水热反应和随 后的缩合过程中聚集;在 220℃下分解 10h;同时, 正丁胺也被用作氮掺杂剂,将 N 原子掺入石墨烯 晶格中。最后,通过一锅合成策略成功制备了分 散在单层氮掺杂石墨烯上的部分氧化的钴纳米颗 粒催化剂,该催化剂在温和条件下,有效地应用于 CO<sub>2</sub> 高选择性电催化还原制甲醇。值得注意的 是,该催化剂在 CO<sub>2</sub> 电还原 10h 后仍表现出良好 的稳定性,其形貌、粒度、结构和元素含量基本保持稳定。



图 5 SL-NG 的一锅法合成示意图<sup>[100]</sup>

Fig. 5 Schematic of One-Pot Synthesis of SL-NG<sup>[100]</sup>

除了一锅法, Hossain 等<sup>[101]</sup>通过电化学还原 法将铜和氧化石墨烯(GO)前体的混合物还原, 在玻碳电极(GCE)上合成一种新型纳米结构薄 膜。结果表明,纳米结构 Cu/rGO 薄膜在水溶液 中对 CO<sub>2</sub> 的电化学还原具有优异的稳定性和催 化活性,在-0.6V(vs. RHE)下的电流效率高达 69.4%,有望将 CO<sub>2</sub> 高效电化学转化为有价值的 产物。Chen 等<sup>[102]</sup>运用氧化铋纳米片和氮掺杂石 墨烯量子点组成复合催化剂(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NGQD),该催 化剂高效电化学还原 CO<sub>2</sub> 为甲酸盐,在 0.7V(vs. RHE)的中等过电位下显示出 100%的法拉第效 率(FE),并具有良好的稳定性。

Zhu 等<sup>[103]</sup>提出构建石墨炔(GDY)负载 Ag-Cu 纳米团簇作为 C2 产物选择性电催化剂。合成 的 Ag-Cu 纳米团簇均匀分布在 GDY 表面,由于相 互作用强,粒径缩小至 3.7nm,表现出优越的 CO<sub>2</sub>RR 产 C<sub>2+</sub>性能,法拉第效率高达 55.1%,电流 密度为 48.6mA·cm<sup>-2</sup>,稳定时间超过 33h。此外, Ma 等<sup>[104]</sup>展示了一种简单的电化学预处理方法 来重构具有改进的 CO<sub>2</sub>RR 活性和选择性的 Cu 催 化剂。电化学处理的催化剂显示出比原始 Cu/垂 直石墨烯(VG)催化剂在 CO<sub>2</sub>RR 方面的活性上提 高了 3 倍,这是因为催化剂在处理期间形成的丰 富的氧空位和欠配位位点。

对于石墨烯的不断研究,总结并阐明了一锅 法的制备、电化学还原、电化学预处理和将 GDY 载体与串联催化方案相结合的策略,以开发对 C1/C2/C3 产品具有卓越选择性和活性的新型 CO<sub>2</sub>RR 催化剂。为 CO<sub>2</sub>RR 催化剂的合理设计提 供了更深层次的理解。

# 3.2 MXenes 电催化 CO<sub>2</sub>RR

MXenes 基电催化剂在 CO,RR 中的作用也已 被评估。Attanayake 等<sup>[105]</sup> 使用两种不同的 MXenes(Mo<sub>2</sub>C和Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)制备复合材料,作为CO<sub>2</sub> 还原的电催化剂。对于使用离子液体电解质在乙 腈中将 CO, 还原为 CO, Mo, C 和 Ti, C, 分别表现 出 90%(250mV 过电位)和 65%(650mV 过电位) 的法拉第效率。Li 等<sup>[106]</sup>采用溶剂热法制备了不 同醋酸镉含量的 CdS/Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 纳米复合材料,并用 作 CO, 还原的电催化剂。Zhao 等<sup>[35]</sup> 通过在四元 MAX 相(Ti<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)C<sub>2</sub>(x=0~0.1))中选择性 蚀刻混合 A 层(Al 和 Cu,这是由于含 Al 和 Cu产 物的饱和蒸气压不同)来制备 MXene 固定的单原 子铜催化剂。在混合 A 层中选择性蚀刻 Al 后, Cu原子被很好地保留下来,同时通过 Cu-O 键固 定在 MXene 的最外层 Ti 层上(图 6)。所制备的 单原子 Cu 催化剂在电催化 CO2 还原制备 CH3 OH 时表现出 59.1%的高法拉第效率值,并且表现出 良好的电催化稳定性。



图 6 选择性蚀刻四元 MAX-Ti<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)C<sub>2</sub>制备 SA-Cu-MXene 的原理图。灰色、蓝色、红色、黄色、棕色和绿色球分别 代表 Al、Ti、Cu、O、C和 Cl原子<sup>[35]</sup>

Fig. 6 Schematic illustration of the fabrication of SA-Cu-MXene via selective etching quaternary MAX-Ti<sub>3</sub>( $Al_{1-x}Cu_x$ ) C<sub>2</sub>. Gray, blue, red, yellow, brown, and green balls represent Al, Ti, Cu, O, C, and Cl atoms, respectively<sup>[35]</sup>

Chen 等<sup>[107]</sup>利用第一性原理模拟方法,从热力学和动力学两个方面系统地筛选和探索了

MXenes 催化  $CO_2 RR$  合成  $CH_4$  的性能,  $Sc_2 C$  (OH), 被认为是最有前途的催化剂, 具有最小的

负极电位(0.53V,vs. RHE)。Handoko 等<sup>[108]</sup>也 报道了 钛基和 钼基 MXenes 催化剂上电催化  $CO_2RR$  的 实验和理论研究。在  $Ti_2CT_x$ 和  $Mo_2CT_x$ -MXenes 上发现甲酸是主要产物,在  $Ti_2CT_x$ 上的峰值法拉第效率超过 56%。Wang 等<sup>[109]</sup>利用自然语言处理(NLP)分析表明光催化 剂和热催化剂之间存在空白地带,太赫兹催化作 用就定位于此,值得进一步探索。当 MXene 用作 电极并放置在太赫兹波照射的环境中进行电催化 测试时,结果表明,MXene 对 HER 和  $CO_2RR$  过程 产生了积极影响。由于 MXene 中 Ti、C 和 O 的振 动模式频率正好在太赫兹范围内,MXene 可以吸 收太赫兹波以产生催化效应。通过计算发现,它 对  $CO_2$ 的还原过程具有正催化作用,降低了反应 的活化能。

这些研究为 MXenes 电催化剂提供了突破 CO<sub>2</sub>RR 中传统标度关系的新视角,并有望扩展到 其他有前景的反应。通过第一性原理的模拟,构 造 2D 催化剂用于 CO<sub>2</sub>RR,可以更好地开发更多 优异且具有高稳定性的催化剂,这也使 CO<sub>2</sub>RR 催 化剂的研究更为精确和简便。

# 3.3 过渡金属硫族化合物电催化 CO<sub>2</sub>RR

最近,TMDCs(及其组合)已被突出用于烯烃 燃料产生<sup>[110]</sup>。探索最多的 TMDCs 类别是硫化 物、硒化物和碲化物<sup>[46,111]</sup>。TMDCs 材料与它们 的氧化物类似物相比呈现一些优势,特别是价带 (VB)由于 S3d 的存在而向上移动<sup>[112]</sup>。单层二 维 TMDCs 的发展受到了石墨烯等层状结构研究 的推动<sup>[46]</sup>。WS<sub>2</sub>和 MoS<sub>2</sub><sup>[113]</sup>是用于 CO<sub>2</sub> 还原的 两种代表性 2D-TMDCs 电催化剂,并且这种系统 中的主要产物是 CO 化学品<sup>[114]</sup>。值得注意的是, 使用 2D-TMDCs 电催化剂,不同于其他类型的材 料,需要在电解质中加入离子液体(1-乙基-3-甲 基咪唑四氟硼酸盐,EMIM-BF<sub>4</sub>)。离子液体在酸 性条件下形成 EMIM-CO<sub>2</sub> 络合物起着关键作用, 能有效抑制 HER 副反应<sup>[114,115]</sup>。

研究发现, 2D-TMDCs 的电子转移性质决定 了 CO<sub>2</sub> 还原的催化活性。在 MoS<sub>2</sub> 中掺入 5% Nb 元素,可使边缘 Mo 原子的 d 带中心向负方向移 动,削弱 CO 的结合,使 CO 的转换频率提高 1 个 数量级。Asadi 等评估了一系列 2D-TMDCs(包括 MoS<sub>2</sub>、WS<sub>2</sub>、MoSe<sub>2</sub> 和 WSe<sub>2</sub> 纳米片)的 CO<sub>2</sub> 电催化 活性,并揭示了 TMDCs 的电子转移性质在增强其 CO<sub>2</sub> 还原性能方面是非常关键的<sup>[115]</sup>。Brea 等<sup>[116]</sup>利用第一性原理密度泛函理论(DFT)研究 了6种不同化学成分(MX<sub>2</sub>、M¼Mo、W、X¼S、Se、 Te)。它们的自由能图表明某些重构的碲化物边 缘对 CO<sub>2</sub> 还原为 CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>4</sub> 表现出高的催化 活性和选择性。

## 3.4 二维金属氧化物电催化 CO, RR

2D-MOs 因其优异的物理化学性质,被认为 是一类具有广泛应用前景的新型电催化剂,可用 于制氢、CO<sub>2</sub> 还原和 N<sub>2</sub> 还原等重要化学反应。然 而,由于电导率低、活性中心少和电荷复合快,原 始的 2D-MOs 通常表现出相对较差的催化性能。 因此,通过合理的结构设计和化学修饰来进一步 提高 2D-MOs 的催化活性是人们努力的方向。金 属氧化物如 TiO<sub>2</sub>、FeO<sub>x</sub>、SnO<sub>2</sub>、MoO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub> 和 Cu<sub>x</sub>O 等已被报道为 CO<sub>2</sub>RR 的潜在电催 化剂<sup>[117-120]</sup>。

Grace 等<sup>[117]</sup>采用循环伏安法和恒电流模式 沉积技术制备了 Cu<sub>2</sub>O 纳米粒子修饰的聚苯胺 (PANI/Cu<sub>2</sub>O)催化剂薄膜,并考察其催化 CO<sub>2</sub> 的 电化学还原性能。在不同的极化电位下进行 CO<sub>2</sub> 的还原,主要产物为甲酸和乙酸,在-0.3V 的极 化电位下其法拉第效率分别为 30.4%和 63.0%。

Gao 等<sup>[121]</sup>使用配体限制生长策略制备了具 有和不具有表面 Co 氧化物的独立的 4 原子厚 Co 片。起始试剂为乙酰丙酮钴(III)(Co(acac)<sub>3</sub>), 其最初水解成[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>,正丁胺吸附在其上 以降低表面能并避免聚集(图 7);在随后的缩合 过程中逐渐出现片状产物,通过使用二甲基甲酰 胺逐渐还原 Co 离子,实现了部分氧化或纯钴原 子层的受控制造。特别是部分氧化的 Co 纳米片 在-0.85V(vs RHE)下可催化 CO<sub>2</sub>RR 反应生成甲 酸盐,最大法拉第效率为 90.1%。与块体 Co 相 比,这些原子级薄层催化剂的催化活性提高了 260 倍。

Geng 等<sup>[122]</sup>提出了一种通过在富电子表面的 电催化剂中引入氧空位来促进 CO<sub>2</sub> 活化的有效 策略。富氧空位的 ZnO 纳米片在生成 CO 反应中 具有 16.1mA·cm<sup>-2</sup>的电流密度和 83%的法拉第 效率。研究进一步揭示,氧空位的引入增强了 ZnO 纳米片中 CO 的生成,其原因在于增加了 CO<sub>2</sub> 的结合强度,降低了 CO<sub>2</sub> 的活化难度。研究 者将 Cu<sub>2</sub>O 颗粒沉积到碳布电极上,可以催化



Fig. 7 Schematic formation process of the partially oxidized and pure-Co 4-atomic-layer, respectively<sup>[121]</sup>

 $CO_2RR$ 产生  $CH_3OH$  作为主要产物<sup>[123]</sup>。Chen 等<sup>[124]</sup>将在 Au 箔上形成的 Au 氧化物膜(原位) 电化学还原为 Au 纳米颗粒,并研究所得电极用 于  $CO_2RR$ 。观察到其对于  $CO_2$  还原为 CO 的高选 择性,过电位低至 140mV。

最近, Yang 等<sup>[89]</sup>首次合成具有天然 Bi 掺杂 非晶 SnO<sub>x</sub> 壳层的均匀 Sn<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>(x>0.20)合金纳 米颗粒,用于有效还原 CO<sub>2</sub>。Bi-SnO<sub>x</sub> 纳米壳在较 宽的电势(-0.67 - -0.92 V(vs RHE))内以较低 的过电势促进甲酸盐的生成,具有较高(>90%) 的法拉第效率,优于目前的氧化锡催化剂。详细 的电催化分析和相应的 DFT 计算同时表明,将 Bi 原子掺入 Sn 物种中通过抑制 H<sub>2</sub> 和 CO 的形成促 进甲酸盐的生成。

# 3.5 二维 MOFs 电催化 CO<sub>2</sub>RR

Qu 等<sup>[125]</sup> 通过 DFT 计算系统研究了一类新 兴 2D-MOF 的 CO<sub>2</sub> 还原活性。他们发现 Mo 基 MOF 表现出良好的 CO<sub>2</sub> 活化活性,并且 Mo 基 MOF 中 CO<sub>2</sub> 还原成甲烷的能垒仅为 0.27eV。 Zhang 等<sup>[126]</sup>指出,双金属二维导电 MOFs 具有双 金属位点,可实现灵活的分子水平结构修饰,是电 化学还原 CO<sub>2</sub> 的理想催化剂。基于所发现的粗-细两级活性调节机制来设计良好的 M<sub>1</sub>Pc-M<sub>2</sub>-O 催化剂。在此基础上,筛选出了 CoPc-Zn-O 和 CoPc-Co-O 两种催化剂。该项对于 2D-CO<sub>2</sub>RR 催 化剂的研究揭示了使用双金属 MOF 催化剂的可 行性和优势,其结果有助于拓展 CO<sub>2</sub>RR 中双金属 2D 导电 MOFs 的多样性。然而,双金属中心带来 了复杂的催化活性调节机制,其催化剂设计原则 模糊,有待厘清。

# 3.6 其他材料电催化 CO, RR

Zhang 等<sup>[127]</sup>采用一锅法制备了 Fe@ C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 非均相纳米复合材料,并将其应用于 CO<sub>2</sub>RR。优化的 20mg-Fe@ C/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-1100 催化 剂显示出优异的电催化还原 CO<sub>2</sub> 性能,最大法拉

第效率为 88%,过电位为-0.38V(vs RHE)。 Sung 等<sup>[128]</sup>在 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米片载体上制备了用于 CO<sub>2</sub>RR 的 CuO 衍生的电催化剂。采用改进的胶 体法制备了高度单分散的 CuO 纳米晶作为催化 剂前体。两阶段热处理使得其能够充分去除封端 剂、控制催化剂相和选择 CO<sub>2</sub>RR 产物,并且通过 精确控制实验参数,有助于设计和制造具有更窄 产物分布的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 负载的催化剂体系。Chagoya 等<sup>[96]</sup>发现,dh-BN 中产生的空位可以有效活化 CO<sub>2</sub> 分子进行氢化制备甲酸和甲醇。这些研究深 化了对氮化硼作为非金属催化剂活性来源的认 识,但在 BN 活化氧物种本质的认识方面仍存在 争议。

# 4 总结与展望

电催化技术作为可再生能源与高附加值燃料 相互转化的有效手段,不仅可以有效缓解能源问 题,而且可以解决化石燃料燃烧带来的环境问题。 2D 材料由于其独特的电子结构和物理化学性质 而在电催化方面备受关注。本文简要介绍了各种 二维材料如石墨烯、MXenes、二维金属氧化物、过 渡金属硫族化合物、MOFs 以及其他二维材料在 CO<sub>2</sub>RR 中的电催化应用。

尽管二维材料在电催化方面取得了重大进展,但仍存在许多问题和巨大的研究空白。(1) 基于流行的理论预测和机器学习,探索和开发新型的二维材料,不仅可以用于电催化 CO<sub>2</sub>RR,还可以为材料基因组家族带来新的有趣的性质和应用。(2)目前电催化剂对 CO<sub>2</sub>RR 活性和选择性还不够高,制备对 CO<sub>2</sub>RR 具有高活性和耐久性的高效催化剂是选择性转化燃料和能量的最重要但也是巨大的挑战。(3)几乎所有的 2D 材料 CO<sub>2</sub> 还原催化剂的制备都处于实验室水平。如何大规模制备合适的二维 CO<sub>2</sub>RR 电催化材料是一个非常重要的方向,它决定了其在未来能量转换技术 中的实际应用。(4)开发新的技术和设备有助于 进一步了解这些新型二维纳米催化剂的电化学演 化过程。

通过对 2D 材料的总结和综述,我们也提出 了以下几点展望:(1)开发 2D 材料电催化新领 域,如利用 2D 材料处理废水或深度电催化获得 高附加值化工产品,一方面可以保护环境,另一方 面可以保存能源。(2)随着 2D 材料的深入研究, 目前有很多科学家将目光放到 2D 材料所产生的 孔道上,希望能够将 2D 孔道概念发展成为能够 解决能源转化和环境污染问题的一把利刃。最值 得注意的是,由各种材料(石墨、六方氮化硼、二 硫化钼(MoS<sub>2</sub>)等)组装而成的 2D 孔道的最新发 展使得能够在最小的尺度上研究离子传输,在几 何或表面性质方面具有无与伦比的多功能 性<sup>[130]</sup>。如 Li 等<sup>[131]</sup> 自组装制备了一系列 2DCS<sub>\*</sub> 材料,优化的 2D 通道催化剂(2D-CS<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>-HPW) 表现出优异的脱硫性能。(3)最后,二维纳米材 料在燃料和能量的高效电催化转化方面显示出巨 大的潜力。尽管二维纳米材料仍面临着一些严峻 的挑战,但我们相信,随着研究界的不断努力,二 维电催化剂将为可再生能源和环境技术带来更加 光明的未来。

#### 参考文献

- [1] Tahir M, Ali Khan A, Tasleem S, et al. Energy Fuels, 2021, 35(13): 10374~10404.
- [2] Zhu X, Imtiaz Q, Donat F, et al. Energy Environ. Sci., 2020, 13(3): 772~804.
- [3] Jin S, Hao Z, Zhang K, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60(38): 20627~20648.
- [4] Fang W, Huang L, Zaman S, et al. Chem. Res. Chin.
   Univ., 2020, 36(4): 611~621.
- [5] Khan K, Tareen A K, Aslam M, et al. Nanoscale, 2019, 11
   (45): 21622~21678.
- [6] Totre G, Shinde D, Patil P, et al. J. Heterocycl. Chem., 2023, 60(4): 606~613.
- [7] Liu K, Cao P, Chen W, et al. Mater. Adv., 2022, 3(3): 1359~1400.
- [8] Schneider J, Jia H, Muckerman J T, et al. Chem. Soc. Rev., 2012, 41(6): 2036~2051.
- [9] Albo J, Alvarez-Guerra M, Castaño P, et al. Green Chem., 2015, 17(4): 2304~2324.
- [10] Kortlever R, Shen J, Schouten K J, et al. J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6(20): 4073~4082.
- [11] Nie X, Esopi M R, Janik M J, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2013,52(9): 2459~2462.
- [12] Birdja Y Y, Pérez-Gallent E, Figueiredo M C, et al. Nat.

Energy, 2019, 4(9): 732~745.

- [13] Sun Z, Ma T, Tao H, et al. Chem, 2017, 3(4): 560~587.
- [14] Fan Q, Zhang M, Jia M, et al. Mater. Today Energy, 2018, 10: 280~301.
- [15] Yang K D, Lee C W, Jin K, et al. J. Phys. Chem. Lett., 2017, 8(2): 538~545.
- [16] Cheng T, Xiao H, Goddard W A. PNAS, 2017, 114(8): 1795~1800.
- [17] Calle-Vallejo F, Koper M T. Angew. Chem. Int. Ed., 2013,52(28): 7282~7285.
- [18] Kuhl K P, Cave E R, Abram D N, et al. Energy Environ. Sci., 2012,5(5): 7050~7059.
- [19] Schouten K J P, Kwon Y, van der Ham C J M, et al. Chem. Sci., 2011, 2(10): 1902~1909.
- [20] Genovese C, Ampelli C, Perathoner S, et al. Green Chem., 2017, 19(10): 2406~2415.
- [21] Chen C S, Wan J H, Yeo B S. J. Phys. Chem. C, 2015, 119(48): 26875~26882.
- [22] Li C W, Kanan M W. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134 (17): 7231~7234.
- [23] Sen S, Liu D, Palmore G T R. ACS Catal., 2014, 4(9): 3091~3095.
- [24] Handoko A D, Chan K W, Yeo B S. ACS Energy Lett., 2017, 2(9): 2103~2109.
- [25] Zhuang T-T, Pang Y, Liang Z-Q, et al. Nat. Catal., 2018, 1(12): 946~951.
- [26] Clark E L, Bell A T. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140 (22): 7012~7020.
- [27] Hori Y, Takahashi R, Yoshinami Y, et al. J. Phys. Chem.
   B, 1997, 101(36): 7075~7081.
- [28] Delgado S, Arevalo M D C, Pastor E, et al. Molecules, 2021, 26(3): 572.
- [29] Yi M, Shen Z. J. Mater. Chem. A, 2015, 3(22): 11700~ 11715.
- [30] Sandhiya M, Sathish M. J. Power Sources, 2022, 540
   (4): 231587.
- [31] Lin L, Deng B, Sun J, et al. Chem. Rev., 2018, 118 (18): 9281~9343.
- [32] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Science, 2004, 306(5696): 666~669.
- [33] Jayasena B, Subbiah S. Nanoscale Res. Lett., 2011, 6(1): 95~102.
- [34] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, et al. Nat. Nanotechnol., 2008, 3(9): 563~568.
- [35] Zhao Q, Zhang C, Hu R, et al. ACS Nano, 2021, 15(3): 4927~4936.
- [36] Heo J, Her N, Jang M, et al. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2023,53(9):987~1008.
- [37] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, et al. Adv. Mater., 2014, 26(7): 992~1005.
- [38] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, et al. Adv. Mater., 2011, 23(37): 4248~4253.

- [39] Chen J, Zheng H, Zhao Y, et al. Ceram. Int., 2020, 46 (12): 20088~20096.
- [40] Li T, Yao L, Liu Q, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(21): 6115~6119.
- [41] Xu C, Wang L, Liu Z, et al. Nat. Mater., 2015, 14(11): 1135~1141.
- [42] Gogotsi Y. Nat. Mater., 2015, 14(11): 1079~1080.
- [43] Anayee M, Kurra N, Alhabeb M, et al. Chem. Commun., 2020, 56(45): 6090~6093.
- [44] Hu Z, Wu Z, Han C, et al. Chem. Soc. Rev., 2018, 47 (9): 3100~3128.
- [45] Li Z, Attanayake N H, Blackburn J L, et al. Energy Environ. Sci., 2021, 14(12): 6242~6286.
- [46] Chhowalla M, Shin H S, Eda G, et al. Nat. Chem., 2013, 5(4): 263~275.
- [47] Coleman J N, Lotya M, O'Neill A, et al. Science, 2011, 331(6017): 568~571.
- [48] Xu S, Li D, Wu P. Adv. Funct. Mater., 2015, 25(7): 1127~1136.
- [49] Liu Q, Li X, Xiao Z, et al. Adv. Mater., 2015, 27(33): 4837~4844.
- [50] Feng C, Huang L, Guo Z, et al. Electrochem. Commun., 2007, 9(1): 119~122.
- [51] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. PNAS, 2005, 102: 10451.
- [52] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, et al. Adv. Mater., 2012, 24(17): 2320~2325.
- [53] Mahler B, Hoepfner V, Liao K, et al. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(40): 14121~14127.
- [54] Rahman M T, Maruf A A, Faisal S, et al. Adv. Sustain. Syst., 2020, 4(9): 2000068.
- [55] Yue H Y, Wu P F, Huang S, et al. J. Electroanal. Chem., 2019, 833(12): 427~432.
- [56] Di J, Yan C, Handoko A D, et al. Mater. Today, 2018, 21
   (7): 749~770.
- [57] Yang T, Song T T, Callsen M, et al. Adv. Mater. Interf., 2018, 6(1): 1801160.
- [58] Kumbhakar P, Chowde Gowda C, Mahapatra P L, et al. Mater. Today, 2021, 45(11): 142~168.
- [59] Khan K, Tareen A K, Aslam M, et al. J. Mater. Chem. C, 2020, 8(2): 387~440.
- [60] Wang Y, Ren B, Zhen Ou J, et al. Sci. Bull., 2021, 66 (12): 1228~1252.
- [61] Sharma R K, Chouryal Y N, Chaudhari S, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2017, 9(13): 11651~11661.
- [62] Furukawa H, Cordova K E, O'Keeffe M, et al. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [63] Lee J-S M, Otake K-I, Kitagawa S. Coord. Chem. Rev., 2020, 421(12): 213447.
- [64] Xiao X, Zou L, Pang H, et al. Chem. Soc. Rev., 2020, 49 (1): 301~331.
- [65] Zhou H C, Long J R, Yaghi O M. Chem. Rev., 2012,112

(2): 673~674.

- [66] Kitagawa S J C S R. Chem. Soc. Rev., 2014, 43 (16): 5415~5418.
- [67] Dong R, Han P, Arora H, et al. Nat. Mater., 2018, 17 (11): 1027~1032.
- [68] Clough A J, Yoo J W, Mecklenburg M H, et al. J. Am. Chem. Soc., 2015, 137(1): 118~121.
- [69] Yi J D, Xie R, Xie Z L, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59(52): 23641~23648.
- [70] Liu J, Yang D, Zhou Y, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60(26): 14473~14479.
- [71] Wang M, Shi H, Zhang P, et al. Adv. Funct. Mater., 2020, 30(30): 2002664.
- [72] Park J, Lee M, Feng D, et al. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140(32): 10315~10323.
- [73] Campbell M G, Sheberla D, Liu S F, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54(14): 4349~4352.
- [74] Meng Z, Aykanat A, Mirica K A. J. Am. Chem. Soc., 2019,141(5): 2046~2053.
- [75] Rubio-Gimenez V, Galbiati M, Castells-Gil J, et al. Adv. Mater., 2018, 30(10): 1704291.
- $[\,76\,]~$  Wu G , Huang J , Zang Y , et al. J. Am. Chem. Soc. ,  $2017, 139(\,4\,):\, 1360\,{\sim}\,1363.$
- [77] Song X, Wang X, Li Y, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2020, 59(3): 1118~1123.
- [78] Peng Y, Li Y, Ban Y, et al. Science, 2014, 346(6215): 1356~1359.
- [79] Abherve A, Manas-Valero S, Clemente-Leon M, et al. Chem. Sci., 2015, 6(8): 4665~4673.
- [80] Wang H-S, Li J, Li J-Y, et al. NPG Asia Mater., 2017, 9 (3): e354.
- [81] Song W J. Talanta, 2017, 170(2): 74~80.
- $[\,82\,]$   $\,$  Ding Y, Chen Y P, Zhang X, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2017, 139(27): 9136~9139.
- [83] Kambe T, Sakamoto R, Hoshiko K, et al. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(7): 2462~2465.
- [84] Rodenas T, Luz I, Prieto G, et al. Nat. Mater., 2015, 14 (1): 48~55.
- [85] Zhao M, Wang Y, Ma Q, et al. Adv. Mater., 2015, 27 (45): 7372~7378.
- [86] Cao L, Lin Z, Peng F, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2016, 55(16): 4962~4966.
- [87] Sakata Y, Furukawa S, Kondo M, et al. Science, 2013, 339 (6116): 193~196.
- [88] Zhao S, Wang Y, Dong J, et al. Nat. Energy, 2016, 1 (12): 16184.
- [89] Yang Q, Wu Q, Liu Y, et al. Adv. Mater., 2020, 32 (36): e2002822.
- [90] Sun Z, Wang H, Wu Z, et al. Catal. Today, 2018, 300 (5): 160~172.
- [91] Liu S, Huo N, Gan S, et al. J. Mater. Chem. C, 2015, 3 (42): 10974~10980.

- [92] Balmain W H. Journal Für Praktische Chemie, 1842, 27(1):
   422~430.
- [93] Grant J T, Carrero C A, Goeltl F, et al. Science, 2016, 354 (6319): 1570~1573.
- [94] Love A M, Thomas B, Specht S E, et al. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141(1): 182~190.
- [95] Shi L, Wang D, Song W, et al. ChemCatChem, 2017, 9 (10): 1788~1793.
- [96] Chagoya K L, Nash D J, Jiang T, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2021, 9(6): 2447~2455.
- [97] Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Chem. Rev., 2017, 117 (9): 6225~6331.
- [98] Wang H, Liu X, Niu P, et al. Matter, 2020, 2(6): 1377~ 1413.
- [99] Chen Y, Jia G, Hu Y, et al. Sustain. Energy Fuels, 2017, 1(9): 1875~1898.
- [100] Huang J, Guo X, Yue G, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2018, 10(51): 44403~44414.
- [101] Hossain M N, Wen J, Konda S K, et al. Electrochem. Commun., 2017, 82(10): 16~20.
- [102] Chen Z, Mou K, Wang X, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(39): 12790~12794.
- [103] Zhu Q, Hu Y, Chen H, et al. Nanoscale, 2023, 15(5): 2106~2113.
- [104] Ma Z, Tsounis C, Toe C Y, et al. ACS Catal., 2022,12 (9): 4792~4805.
- [105] Attanayake N H, Banjade H R, Thenuwara A C, et al. Chem. Commun., 2021, 57(13): 1675~1678.
- [106] Li N, Chen X, Ong W J, et al. ACS Nano, 2017, 11 (11): 10825~10833.
- [107] Chen H, Handoko A D, Xiao J, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2019, 11(40): 36571~36579.
- [108] Handoko A D, Chen H, Lum Y, et al. iScience, 2020, 23 (6): 101181.
- [109] Wang Z, Xu Y, Feng T, et al. Inorg. Chem. Front., 2023, 2(13): 02476.
- [110] Adekoya D, Tahir M, Amin N A S. Renew. Sustain. Energy Rev., 2019, 116(9): 109389.
- [111] Bhosale R, Tonda S, Kumar S, et al. Two-dimensional materials for photocatalytic water splitting and CO<sub>2</sub> reduction//Nanostructured Photocatalysts. Elsevier, 2020:

173~227.

- [112] Maeda K, Domen K. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(22): 7851~7861.
- [113] Huang W, Zhou D, Yang H, et al. ACS Appl. Energy Mater., 2021, 4(8): 7492~7496.
- [114] Asadi M, Kumar B, Behranginia A, et al. Nat. Commun., 2014, 5: 4470.
- [115] Abbasi P, Asadi M, Liu C, et al. ACS Nano, 2017, 11 (1): 453~460.
- [116] Brea C, Hu G. J. Mater. Chem. A, 2022, 10 (18): 10162~10170.
- [117] Grace A N, Choi S Y, Vinoba M, et al. Appl. Energy, 2014, 120(14): 85~94.
- [118] Kumari N, Sinha N, Haider M A, et al. Electrochim. Acta, 2015, 177(153): 21~29.
- [119] Ullah N, Ali I, Jansen M, et al. Can. J. Chem. Eng., 2015, 93(1): 55~62.
- [120] Arrigo R, Schuster M E, Wrabetz S, et al. ChemSusChem, 2012, 5(3): 577~586.
- [121] Gao S, Lin Y, Jiao X, et al. Nature, 2016, 529(7584): 68~71.
- [122] Geng Z, Kong X, Chen W, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57(21): 6054~6059.
- [123] Chang T-Y, Liang R-M, Wu P-W, et al. Mater. Lett., 2009, 63(12): 1001~1003.
- [124] Chen Y, Li C W, Kanan M W. J. Am. Chem. Soc., 2012, 134(49): 19969~19972.
- [125] Qu M, Xu S, Du A, et al. ChemPhysChem, 2021, 22
  (23): 2392~2400.
- [126] Zhang Q, Hu P A, Xu Z Y, et al. Nanoscale, 2023, 15 (10): 4991~5000.
- [127] Zhang L, Zhang Y, Zhu B, et al. ACS Omega, 2022, 7 (13): 11158~11165.
- [128] Sung C L, Wang R H, Shih Y C, et al. ACS Omega, 2023, 8(8): 7368~7377.
- [129] Liu Y, He B, Qi C. Ind. Eng. Chem. Res., 2020, 60
  (1): 210~217.
- [130] Robin P, Emmerich T, Ismail A, et al. Science, 2023, 379 (6628): 161~167.
- [131] Li F, Zhou W, Yang W, et al. Fuel, 2022, 324
  (5): 124403.