

MOF 基材料绿色催化 CO₂ 还原研究进展

王英杰, 董辰, 谢亚勃, 李睿, 李建荣
(北京工业大学环境与生命学部, 北京 100124)

摘要: CO₂的资源化转化与利用是“双碳”目标达成的重要途径之一。金属-有机框架(metal-organic framework, MOF)因其充足的孔结构、丰富的活性位和可功能化等特性,在 CO₂催化还原反应中展现出良好的应用前景。总结了基于 MOF 的新型功能材料依托光、电清洁能源,绿色催化 CO₂还原的最新研究进展,分别探讨了活性 MOF、MOF 复合物和 MOF 衍生物的催化性能,并从理化特性上分析了材料性能优势的成因。在此基础上,对这类新型催化剂面临的主要问题和未来发展做出了总结与展望。

关键词: 碳中和; CO₂还原; 金属-有机框架(metal-organic framework, MOF); MOF 复合物; MOF 衍生物; 电催化; 光催化

中图分类号: X 701; TQ 03

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2022)03-0261-12

doi: 10.11936/bjutxb2021100010

Research Progress of CO₂ Reduction Catalyzed by MOF-based Materials

WANG Yingjie, DONG Chen, XIE Yabo, LI Rui, LI Jianrong

(Faculty of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Transformation of CO₂ into valued-added products is an indispensable part of accomplishing carbon neutrality. Metal-organic frameworks (MOFs) are believed to be promising catalysts for the utilization of CO₂, attributing to their well-defined porous structure, abundant active sites and vastly high tunability. The latest researches of MOF-based functional materials as photo- and electro-catalysts for the reduction of CO₂ were summarized in this paper. Novel catalysts were divided into three categories, active MOF, MOF composites and MOF derivatives to facilitate the discussion of enhanced activity. The reason of improvement was ascribed to their well-designed physicochemical properties, especially the property of metal sites, coordination situation and morphology of materials. The future progress of research of MOF-based CO₂ reduction catalysts was hence proposed.

Key words: carbon neutrality; CO₂ reduction; metal-organic framework (MOF); MOF composites; MOF derivatives; electrocatalysis; photocatalysis

工业革命以来,化石燃料的过度使用导致大气中 CO₂浓度显著增加,达到了过去数千万年历史中从未有过的峰值。作为典型的温室气体,CO₂浓度每增加 1 倍,地表温度将上升 1.5~4.5 °C^[1],进而引

发极端天气、海平面上升、物种灭绝等严重后果。目前全球平均温升已超过 1.1 °C,距《巴黎协定》界定的 1.5 °C 临界值近在咫尺。在此紧要关头,我国高瞻远瞩地提出了碳达峰、碳中和的“双碳”战略目

收稿日期: 2021-10-09; 修回日期: 2021-11-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21908238,51621003,22038001,21771012)

作者简介: 王英杰(1997—),男,研究生,主要从事 MOF 基催化剂开发方面的研究, E-mail: yingjiewang@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 李睿(1989—),男,助理研究员,主要从事多孔材料在 CO₂捕集、封存与转化方面的研究, E-mail: rui1@bjut.edu.cn

李建荣

(1978—),男,教授,主要从事纳米多孔材料方面的研究, E-mail: jrli@bjut.edu.cn

标. 我国现有能源结构中,风、光等清洁能源所占比例尚小,离完全替代化石能源还有一定距离. 而近年来,产业界开展的数轮能效优化,也增大了进一步提升能源利用效率的难度. 这表明在相当长的时间内,生产、生活对化石能源的依赖,以及相应的CO₂排放仍将继续. 同时,我国高速发展的经济也对能量密集型产业(如钢铁、水泥、电解铝等)产生了日益增长的需求,这势必将进一步增加排放压力. 因此,开展CO₂的捕集、利用与封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS),对碳排放进行“兜底”,是维持社会正常运转的重要保证.

尽管目前已有多项CCUS技术进入了示范阶段,但较高的成本依然限制了此类技术的广泛应用. 有数据显示,发电厂增设CCUS流程后,能源利用率将下降10%左右,单位电价可能上浮近1倍^[2]. 显然,能同步产生经济效益的CCUS技术具有更广阔的市场前景. 其中,CO₂的资源化利用备受关注,因其可在回收大气中多余CO₂的同时,生产具有高附加值的重要产品,降低运营成本. 另一方面,以CO₂为原料也可衍生出多种有机化合物,缓解了传统工艺对原油等化石原料的依赖^[3-5]. 目前应用最成熟的CO₂资源化利用技术是增采石油的驱油封存,在我国吉林油田、胜利油田等大型油井取得了实际应用. 同时,以CO₂为原料的转化反应也得到了广泛的关注. CO₂还原反应便是其中的一个典型代表,可通过电化学^[6-7]、化学重整^[8]、光化学^[9]、生物化学^[10]等路径,直接获得C1~C3的高附加值化工产品(如CO、CH₄、HCOOH、HCOH、CH₃OH、C₂H₄、C₂H₆、C₂H₅OH、C₃H₆等),反应条件较为温和,流程清洁度高,符合我国能源结构调整的宏观规划,具有重要的现实意义. 但该技术也面临催化效率低、产量有限、催化剂寿命不足等问题,因此急需设计制备高效、低成本的新型催化剂.

金属-有机框架(metal-organic framework, MOF)是由有机配体与金属离子/金属簇通过配位键连接而成的具有周期性网络结构的晶态材料. 近年来,MOF在吸附分离^[11]、催化^[12]、传感^[13]等众多领域展现出了优异的性能,更是在光、电催化中取得了长足的发展. 相比传统光/电催化材料,MOF具有以下优势:1)多孔特征提供了丰富的反应比表面积,有利于反应物的吸附. 2)孔道的束缚产生空间限域和电子限域等效果,优化反应中间体和选择性^[14]. 3)金属中心作为催化活性位点,可原子级地均匀分

布于材料内外表面. 这相比活性位点集中在外表面上的传统催化剂,通常体现出更高的催化效率. 4)金属中心与配体通过电子结构匹配,形成特征能带结构,且部分MOF具有一定的导电性能,适合光能、电能的吸收与传递. 5)MOF明确的晶体构型有助于反应机理的研究,从而建立结构和催化性能的对立关系. 此外,MOF对CO₂的高亲和力也大大提升了反应物与催化剂之间的相互作用,推进反应的高效进行,甚至有望在低CO₂浓度的实际气流中开展高选择性的捕获与有效转化. 因此,MOF成为CCUS的前沿热门材料之一. 目前已有综述对MOF基催化剂应用于光/电催化CO₂还原的研究进行了总结和报道. Wang等^[15]从MOF金属中心、有机配体的功能化修饰和孔道工程的角度综述了MOF基材料在光/电催化还原CO₂中的应用. Lei等^[16]较为全面地总结了MOF基催化剂的合成策略和光/电催化还原CO₂时形成不同产物的机理,提供了催化应用实例. 由于领域的研究发展迅速,催化剂性能不断突破,因此本工作总结了最近2~3年内,基于MOF的新型功能材料利用光、电清洁能源,绿色催化CO₂还原的最新研究进展,并结合研究动向,将讨论范围进行拓展,分别对活性MOF、MOF复合物以及MOF衍生物等3类材料展开探讨,重点分析促使材料产生优势性能的物理、化学特性. 经横向比较可知,材料的金属中心属性、配体环境以及颗粒的形貌尺径是多种催化剂设计时共同的关注点. 最后,对MOF基材料在CO₂光/电催化还原中面临的问题及未来发展的策略进行了分析和展望.

1 光催化

在光催化还原CO₂领域,传统的催化材料包括TiO₂^[17]、CdS^[18]、ZnGa₂O₄^[19]和Zn₂GeO₄^[20]等,通常催化效率有限. 这主要是由于光生电子-空穴对的复合概率高,太阳能(尤其是可见光段)利用率低,且对CO₂吸附能力弱等因素^[21]. MOF材料不仅具有较高的CO₂吸附量和丰富的金属活性位点,同时能通过与其他材料复合改善活性中心的电子结构,延长载流子寿命;此外可作为牺牲模板构筑一些单原子催化剂,展现出极高的利用效率,在光催化还原CO₂反应中有着独特的竞争优势. 以下将MOF基光催化材料分为3类逐项介绍.

1.1 活性MOF光催化剂

Ye等^[22]开发了以TCPP(5,10,15,20-四(4-羧基苯基)卟啉)为配体的一例超薄二维锌基卟啉金属-

有机框架(Zn-MOF 纳米片),其片厚约为 4.7 nm. 将此 Zn-MOF 纳米片及相应的 Zn-MOF 块体作为光敏剂与双核钴络合物 [Co₂(OH)L](ClO₄)₃ (L = N[(CH₂)₂NHCH₂(m-C₆H₄)CH₂NH(CH₂)₃N] 或 ZIF-67 结合,构建 MOF/络合物或 MOF/ZIF 体系,在温和的反应条件下开展 CO₂ 光还原性能测试. 2 种新型非贵金属杂化体系均表现出优异的光催化活性和选择性,得到转换数(TON(CO) = 117.8, TON(H₂) = 11.6),产物 CO 选择性高达 91%. 通过光电化学阻抗和光致发光测量证实,作为光敏剂的 Zn-MOF 纳米片比 Zn-MOF 块体具有更好的电荷传输能力和更长的光生电子-空穴对寿命. 该项工作将基于非贵金属的多种 MOF 应用于光催化还原 CO₂,在经济效益和协同催化效率上具有很大的优势.

Fang 等^[23] 利用吡啶基卟啉制备了性能优异、稳定性强的光催化剂 Ni-MOF (PCN-601). 该催化剂将光捕集能力强、催化中心丰富和比表面积高的优势集成为一体,可在室温、可见光驱动下,利用水蒸

气进行 CO₂ 还原(见图 1(a)). 动力学研究表明,吡啶基团和 Ni-oxo 团簇形成的稳定配位环境赋予 PCN-601 合适的能带结构和高速的配体-节点间电子迁移(见图 1(a)). PCN-601 的 CO₂ 还原制 CH₄ 产率分别比基于羧酸卟啉的 MOF 和经典的 Pt/CdS 光催化剂高出 3 倍和 20 倍以上(见图 1(c)). 该反应在气相中进行,充分利用了 MOF 气体吸附能力强的优势,且无须使用任何牺牲剂. 卟啉配体起光采集器的作用,激发产生电子-空穴对. 光生电子通过 N-Ni 通道迅速转移到 Ni-O 节点上,但空穴无法迁移,由此实现了电荷的分离. 随着反应的进行,卟啉大环上积累的空穴将吸附的 H₂O 分子氧化成 H₂O₂,而 Ni-oxo 节点富集的大量电子则将 CO₂ 还原为 *COOH 中间体,后者可通过多电子的氢化过程,进一步还原为 CO 和 CH₄(见图 1(b)). 该工作对不同产物的反应机理进行了清晰明确的解释,为今后相关研究提供了更加高效的 MOF 催化剂设计思路.

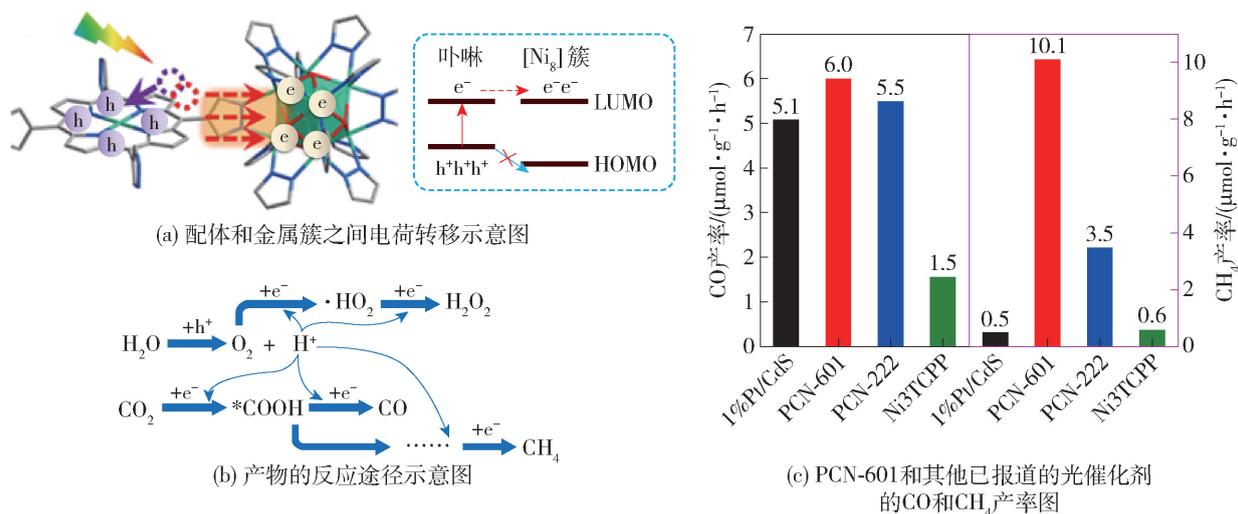


图1 反应机理及其催化性能^[23]

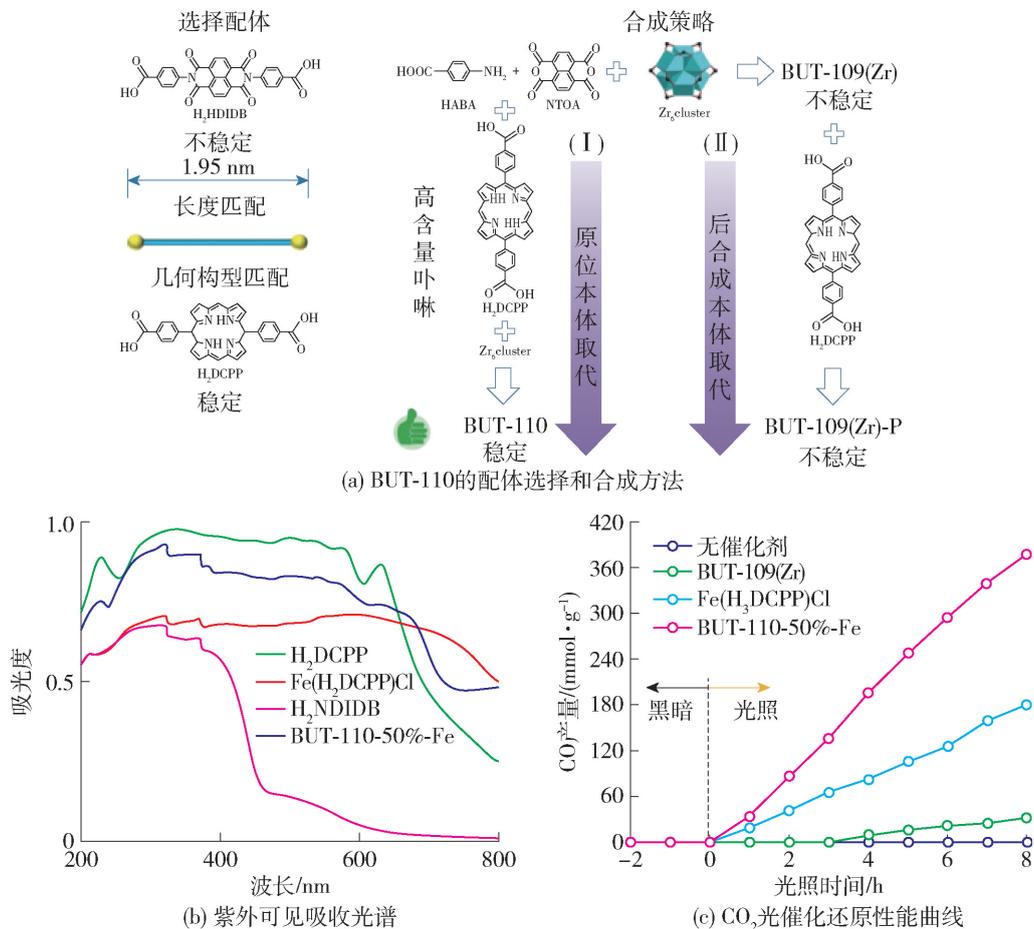
Fig. 1 Reaction mechanism and catalytic performance^[23]

He 等^[24] 通过氘代溶剂辅助金属复分解获得了基于氮唑类配体的 Pd-MOF 即 BUT-33 (Pd). 该 MOF 保留了 BUT-33 (Ni) 模板的方钠石拓扑结构和介孔孔道,并表现出优异的化学稳定性,可稳定存在于 8 mol/L 的 NaOH 水溶液中. 材料中大量的 Pd (II) 位点呈现出原子尺度的高分散性,使该 MOF 在光催化 CO₂ 还原为 CH₄ 反应中表现出良好的催化效果. 在室温、全光谱、CO₂ 分压为 0.1 MPa 的条件下,CH₄ 产率高达 288 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$,CO 的产率也达 269 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$.

Kong 等^[25] 提出了一种通过原位卟啉取代来增

强 Zr(IV)-MOF 稳定性和催化性能的策略,成功使用卟啉配体 DCP²⁻ 部分取代了尺寸和空间结构相匹配的 NDIDB²⁻ 配体,获得了具有良好 CO₂ 催化还原性能的新型 MOF 材料 (BUT-110) (见图 2(a)). 固态紫外-可见光谱显示,H₂NDIDB 配体仅在 200~410 nm 的紫外光区存在吸收,而 H₂DCPP、Fe(H₂DCPP)Cl 和 BUT-110-50% Fe 在 200~700 nm 或 200~800 nm 的紫外-可见光范围内均存在较宽和增强的吸收(见图 2(b)). 其中,BUT-110-50% Fe 作为催化剂,CO 的产率可达 47.2 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ (见图 2(c)).

除了直接产生光响应以外,MOF 材料还可作为

图2 BUT-110的配体选择和合成方法、表征及催化性能^[25]Fig. 2 Ligand selection and synthetic strategies of BUT-110, characterization and catalytic performance^[25]

助催化剂或载体,为光敏剂提供更适宜的反应环境,从而显著提升催化效果。Han等^[26]即通过此种策略,将光敏剂 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 负载于Ni-BDC单分子膜上(Ni-MOLs),验证了低浓度下CO₂光还原对金属结点的依赖性。在体积分数为10%的低浓度CO₂中,Ni-MOLs的表现量子产率为1.96%,CO选择性为96.8%,优于大多数催化剂在相同条件下的表现。这是由于Ni-MOLs强大的CO₂亲和力,形成了稳定的Ni-CO₂中间产物,从而有效地促进了CO₂向CO的转化。

金属中心所处的配位环境对提升催化活性也同样重要。Wang等^[27]发现金属中心可以与邻近配体中的羟基基团产生协同作用,提升光敏剂催化活性。在相同的反应条件(光敏剂、牺牲剂、反应溶剂和光照条件均维持不变)下,开放Co结点周围存在 $\mu\text{-OH}^-$ 配体的MOF对CO的选择性和转换效率(turnover frequency, TOF)分别高达98.2%和0.059 s⁻¹。在CO₂分压降低至原来的1/10后,该MOF催化剂的TOF仅仅下降20%,而其他MOF则下降了

至少90%。该工作认为 $\mu\text{-OH}^-$ 配体不仅提供了强氢键作用,增强Co活性中心对CO₂活化能力,还作为局部质子源,加速了C—O键的断裂,体现了金属-配体协同作用的重要意义。

1.2 MOF 复合物

虽然MOF作为光催化剂优势众多,但该类材料自身也同样面临着带隙过宽、光生电子-空穴对寿命不足等缺陷,因此,复合催化剂的设计制备逐步成为研究热点。通过与其他材料复合,MOF的光响应范围可得到拓展,电子-空穴对的分离效果也得以增强。另外在与半导体材料复合时,可通过设计能带结构来构建Z型异质结,使复合材料的价导带体现出更强的氧化/还原能力,产生最佳的催化效果。

石墨烯类材料由于其较高的电子迁移率和二维薄层特性,可通过复合来促进MOF中载流子的分离。Wang等^[28]以氧化石墨烯为模板和电子介体,制备了具有3层金属配位结构MOF层。该复合材料厚度均匀(约为1.5 nm),对CO₂还原体现出良好的催化性能,其CO的总收率可达3 133 mmol/g,选

择性达 95%, 是体相 Co-MOF 催化剂的 34 倍. 复合催化剂性能的大幅提升可归因于二维 MOF 层中充分暴露的活性中心, 以及依托氧化石墨烯而显著增强的异质或同质间电子转移.

卤化物钙钛矿具有特殊的能带结构和良好的可见光响应, 是制备复合光催化剂的重要选择. Kong 等^[29]采用一种简便的原位合成方法, 将 Zn/Co-ZIF 直接生长在 CsPbBr₃ 量子点表面, 制备了卤化物钙钛矿与 MOF 的复合光催化剂. 相关表征证明, 复合材料的水稳定性、CO₂ 捕集能力和电荷分离效率都得到大幅提高. 此外, ZIF-67 中的活性 Co 中心可以进一步加速电荷分离, 快速活化吸附的 CO₂ 分子, 从而提高催化还原活性.

Zhou 等^[30]在树枝状 TiO₂/C 纳米纤维上生长了一种叶状 MOF 即 ZIF-L, 从而制备出性能良好的复合光催化剂(见图 3(a)). ZIF-L 和 TiO₂ 间合适的能带匹配, 以及界面上存在的石墨化碳, 可实现 CO₂ 的吸附和活化, 提升光收集效率, 并促进电子-空穴对的分离. 此外, 复合材料的金属中心还体现出 Lewis 酸性(见图 3(b)). 在不使用牺牲剂的情

况下, 得到 CO 的产率为 28.6 μmol/(g·h), 选择性高达 99% (见图 3(c)). 该材料表现出长期稳定性, 在循环实验中催化性能没有明显下降(见图 3(d)). 该工作对经典光催化材料进行了创新设计, 取得了性能提升, 为构筑复合材料提供了新的见解, 也展示了材料之间协同作用对催化性能优化的重要意义.

在 MOF 材料中引入金属颗粒也可展现出独特的性能, 如通过肖特基势垒将电子迁移至金属颗粒上, 从而促进光生电子和空穴的分离. Guo 等^[31]成功合成了粒径在 80 ~ 800 nm 的 MIL-101(Cr), 并在其上负载银纳米粒子, 制备为复合催化剂. 该催化剂最高的 CO₂ 光催化还原活性出现在尺寸为 80 nm 时, CO 产率达 808.2 μmol/(g·h), CH₄ 产率为 427.5 μmol/(g·h). 性能优势可归因于催化剂角部和边缘的高密度晶胞, 对电子转移产生了促进作用, 证明了 MOF 晶体尺径及所负载金属的颗粒粒径均能影响催化活性. Becerra 等^[32]在 ZIF-67 上沉积了尺寸范围为 30 ~ 40 nm 的等离激元金纳米粒子, 提高了可见光吸收, 增强了电荷分离, 并提升了反应选择

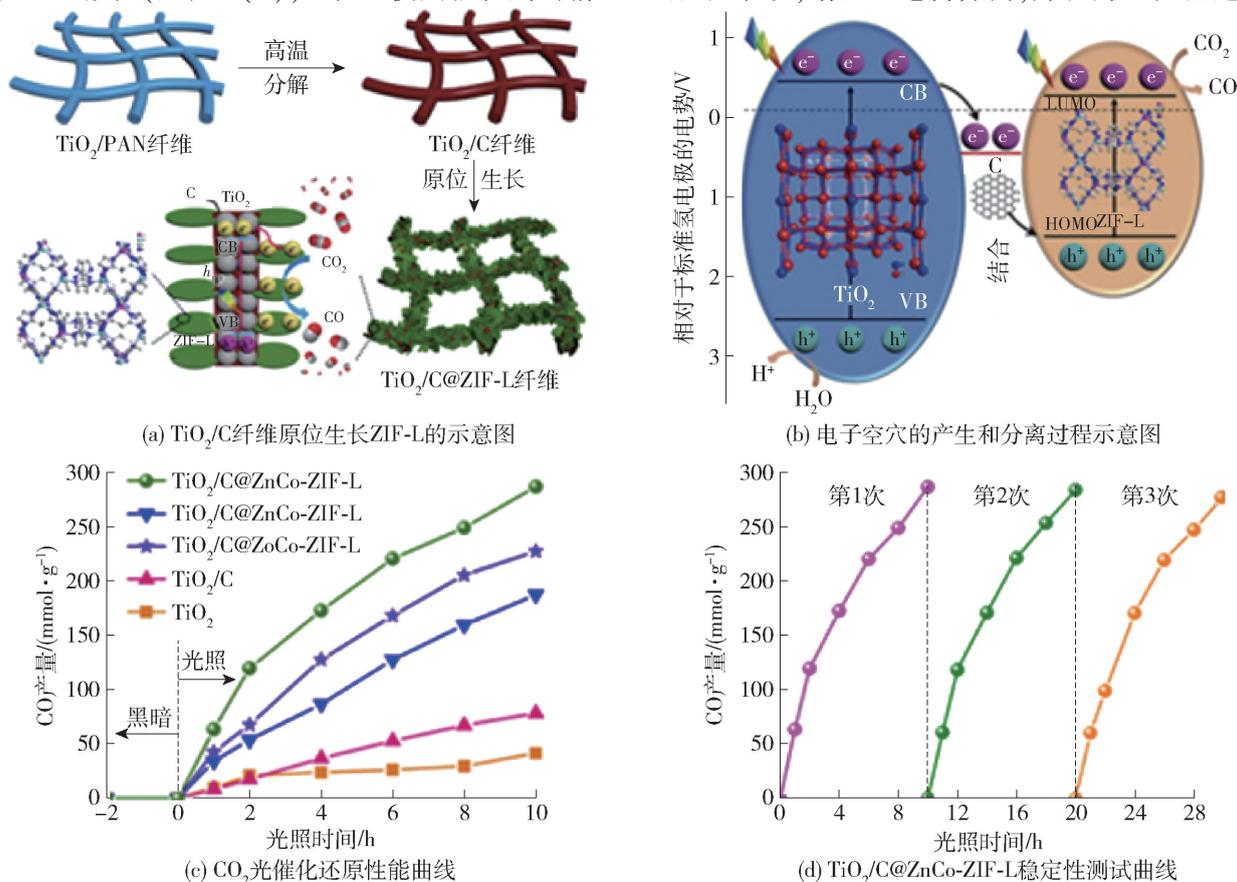


图3 TiO₂/C@ZnCo-ZIF-L 制备、反应机理及其光催化性能^[30]

Fig. 3 Preparation, reaction mechanism and photocatalytic properties of TiO₂/C@ZnCo-ZIF-L^[30]

性. 结果发现金纳米粒子的负载量与甲醇和乙醇的产率之间存在火山曲线, 最高总产率可达甲醇 $2.5 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、乙醇 $0.5 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$. 这主要是因为增加金的负载量能产生更多热电子, 但只有在合适的负载量下才能防止纳米颗粒团聚, 并产生局部表面等离子共振现象.

三元金属硫化物相对于经典的二元金属硫化物更稳定, 且具有合适的带隙、独特的电子结构和相对较大的比表面积, 被视为有前景的光催化材料之一. 三元金属硫化物与 MOF 的复合催化材料也获得了一定的关注. Hong 等^[33]通过简易的原位水热法合成了一系列 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{CdIn}_2\text{S}_4$ 复合材料, 具有规则的花状微球形貌. 在没有使用任何牺牲剂的情况下, 此异质结构催化剂体现出可观的 CO_2 光催化转化效率, CO 和 CH_4 产率分别达到 $11.24 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $2.92 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 比单一硫化物的产率分别提高了 2.87 倍和 3.31 倍. 这是源于 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 和 CdIn_2S_4 的高比表面积, 二者之间又形成了分散良好的异质结构, 可促进 CO_2 光催化还原过程中的电子转移.

1.3 MOF 衍生物

MOF 材料的能带过宽一定程度上是由于其有

机配体较宽的最高占据分子轨道 (highest occupied molecular, HOMO) 和最低未占有轨道 (lowest unoccupied molecular, LUMO) 能极差, 因此将 MOF 衍生成金属氧化物、硫化物等半导体材料是一个行之有效的催化剂制备策略. 衍生物制备的关键在于尽量维持原 MOF 的金属分布和孔道结构, 这样既能减弱 MOF 在带隙和稳定性上的不足之处, 又能保持其多孔特性和活性中心的高分散度, 从而体现出竞争优势. Zhao 等^[34]通过煅烧, 将 MIL-68@ZIF 核壳结构为衍生为空心的 $\text{C-In}_2\text{O}_3@\text{ZnCo}_2\text{O}_4$, 该催化剂的 CO 产率为 $44.1 \text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 选择性为 66%. 除 CO 以外, 其他产物有乙烯、乙烷、甲烷等. 材料的优异性能来自于合适的能带匹配和 p-n 异质结所提供的有效电荷转移, 从而实现电子-空穴的快速分离, 成功延长载流子寿命. 此外, 中空结构不仅暴露了更多的活性位、提供了更大的表面积, 还通过多次反射和散射提高了捕光能力, 协同促进了 CO_2 的吸附和活化.

Wang 等^[35]在 MIL-68 (In) 衍生的 In_2O_3 微管内外表面生长了 ZnIn_2S_4 纳米片, 构建了三明治状的分级异质结构 (见图 4 (a)). 这一独特的设计具有

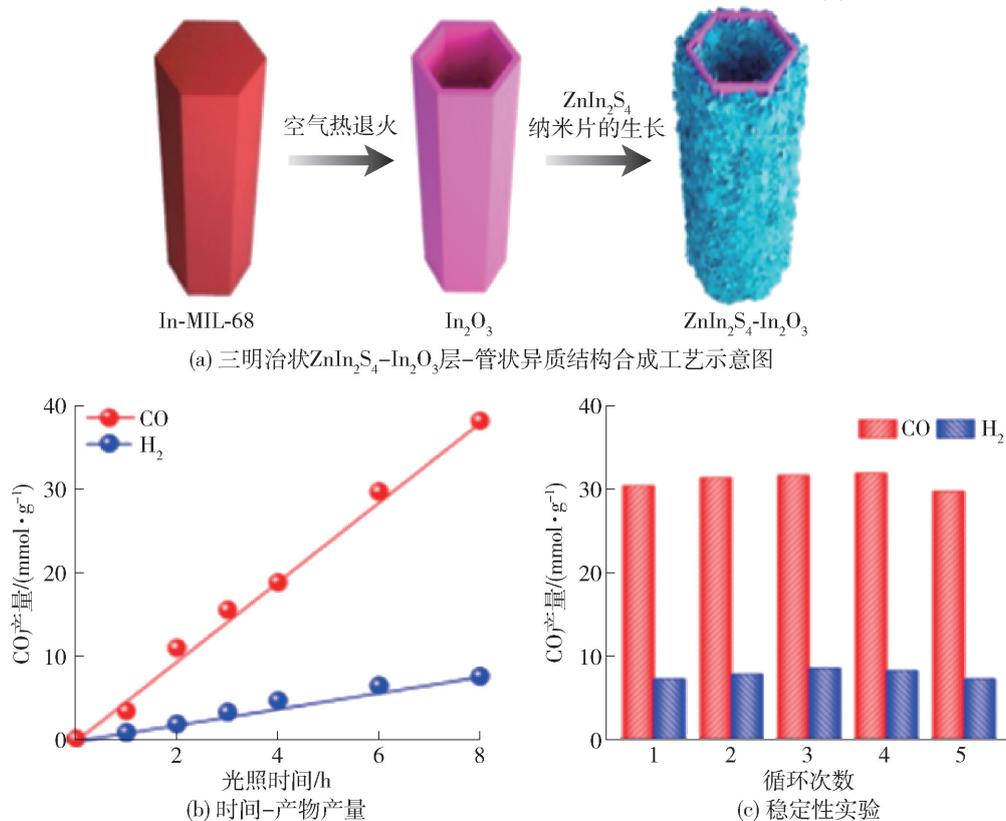


图 4 三明治状 $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ 层-管状异质结构合成工艺示意图及催化性能^[35]

Fig. 4 Schematic illustration of the synthetic process of sandwich-like $\text{ZnIn}_2\text{S}_4\text{-In}_2\text{O}_3$ hierarchical tubular heterostructures and catalytic performance^[35]

In₂O₃-ZnIn₂S₄双异质结壳层,在一维的管状开放式结构中集成了超薄的二维纳米片,从而加速了光生电荷的分离和转移.同时,管-层结构也为CO₂吸附提供了充分的表面积,并暴露了丰富的催化活性位点,因而最终取得了相当高的CO生成速率3 075 μmol/(g·h)(见图4(b)),且稳定性良好(见图4(c)).该成果为复杂空心复合结构的开发提供了重要启示,也给催化效率的提升创造了新的设计理念.

2 电催化

风、光等清洁一次能源具有间歇性特征,需要以电能的形式进行合理的存储与利用.同时,电能本身也是一种清洁的二次能源,因而在实现“双碳”目标中具有极其重要的地位,电化学催化还原CO₂也因此具有巨大的发展前景.当前,CO₂电还原的经典催化剂主要有常见金属(Au、Ag、Cu等)^[36-37]和金属衍生物(Cu₂O、Cu/CNS等)^[38],但传统电催化剂面临着以下几个方面的不足:1)对多电子的CO₂还原反应表现出较高的过电势和较慢的反应速率.2)控制反应路径以便高选择性地产生碳基产物仍然很困难,在水介质中容易有竞争产物H₂生成.3)CO₂RR反应速率对反应物的浓度有严重的依赖性,限制了催化剂在低浓度CO₂环境中的使用^[39].因此,MOF基新型催化材料应用于电催化还原CO₂的研究发展迅猛,也同样可分为活性MOF材料的设计、MOF与其他催化材料的复合以及MOF基衍生物的开发等3个方向.

2.1 活性MOF电催化剂

电催化剂的表观性能受电极制备工艺的影响较大.传统的电极制备方法,如滴涂法等,其表观活性通常较低,而在电极上进行MOF的原位合成则有望充分发挥材料的本征活性.Zhu等^[40]报道了原位电合成空心铜MOF,并在反应中还原为多级Cu枝晶催化剂的策略,其中制备Cu-MOF膜只需5 min.该策略获得的Cu枝晶催化剂的表面积较大、活性位点开放,有利于还原CO₂生成甲酸.在离子液体电解质中,该体系的电流密度可高达102.1 mA/cm²,选择性达98.2%.

Kang等^[41]以泡沫铜为基底,利用空间位阻较大的配体来控制MOF生长动力学,从而在泡沫铜上快速生长了具有大量缺陷的Cu-MOF即(Cu₂(L))(H₄L=4,4',4'',4'''-(1,4-亚苯基双(吡啶-4,2,6-三酰基))四苯甲酸).在乙腈离子液体电解质中,该催化剂可将CO₂还原至甲酸,法拉第效率达

90.5%.Cu²⁺缺陷对CO₂的结合能力非常强,主要以O—Cu—O的连接方式与CO₂中的氧进行配位.由于Cu-MOF*OOCH比Cu-MOF*COOH更容易形成,因而对甲酸的选择性较高.高密度的Cu²⁺缺陷也使甲酸可在较低的过电位下生成,从而削弱了其他竞争反应,如Cu²⁺还原、氢气生成等.

Kang等^[42]以醋酸根离子液体为电解质,10 min内成功在铝箔上生长MFM-300(In).该方法制备的MOF与电极金属基底的结合力较强,且颗粒分散均匀,有效增强了反应过程中的电荷转移效率.MFM-300(In)与其他In-MOF和氧化物相比更为稳定,在负电位下依然可保持结构的完整性,而不会被还原为In单质.依此法制备的MFM-300(In)/In电极在乙腈离子液体电解质中,还原CO₂至甲酸的法拉第效率可高达99.1%.这是由于电合成的MFM-300(In)带有一定的缺陷位,且与CO₂之间有较强的相互作用,相比传统热合成方法制备的MFM-300(In)/碳纸电极而言,可以产生更多的·COOH自由基,从而促进了甲酸的高效合成.

配体的种类和状态对MOF材料的电催化活性影响较大.Dou等^[43]报告了通过配体掺杂来提高MOF催化CO₂还原活性的策略.将电子给体1,10-邻菲咯啉掺杂到活化后的ZIF-8中,邻菲咯啉的给电子性能促进了电荷转移,使相邻咪唑配体中的sp²杂化的C原子上拥有更多的电子,更容易生成*COOH,从而提高了催化活性和产生CO的法拉第效率.

导电材料有利于电荷传输,在电催化中会体现出更大的优势,因而导电MOF的开发和应用成为一大研究热点.Yi等^[44]制备了由邻苯二酚镍连接的导电二维酞菁基MOF(NiPc-NiO₄)纳米片(见图5(a)),可高效地将CO₂还原为CO,选择性高达98.4%,生成CO的分电流密度为34.5 mA/cm²(见图5(b)).相比NiO₄节点,CO₂还原反应更倾向于发生在酞菁中心镍(NiPC)上,这是由于CO₂在NiPC上的吸附能(0.23 eV)高于NiO₄节点(0.02 eV),从而更容易与NiPC结合.且镍元素在NiPC中时,比在NiO₄节点中时的电子更丰富.当CO₂分子从NiPC移动到NiO₄节点时,最低未占有轨道从-4.22 eV移动到-4.62 eV,表明NiPC具有更好的还原性,也使催化剂体现出更高的选择性和活性.

Majidi等^[45]构筑了一种二维铜基导电MOF:铜-四羟基醌(Cu-THQ)纳米片,在1 mol/L氯化胆碱和1 mol/L氢氧化钾组成的混合电解质中,仅需16 mV的低过电位便可实现CO₂还原,表现出优异

的催化活性. 在施加电压为 -0.45 V (相对于可逆氢电极) 时, 电流密度约为 $173\text{ mA}/\text{cm}^2$, CO 的平均法拉第效率约为 91% . 在较低过电位时, 该导电

MOF 的 CO 生成电流密度分别比当前已报道的同类 MOF 和 MOF 衍生物的催化电流密度高 35 倍和 25 倍以上.

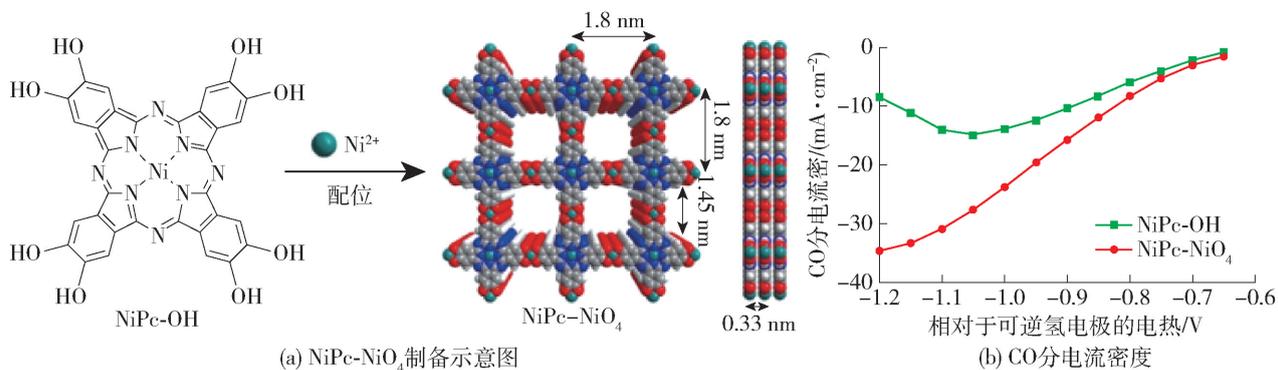


图5 NiPc-NiO₄制备示意图及电催化性能^[44]

Fig. 5 Illustration of the preparation of NiPc-NiO₄ and electrocatalytic performance^[44]

另外, MOF 可为具有本征电催化活性的有机分子提供一个良好的固定平台, 使大量分子催化剂与电极取得充分接触, 从而得到异相催化的多方面优势. Hod 等^[46] 使用电泳技术, 以 Fe-MOF-525 为平台, 将 Fe-卟啉分子催化剂在电极表面进行固定. 此时的 Fe-卟啉分子既是催化活性材料, 又是 MOF 的配体, 还起到连通电极和外层催化活性位的作用. 基于 MOF 提供的多孔平台, 电极表面的有效电催化活性位点数提升至约 $10^{15}/\text{cm}^2$, 比直接单层负载 Fe-卟啉分子所能取得的活性位浓度提升了将近 3 个数量级, 也比已报道的最大分子催化剂负载浓度高了将近 1 个数量级. 在此体系中, CO_2 还原的产物是 CO 和 H_2 的混合物, 法拉第效率接近 100% . 这项工

作体现了 MOF 规则有序的孔道结构在固定分子电催化剂时的创新应用.

2.2 MOF 复合材料

甲烷是天然气的主要成分, 是重要的能源和工业原料, 但将 CO_2 转化为 CH_4 会涉及到 8 个电子转移过程, 反应难度较大. Yi 等^[47] 在多孔导电铜基 MOF 上原位生长了均匀分布的 Cu_2O (111) 量子点. 由于该催化剂具有丰富的羟基和均一的活性位点 (见图 6), 因而可以高效地将 CO_2 还原成甲烷. 其中, MOF 上的羟基可与中间产物如 $^*\text{COOH}$ 、 $^*\text{CO}$ 、 $^*\text{CHO}$ 等形成氢键, 而均一的活性位点则可减少副反应的发生, 从而有效提高甲烷的选择性.

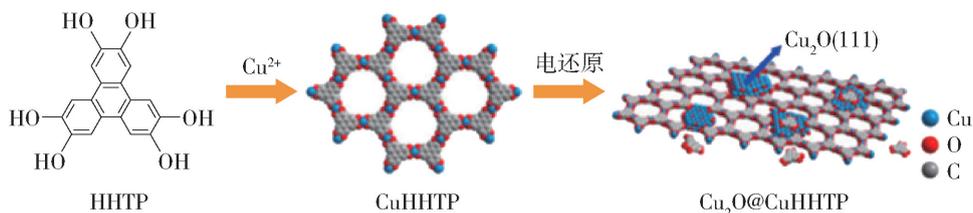


图6 $\text{Cu}_2\text{O}@CuHHTP$ 的制备^[47]

Fig. 6 Preparation of $\text{Cu}_2\text{O}@CuHHTP$ ^[47]

氧化亚铜可用于改善 CO_2 还原的催化性能. Tan 等^[48] 使用 Cu_2O 作为 Cu^{2+} 源, 与 1,3,5-苯三羧酸 (H_3BTC) 配体合成一体式复合催化剂 $\text{Cu}_2\text{O}@Cu\text{-MOF}$, 其作电化学还原 CO_2 的催化剂时表现出优异的性能, 产生碳氢化合物 ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$) 的法拉第效率为 79.4% , 尤其是 CH_4 的法拉第效率达 63.2% . 优异的电催化性能可归因于 Cu_2O 与 $\text{Cu}\text{-MOF}$ 的协同作用, 且在 $\text{Cu}\text{-MOF}$ 中嵌入 Cu_2O 有利

于电荷转移. 原位形成的 $\text{Cu}_2\text{O}@Cu\text{-MOF}$ 有大量不饱和配位的活性中心, 也体现出较强的 CO_2 吸附能力.

Guntern 等^[49] 将胶体 Ag 纳米晶体与卟啉 MOF (Al-PMOF) 相结合, 制备为复合电催化剂. Ag 纳米晶体在与导电基底保持良好电接触的同时, 也通过内嵌与 MOF 材料取得了紧密的接触, 保证了电子从 MOF 向银纳米晶体的高效传输, 从而抑制了析氢竞

争反应的发生,也赋予银纳米晶体更高的结构稳定性. MOF 多孔的优势也在一定程度上促进了传质,提升了 CO_2 的还原活性.

2.3 MOF 衍生物

单原子催化剂因其超高的活性和选择性而成为催化领域的前沿研究热点. 由于 MOF 材料本身的金属分散度很高,衍生后维持高分散的可能性也大,因而是单原子催化剂的理想前驱体. Zhang 等^[50]提出了一种合成后的金属取代策略(见图 7(a)),在由 ZIF-8 衍生出的氮掺杂碳上制备不同氮配位数的单原子镍催化剂($\text{Ni-N}_x\text{-C}$),并用于电催化还原

CO_2 . 其中, $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ 催化剂产生 CO 的法拉第效率高达 95.6%,远优于 $\text{Ni-N}_4\text{-C}$ 催化剂(见图 7(b)). 通过像差校正高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(high angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)和傅里叶变换扩展 X 射线吸收精细结构表征(fourier transforms extended X-ray absorption fine structure, FT-EXAFS)确定了 Ni 原子取代 Zn 后 $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ 中的单原子 Ni 位(见图 7(c)(d)). 理论计算表明, $\text{Ni-N}_3\text{-C}$ 中较低的 Ni 配位数能显著促进 COOH^* 的生成,从而加速 CO_2 的还原(见图 7(e)).

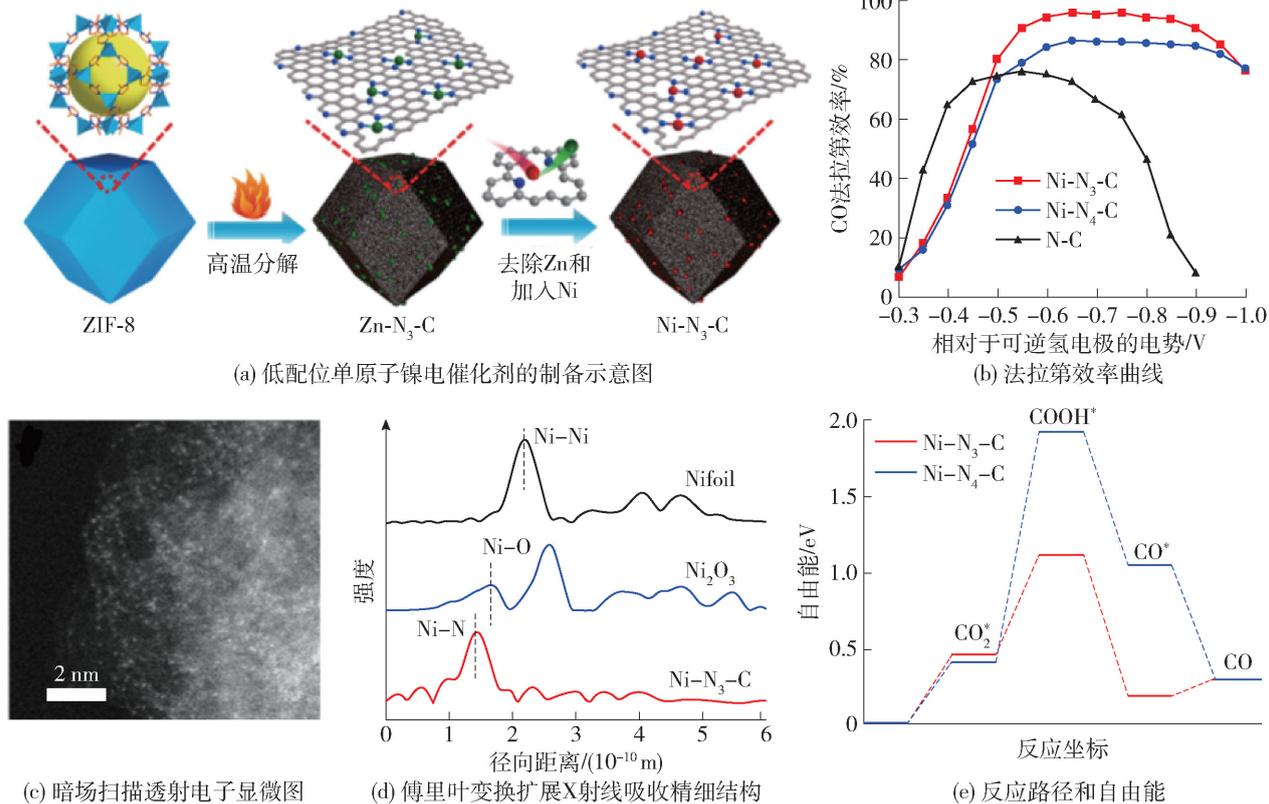


图7 低配位单原子镍电催化剂的制备,催化性能及表征图^[50]

Fig. 7 Fabrication of low-coordination single-atom Ni electrocatalysts, catalytic performance and characterization diagram^[50]

含铋材料是电化学还原 CO_2 制甲酸盐(HCOO^-)的有效催化剂之一. Yuan 等^[51]发现 HCO_3^- 能破坏铋 MOF (Bi-BTB) 中的 Bi-O 键,将其原位转化为衍生物 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. 该衍生物能在较宽的电势范围内表现出良好的电催化性能,如电位在 -0.669 V 时,催化电流密度约为 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$,产生甲酸的法拉第效率为 96.1%,且在 48 h 内具有耐久性. 与结构相似的氧化铋相比,MOF 衍生出的 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 在 CO_2 还原过程中体现出更高的稳定性和

较低的反应物浓度依赖性.

Deng 等^[7]使用 Bi-BTC 衍生出了碳纳米棒包覆氧化铋的多元结构($\text{Bi}_2\text{O}_3@\text{C}$),可高效地将 CO_2 电催化还原为甲酸盐. 该催化剂显示出较小的过电位 -0.28 V (相对于可逆氢电极)和高达 93% 的法拉第效率. 当电压提升至 -1.1 V 时,甲酸盐的分电流密度超过 $200\text{ mA}/\text{cm}^2$. 在该体系中, Bi_2O_3 有助于改善反应动力学和甲酸盐的选择性,而碳材料有助于提高催化活性和甲酸盐的分电流密度.

3 结论与展望

从上文可知,MOF 基催化材料的设计主要是围绕着几个重要的理化特性开展的,包括材料的金属中心特性、配体和配位环境,以及材料的形貌和粒径等. 在不同种类的材料中,对这些属性的研究重点也会略有不同. 活性 MOF 的金属中心多以原子或团簇的形式存在,分散性优异. 此时,不同种类的金属,以及其所在配位环境的差异,往往会形成截然不同的成键能力,导致其与 CO_2 的亲性和不同,或者造成活性自由基种类和数量上的差距,最终影响反应的活性与选择性. 对于 MOF 和金属的复合催化剂而言,所负载金属颗粒的分散程度、形貌粒径、缺陷状态以及 2 种材料之间的接触情况,通常会关系着电子及反应物 CO_2 在两相之间的传递,因而成为复合催化剂设计关注的重点. 同样,MOF 衍生物的研究也对其金属中心的特性非常重视,如是否能维持或引入单原子状态的金属中心、所产生金属-非金属键的种类及其催化活性等等.

对配体种类和配位环境的设计,主要是利用配体分子的特定官能团与金属产生协同效应,来增强对 CO_2 的吸附与活化. 此外,在光和电催化还原中,配体的设计还分别体现出不同的意义. 在光催化中,配体可以调节能带结构,从而增强对可见光的利用能力. 而在电催化中,配体可以凭借其给电子能力或分子的本征催化活性,沟通电荷传输通路,提升对活性位的利用效率. 最后,材料形貌、粒径的调控目的是大幅优化其在某一个或几个维度上的尺寸,获得如超小纳米颗粒、二维层状材料、树枝状晶体等结构. 这些特殊的形貌通常能暴露更多的活性位,缩短电子的转移路径,因而体现出更高的催化性能.

除以上 3 个光、电催化剂设计共同关注的重点以外,能源转化机制的不同使 2 种催化体系还有各自的设计理念. 其中,光催化剂需要考虑 MOF 配体与金属结点之间、MOF 晶体与其他材料之间的能带匹配情况,合理协调光响应范围和价导带氧化还原能力之间的固有矛盾. 另一个需要考虑的因素是光生电子-空穴对的寿命,可通过引入适当的浅陷阱能级、有效促进载流子传递等手段来抑制二者的复合. 电催化体系则需要优化电极制备流程,以促进催化材料与电极和电解液的接触,提升活性催化位点的密度和开放程度,实现更高效的电荷转移. 理想的电催化剂需要在较低的电位下产生较高的电

流密度,这对材料的导电性能、缺陷密度以及 CO_2 亲和性等属性提出了较高的要求.

基于 MOF 的新型催化材料在光、电还原 CO_2 领域已取得了许多可喜的研究进展,在“双碳”大背景下势必将获得越来越多的关注. 但目前此类材料的推广应用依然面临诸多问题. 首先,催化产率太低,所需输入的能量品级却较高,尚不具备实际应用价值. 同时,MOF 材料的制备成本通常不低,稳定性也不十分突出,因而通过光、电催化 CO_2 还原来解决实际碳排放问题还仅仅是一个未来的愿景. 纵观同为多孔材料的沸石分子筛的发展历史可知,在材料的催化性能取得实质性突破后,其制备成本和使用寿命有望随着规模化生产的开展而取得长足的进步. 因此,目前 MOF 基催化剂急需解决的问题应是如何通过简单、绿色、可实用的工艺流程,获得具有商业化价值的反应转化率. 对催化性能的追求引出另一大问题,即 MOF 基材料催化 CO_2 光、电还原的反应机理研究还不够深入,研究工作往往停留在对材料几大常见理化属性浅尝辄止的分析上,试错为主,未成体系,也未能充分利用 MOF 等材料的各种优异性质,远未达到根据需求预先设计高性能催化剂的层次. 这主要是由于 MOF 材料本身的复杂性,因而难以对其活性位点的成键能力、空间结构开放程度、载流子传递效率、反应物和产物的扩散效能等等多元影响因素开展系统全面的理论计算和预先设计. 而且这些复杂的因素在 MOF 复合或者衍生之后更难跟踪和把握. 这导致目前的理论计算工作多数是对实验现象的补充说明,少有凭借先进计算理论开展预先设计的报道. 预测随着研究的快速发展和“双碳”宏观政策的不断推进,未来对 MOF 基 CO_2 还原催化剂的研究将逐步强调材料的绿色化和实用化,加强对催化剂制备技术的优化和反应机理的深入探究,先进计算的介入和催化剂设计理论的探讨也将更加普遍. 随着催化性能不断提升,还原产物的多样化和选择性也将逐步得到重视. 最后,在提升催化性能这一关键问题上,单原子或超小粒径催化剂制备、优势配位环境设计、超薄二维层状 MOF 开发、高效异质结构构造、导电 MOF 应用及原位电合成等当下的热点策略,都有望实现转化率的大幅提升. 但这需建立在对反应体系深入的理解上,以便充分利用 MOF 金属活性中心、配体及其晶体形貌结构等方面的特征,通过分子尺度的理性设计,来构建更为高效的新一代催化材料.

参考文献:

- [1] 朱跃钊, 廖传华, 王重庆. 二氧化碳的减排与资源化利用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 6-22.
- [2] 骆仲浚. 二氧化碳捕集封存和利用技术[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012: 15-75.
- [3] ZHANG E, WANG T, YU K, et al. Bismuth single atoms resulting from transformation of metal-organic frameworks and their use as electrocatalysts for CO₂ reduction [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2019, 141(42): 16569-16573.
- [4] ZHAO C, DAI X, YAO T, et al. Ionic exchange of metal-organic frameworks to access single nickel sites for efficient electroreduction of CO₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2017, 139(24): 8078-8081.
- [5] NGUYEN D L T, KIM Y, HWANG Y J, et al. Progress in development of electrocatalyst for CO₂ conversion to selective CO production [J]. *Carbon Energy*, 2020, 2(1): 72-98.
- [6] YE L, LIU J, GAO Y, et al. Highly oriented MOF thin film-based electrocatalytic device for the reduction of CO₂ to CO exhibiting high faradaic efficiency [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016(4): 15320-15326.
- [7] DENG P, YANG F, WANG Z, et al. Metal-organic framework-derived carbon nanorods encapsulating bismuth oxides for rapid and selective CO₂ electroreduction to formate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(27): 10807-10813.
- [8] GRACIANI J, MUDIYANSELAGE K, XU F, et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO₂ [J]. *Science*, 2014, 345(6196): 546-550.
- [9] OUYANG T, HUANG H, WANG J, et al. A dinuclear cobalt cryptate as a homogeneous photocatalyst for highly selective and efficient visible-light driven CO₂ reduction to CO in CH₃CN/H₂O solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(3): 738-743.
- [10] SCHUCHMANN K, MULLER V. Direct and reversible hydrogenation of CO₂ to formate by a bacterial carbon dioxide reductase [J]. *Science*, 2013, 342(6164): 1382-1385.
- [11] LI J, YU J, LU W, et al. Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1538.
- [12] LIU J, CHEN L, CUI H, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 6011-6061.
- [13] CUI Y, XU H, YUE Y, et al. A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(9): 3979-3982.
- [14] SMIT B, MAESEN T L M. Towards a molecular understanding of shape selectivity [J]. *Nature*, 2008, 451: 671-678.
- [15] WANG Q, ZHANG Y, LIN H, et al. Recent advances in metal-organic frameworks for photo-/electrocatalytic CO₂ Reduction [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25, 14026-14035.
- [16] LEI Z, XUE Y, CHEN W, et al. MOFs-based heterogeneous catalysts: new opportunities for energy-related CO₂ conversion [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8: 1801587.
- [17] WANG W, AN W J, RAMALINGAM B, et al. Size and structure matter: enhanced CO₂ photoreduction efficiency by size-resolved ultrafine Pt nanoparticles on TiO₂ single Crystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(27): 11276-11281.
- [18] FUJIWARA H, HOSOKAWA, MURAKOSHI K, et al. Effect of surface structures on photocatalytic CO₂ reduction using quantized CdS nanocrystallites [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(41): 8270-8278.
- [19] YAN S, OUYANG S, GAO J, et al. A room-temperature reactive-template route to mesoporous ZnGa₂O₄ with improved photocatalytic activity in reduction of CO₂ [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 49(36): 6400-6404.
- [20] LIU Q, ZHOU Y, KOU J H, et al. High-yield synthesis of ultralong and ultrathin Zn₂GeO₄ nanoribbons toward improved photocatalytic reduction of CO₂ into renewable hydrocarbon fuel [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(41): 14385-14387.
- [21] LIU Q, LOW Z X, LI L, et al. ZIF-8/Zn₂GeO₄ nanorods with an enhanced CO₂ adsorption property in an aqueous medium for photocatalytic synthesis of liquid fuel [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 11563-11569.
- [22] YE L, GAO Y, CAO S, et al. Assembly of highly efficient photocatalytic CO₂ conversion systems with ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 54-60.
- [23] FANG Z, LIU T, LIU J, et al. Boosting interfacial charge-transfer kinetics for efficient overall CO₂ photoreduction via rational design of coordination spheres on metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(28): 12515-12523.

- [24] HE T, KONG X, ZHOU J, et al. A practice of reticular chemistry: construction of a Robust mesoporous palladium metal-organic framework via metal metathesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143 (26): 9901-9911.
- [25] KONG X, HE T, ZHOU J, et al. In situ porphyrin substitution in a Zr(IV)-MOF for stability enhancement and photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Small*, 2021, 17: 2005357.
- [26] HAN B, OU X, DENG Z, et al. Nickel metal-organic framework monolayers for photoreduction of diluted CO₂: metal-node-dependent activity and selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57: 16811 -16815.
- [27] WANG Y, HUANG N, SHEN J, et al. Hydroxide ligands cooperate with catalytic centers in metal-organic frameworks for efficient photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140 (1): 38-41.
- [28] WANG J, QIAO L, NIE H, et al. Facile electron delivery from graphene template to ultrathin metal-organic layers for boosting CO₂ photoreduction [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 813.
- [29] KONG Z, LIAO J, DONG Y, et al. Core@shell CsPbBr₃@zeolitic imidazolate framework nanocomposite for efficient photocatalytic CO₂ reduction [J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(11): 2656-2662.
- [30] ZHOU A, DOU Y, ZHAN C, et al. A leaf-branch TiO₂/Carbon@MOF composite for selective CO₂ photoreduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118519.
- [31] GUO F, YANG S, LIU Y, et al. Size engineering of metal-organicframework MIL-101 (Cr)-Ag hybrids for photocatalytic CO₂ reduction[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9 (9): 8464-8470.
- [32] BECERRA J, NGUYEN D T, GOPALAKRISHNAN V N, et al. Plasmonic Au nanoparticles incorporated in the zeolitic imidazolate framework (ZIF-67) for the efficient sunlight-driven photoreduction of CO₂ [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7659-7665.
- [33] HONG L, GUO R, ZHANG Z, et al. Fabrication of porous octahedron-flowerlike microsphere NH₂-UiO-66/CdIn₂S₄ heterojunction photocatalyst for enhanced photocatalytic CO₂ reduction [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 51: 101650.
- [34] ZHAO C, ZHOU A, DOU Y, et al. Dual MOFs template-directed fabrication of hollow-structured heterojunction photocatalysts for efficient CO₂ reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129155.
- [35] WANG S, GUAN B, LOU X W. Construction of ZnIn₂S₄-In₂O₃ hierarchical tubular heterostructures for efficient CO₂ photoreduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(15): 5037-5040.
- [36] BACK S, YEOM M S, JUNG Y, et al. Active sites of Au and Ag nanoparticle catalysts for CO₂ electroreduction to CO[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 5089-5096.
- [37] BAI X, CHEN W, ZHAO C, et al. Exclusive formation of formic acid from CO₂ electroreduction by a tunable Pd-Sn alloy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 12219 -12223.
- [38] BIRDJA Y Y, GALLENT E P, FIGUEIREDO M C, et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels[J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 732-745.
- [39] WAGNER A, SAHM C D, REISNER E. Towards molecular understanding of local chemical environment effects in electro- and photocatalytic CO₂ reduction[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3: 775-786.
- [40] ZHU Q, YANG D, LIU H, et al. Hollow metal-organic-framework-mediated in situ architecture of copper dendrites for enhanced CO₂ electroreduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 8896-8901.
- [41] KANG X, LI L L, SHEVELEVA A, et al. Electroreduction of carbon dioxide at low over-potential at a metal-organic framework decorated cathode [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 5464.
- [42] KANG X, WANG B, HU K, et al. Quantitative electroreduction of CO₂ to liquid fuel over electro-synthesized metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(41): 17384-17392.
- [43] DOU S, SONG J, XI S, et al. Boosting electrochemical CO₂ reduction on metal-organic frameworks via ligand doping[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58: 4041-4045.
- [44] YI J, SI D, XIE R, et al. Conductive two-dimensional phthalocyanine-based metal-organic framework nanosheets for efficient electroreduction of CO₂ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60: 17108-17114.
- [45] MAJIDI L, AHMADIPARIDARI A, SHAN N, et al. 2D copper tetrahydroxyquinone conductive metal-organic framework for selective CO₂ electrocatalysis at low overpotentials [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2004393.

2014, 30(24): 1-6.

HAO X D, WEI J, CAO Y L. A successful case of carbon-neutral operation in America: Sheboygan WWTP [J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(24): 1-6. (in Chinese)

- [65] 郝晓地, 赵梓丞, 李季, 等. 污水处理厂的能源与资源回收方式及其碳排放核算: 以芬兰 Kakolanmäki 污水处理厂为例[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(9): 2849-2857.

HAO X D, ZHAO Z C, LI J, et al. Analysis of energy recovery and carbon neutrality for the Kakolanmäki WWTP in Finland[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(9): 2849-2857. (in Chinese)

- [66] 郝晓地, 张益宁, 李季, 等. 污水处理能源中和与碳中和案例分析[J]. *中国给水排水*, 2021, 37(20): 1-8.

HAO X D, ZHANG Y N, LI J, et al. Case analysis of

energy neutrality and carbon neutrality for wastewater treatment[J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(20): 1-8. (in Chinese)

- [67] 中国水网. 面向未来: 中持股份睢县第三污水处理厂初探(上)[EB/OL]. (2019-09-06)[2021-09-19]. <https://www.h2o-china.com/news/296068.html>.

- [68] 新浪网. 任洪强: 浅析碳中和背景下水污染防治产业的发展[EB/OL]. (2021-08-03)[2021-09-19]. http://k.sina.com.cn/article_3233134660_c0b5b8440200_0xbxs.html.

- [69] 腾讯网. 中国污水处理行业首家! 北排发布碳中和规划与实施方案[EB/OL]. (2021-07-30)[2021-09-19]. <https://new.qq.com/omn/20210730/20210730A09F8400.html>.

(责任编辑 张蕾)

(上接第272页)

- [46] HOD I, SAMPSON M D, DERIA P, et al. Fe-porphyrin-based metal-organic framework films as high-surface concentration, heterogeneous catalysts for electrochemical reduction of CO₂ [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(11): 6302-6309.

- [47] YI J, XIE R, XIE Z, et al. Highly selective CO₂ electroreduction to CH₄ by In Situ generated Cu₂O single-type sites on a conductive MOF: stabilizing key intermediates with hydrogen bonding [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59: 23641-23648.

- [48] TAN X, YU C, ZHAO C, et al. Restructuring of Cu₂O to Cu₂O@Cu-metal-organic frameworks for selective electrochemical reduction of CO₂ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 9904.

- [49] GUNTERN Y T, PANKHURST J R, MENSI M, et al.

Nanocrystal/metal-organic framework hybrids as electrocatalytic platforms for CO₂ conversion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58: 12632-12639.

- [50] ZHANG Y, JIAO L, YANG W, et al. Rational fabrication of low-coordinate single-atom Ni electrocatalysts by MOFs for highly selective CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(14): 7607-7611.

- [51] YUAN W, WU J, ZHANG X, et al. In-situ transformation of bismuth metal-organic frameworks for efficiently selective electroreduction of CO₂ to formate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 24486.

(责任编辑 张蕾)