



光化学法制备过渡金属-氮共掺杂 多孔炭基 CO₂ 电还原催化剂

胡 旭,董灵玉,李文翠,郝广平

(大连理工大学化工学院,精细化工国家重点实验室,辽宁省低碳资源高值化利用重点实验室,辽宁大连 116024)

摘 要:过渡金属-氮共掺杂炭材料是一类高效的 CO₂ 电还原催化剂。以热解聚合物制备的氮掺杂炭材料为载体,浸渍镍源,经红外灯光照 2 h,利用光化学法制备了高分散的镍-氮-碳催化剂(Ni/NC)。采用扫描电镜(SEM)、物理吸附、粉末 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)等手段对催化剂的形貌、结构、物相和组成进行了分析,并评价了催化剂的 CO₂ 电还原反应性能。电化学性能测试结果表明,在 0.5 mol/L 的 KHCO₃ 电解液中,镍的负载量为 2%(质量分数)时催化性能最好,CO 分电流密度得到有效提升,塔菲尔斜率为 492 mV/dec,起始过电位为 286 mV;在 -0.6 V(vs.RHE)下,CO 的法拉第效率为 78%,在 -1.0~-0.5 V(vs.RHE)内, $n(\text{CO})/n(\text{H}_2)=0.5\sim 3.6$ 。

关键词:光化学法;镍-氮共掺杂炭;多孔炭;CO₂ 电还原;电催化剂;碳中和

中图分类号:TQ138.13 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-4990(2021)06-0008-06

Preparation of transition metal-nitrogen co-doped porous carbon-based CO₂ electro-reduction catalyst through photochemical method

Hu Xu, Dong Lingyu, Li Wencui, Hao Guangping

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Liaoning Key Laboratory for Catalytic Conversion Carbon Resources, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Transition metal-nitrogen co-doped carbon materials are a kind of high efficiency electrocatalysts for CO₂ reduction. The nitrogen-doped carbon material prepared by pyrolysis polymer was used as the support, and the nickel precursor was synthesized by an impregnation method. The highly dispersed Ni-N-C type catalysts (Ni/NC) were obtained through the photochemical method with the assistant of infrared lamp for 2 h. The morphology, structure, phase and composition of catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), gas physisorption, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrocatalytic activity on CO₂ reduction reaction was analyzed. The electrochemical performance test results showed that with the electrolyte (KHCO₃) of 0.5 mol/L, the sample with Ni loading of 2% delivered the best catalytic performance and CO partial current density was significantly improved, the Tafel slope was 492 mV/dec, and the initial overpotential was 286 mV. At -0.6 V (vs. RHE), the Faradaic efficiency of CO was 78%. The ratio of 0.5~3.6 for $n(\text{CO})/n(\text{H}_2)$ was achieved in the range of -1.0~-0.5 V (vs. RHE).

Key words: photochemical method; nickel-nitrogen co-doped carbon; porous carbon; CO₂ electroreduction; electrocatalysts; carbon neutralization

长期以来能源结构以化石能源为主导,化石能源的过度开发与使用导致大气中 CO₂ 的浓度逐年上升,为此各国政府联合提出“碳中和”倡议来缓解碳排放带来的环境问题。近年来,CO₂ 转化技术快速发展,其中利用可再生能源驱动电催化 CO₂ 还原(CO₂RR)成为研究热点,该方法既能改善碳排放带来的环境问题,又可以得到高附加值产品(如 CO、

CH₄、HCOOH、C₂H₄、C₂H₅OH 等),从而缓解能源危机^[1-2]。在工业上,CO 可以用于生产合成气、甲醇和脂肪醛等多种化学品,因此电催化 CO₂ 转化为 CO 是一条有经济前景的化学品制备途径。CO₂RR 是一个多电子转移过程,产物分布广,催化剂通常是决定整个体系效能的关键因素。炭材料具有导电性高、结构稳定及孔隙可调等优点,是一种具有潜力的催化

基金项目:国家自然科学基金项目(21975037);辽宁省兴辽英才计划项目资助(XLYC1807205);中央高校基本科研业务费资助[DUT18RC(3)075]。

收稿日期:2021-04-19

作者简介:胡旭(1995—),女,博士研究生,研究方向为电催化二氧化碳还原;E-mail:huxu@mail.dlut.edu.cn。

通讯作者:郝广平,教授,博士生导师,研究方向为多孔材料分离与催化;E-mail:guangpinghao@dlut.edu.cn。

材料,通过杂原子掺杂调控碳表面电子云分布,可以引入更多的活性位点,显著提高电催化性能^[3]。研究发现,以氮掺杂的炭材料负载过渡金属单原子(如 Fe^[4]、Co^[5]和 Ni^[6]等)制备的过渡金属-氮-碳(M-N-C)催化剂可以媲美贵金属的性能,尤其是镍-氮-碳催化剂^[7],这是由于镍原子对 *CO 中间产物的吸附能较弱,因此 CO₂ 还原到 CO 可实现接近 100%的选择性^[8]。

近年来,研究者开发了多种手段用于合成原子级分散的催化剂,主要包括:1)金属有机框架(MOF)热解法^[9];2)电沉积法^[10];3)固相扩散法^[11];4)光化学法^[12-13]等。单原子具有较高的表面能,因此单原子催化剂中金属的负载量一般都较低,提高单原子金属载量和抑制金属发生团聚一直是研究重点。近来研究发现,光化学合成策略具有抑制金属团聚和提高金属载量的优势。光化学法常选用紫外光作为光源,在紫外光的照射下,金属离子发生还原并自发地沉积在载体上,形成单原子催化剂。2013年, Flytzani-Stephanopoulos 等^[14]首次报道了利用乙醇作为电荷清除剂,通过紫外光照射使金离子在氧化钛载体上被还原,选用氰化钠浸出并除去载体上过量的金纳米颗粒后,孤立的金原子(1%,质量分数)高度分散在氧化钛上。王峰等^[15]采用一种改进的光化学固相还原法在氮掺杂的多孔炭上制备了单原子铂催化剂(Pt/NPC),利用紫外光直接还原金属前体(PtCl₆²⁻),使铂原子在载体上自发沉积,最高负载量可达 3.8%(质量分数,下同),且金属没有发生团聚现象。虽然紫外光具有较好的还原能力,但是紫外线对人体具有一定伤害。研究人员发现,近红外到紫外(波长为 100~1 000 nm)范围内的光源都具有活化分子实现光化学反应的能力。实验室常见的一种用于干燥、加热和保温的红外灯能提供约 396.85 °C 的温度,具有响应快和节能等优点,其波长范围为 760 nm~1 mm,有望实现离子还原的过程。红外灯发出的红外线辐射到物料表面被吸收后转变成热能,因此,可以作为一种热源替代传统的对流加热。此外,红外灯具有快速冷却的特点,缩短了样品合成时间^[16]。纳米粒子短时间吸收可见-近红外光(波长为 400~860 nm)后即可自组装成具有一定尺寸和形貌的结构,因此红外光被应用于一些纳米粒子组装和晶体合成中。然而目前,应用红外灯来合成过渡金属-氮-碳催化剂的报道还较为少见。

本文提出一种简单的光化学法制备镍-氮共掺

杂多孔炭基电催化剂。以一种高比表面积、强表面极性和微孔结构丰富的氮掺杂多孔炭材料为载体,等体积浸渍镍盐溶液,经红外灯照射 2 h,二价镍离子逐渐被还原并与载体中的氮和碳发生配位,最终制备了高度分散的镍-氮-碳活性中心,应用于电催化 CO₂ 还原。

1 实验部分

1.1 样品制备

主要试剂:二水合氯化铜(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、六水合硝酸镍(分析纯),购自上海国药试剂有限公司;4,4'-联吡啶,购自百灵威科技;浓硝酸和浓盐酸(分析纯)。所有药品均未经纯化处理,直接使用。

合成多孔炭材料载体:首先,配制 5.6 mmol/L 的二水合氯化铜水溶液。随后按照联吡啶与铜的物质的量比为 1.5 加入联吡啶乙醇溶液,反应 24 h,使得铜与联吡啶发生配位聚合,所得固体聚合物离心水洗 3 次,得到绿色固体在 50 °C 中干燥 12 h。将聚合物在 Ar 氛围下以 5 °C/min 的速率升温至 900 °C,停留 2 h。将热解后的黑色粉末分散在 4 mol/L HNO₃ 中浸泡 6 h 除去铜颗粒。用去离子水将所得样品洗涤至中性,干燥后,即得到氮掺杂多孔炭材料,命名为 NC-900。相同步骤下,碳化至 700 °C 的对比样品命名为 NC-700。

合成镍-氮共掺杂多孔炭基电催化剂:配制 0.9 mmol/L 的硝酸镍水溶液,等体积浸渍到一定质量的 NC-900 材料上,使镍的负载量为 2%(质量分数)。红外灯光照 2 h 进行光化学还原后得到镍-氮共掺杂的多孔炭基催化剂,命名 Ni/NC-2。镍的负载量为 1% 的催化剂合成步骤相同,命名为 Ni/NC-1。负载量为 2%,不经光照处理的样品命名为 Ni/NC-0。

1.2 样品表征

采用 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)及 FEI Tecnai F30 型透射电子显微镜(TEM)表征微观形貌;利用 ASAP2020 型分析仪测量-196.5 °C 时氮气吸附等温线;采用 Vstar 4 Turbo 型蒸汽吸附分析仪测量 24.85 °C 时水气吸附等温线;采用 PANalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析;采用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析表面元素信息;采用 Ivium-Stat 工作站进行电化学性能测试,并使用 GC 7890B 色谱检测气相产物。

1.3 电化学性能测试

称取 3 mg 样品加入 25 μL Nafion 溶液(5%, 质量分数)和 475 μL 乙醇溶液 [$V(\text{去离子水}):V(\text{乙醇})=2$], 超声 30 min 得到均匀的浆液。移取 8 μL 浆液滴在清洁的玻碳电极表面, 面密度为 0.7 mg/cm^2 , 自然晾干后进行活性测试。移取 300 μL 浆液滴在工作面积为 1 cm^2 碳纸两侧, 面密度为 0.9 mg/cm^2 , 于 50 $^\circ\text{C}$ 烘干后转移至 100 $^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h, 进行恒电位电解测试。

采用三电极体系测试电化学性能, 负载催化剂的玻碳电极或电极片、饱和的 Ag/AgCl 电极和 Pt 片电极分别作为工作电极、参比电极和对电极, 选用 0.5 mol/L KHCO_3 作为电解液。活性测试前, 在阴极电解液中分别通入 30 min Ar 或者 CO_2 达到饱和后, 再进行循环伏安扫描(CV)和线性扫描(LSV)。恒电位电解测试前, 首先在阴极电解液中通 30 min CO_2 达到饱和。文中所有电位相对于可逆氢电极(RHE)校正。

2 结果与讨论

图 1a 为光化学法合成 Ni/NC 催化剂的步骤。首先, 利用铜和联吡啶在室温下发生配位反应制备了聚合物材料, 其中联吡啶提供了氮源和碳源。以聚合物为前驱体进行热解, 随着温度的升高, 二价铜离子逐渐被还原成一价铜离子和零价金属铜颗粒析出,

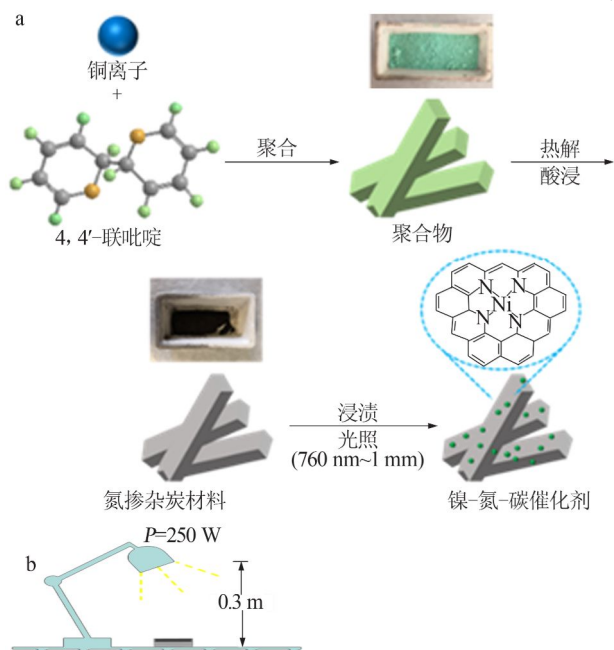


图 1 Ni/NC 催化剂的合成示意图(a);光照实验条件(b)

Fig.1 Scheme for the fabrication of Ni-N-C catalysts(a); Conditions of illumination process(b)

以此构筑了丰富的微孔结构, 使得炭材料具有较大的比表面积(658 m^2/g)。联吡啶是一种氮含量较高的配体, 使得合成的材料中氮的含量达到 7.63%(原子分数)。碳化至 900 $^\circ\text{C}$ 的材料导电性较好, 电导率为 2.23 S/m, 因此选用 NC-900 作为载体。通过浸渍使镍离子吸附在多孔炭材料的孔结构中, 在红外光照射下离子发生还原并沉积在炭孔道内, 与碳骨架中的氮进行配位, 形成了高分散的镍-氮-碳活性位点(图 1b)。红外灯波长为 760 nm~1 mm, 如果将红外灯理想化为一个点光源, 根据能量转换公式估算(式 1), 辐照能量为 796 kJ。

$$E=Pt=(P/S)t=(P_0/4\pi r^2)t \quad (1)$$

式中, E 为能量, J; P 为功率, W; t 为时间, s; P_0 为红外灯的功率, W; S 为假设灯为一点, 灯到样品的距离为半径的球面面积, m^2 ; r 为灯到样品的距离, m。

2.1 形貌分析

配位聚合物前驱体的形貌是条状长方体, 长为 2~6 μm , 厚度约为 0.5 μm , 在厚度方向上的截面是层状结构, 颗粒之间堆积紧密、分散均匀(图 2a)。经过 Ar 氛围中 900 $^\circ\text{C}$ 碳化, 材料的层状结构被剥离, 产生类似树杈状的不规则形貌(图 2b)。这些“枝杈”增大了材料的比表面积, 使其能够充分地电解液进行接触, 提高反应过程中的传质行为。此外, 较大的比表面积有利于活性位点的暴露进而提高 CO_2RR 性能。Ni/NC-2 具有类石墨烯堆叠的层状结构, 不饱和边缘缺陷数目多, 从高倍 TEM 照片中看不到有明显的金属颗粒, 表明镍在炭材料中以高分散的状态存在(图 2c、2d)。说明光化学法没有将离子还原为具有一定尺寸的纳米颗粒, 从而在一定程度上抑制了析氢反应。

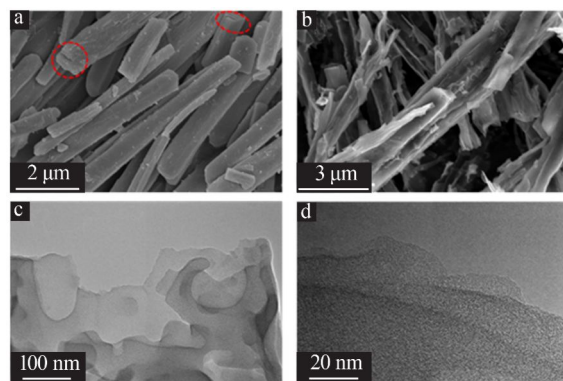


图 2 聚合物(a)、NC-900(b)的 SEM 照片; Ni/NC-2 的 TEM 照片(c、d)

Fig.2 SEM images of polymer(a) and NC-900(b); TEM images of Ni/NC-2(c,d)

2.2 结构与表面分析

NC-700、NC-900及Ni/NC-2都是I型吸附-脱附等温线,表示3个样品都是以微孔结构为主,丰富的微孔有利于提高材料的比表面积,NC-700和NC-900的比表面积和孔容分别为686 m²/g和0.49 cm³/g、658 m²/g和0.43 cm³/g,热解温度对孔结构的影响不大,但随着温度的升高,比表面和孔容略有下降(图3a,表1)。热解温度提高到900℃时,NC-900中1.3 nm的微孔孔容增加,并出现了0.8 nm的微孔,微孔提供了更加充足的CO₂储存空间,改善CO₂在电解液中溶解度不足的问题,提高反应的传质过程(图3b)。Ni/NC-2保持I型等温线,浸渍等处理过程没有对结构造成破坏,说明炭材料载体十分稳定。Ni/NC-2的比表面积和孔容分别为

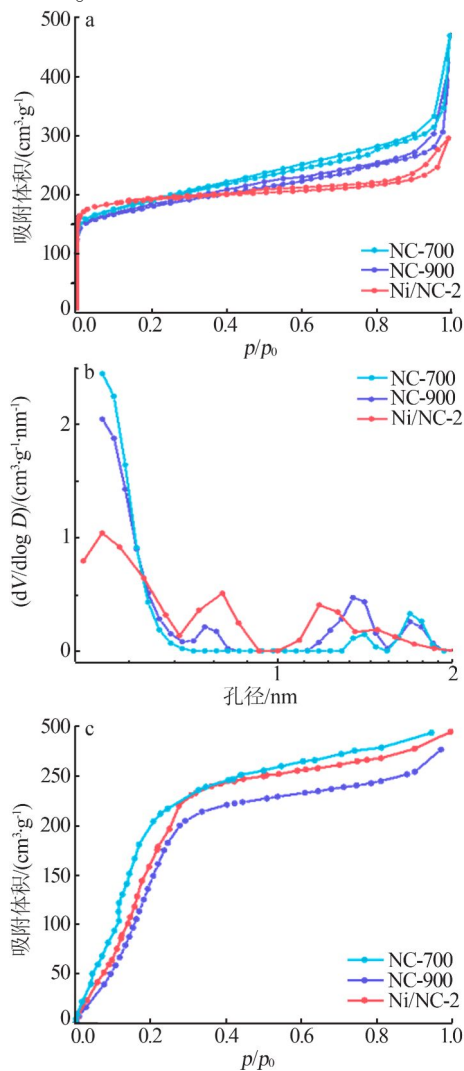


图3 N₂吸附-脱附等温线图(a);孔径分布图(b);水气吸附等温线图(c)

Fig.3 Nitrogen adsorption/desorption isotherms (a); Corresponding pore size distribution of samples (b); Water vapor adsorption isotherms (c)

640 m²/g和0.35 cm³/g(表1)。此外,在 p/p_0 接近1时,样品Ni/NC-2吸附量明显减弱,说明堆积孔减少(图3a)。热解温度对材料浸润性影响不大(图3c),虽然一部分极性官能团会随着温度提高发生损失,但在相对湿度为40%条件下,NC-900的水气吸附量可达222 cm³/g。此外,镍的掺杂未降低载体的浸润性,在相对湿度为40%情况下,Ni/NC-2的水气吸附量为232 cm³/g。

表1 样品的孔结构参数

Table 1 Pore structure parameters of samples

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
NC-700	686	0.49
NC-900	658	0.43
Ni/NC-2	640	0.35

2.3 XRD与XPS分析

在XRD谱图中(图4a),载体NC-900有2个特征峰,2 θ 分别对应于26°和43°处的石墨结构(002)

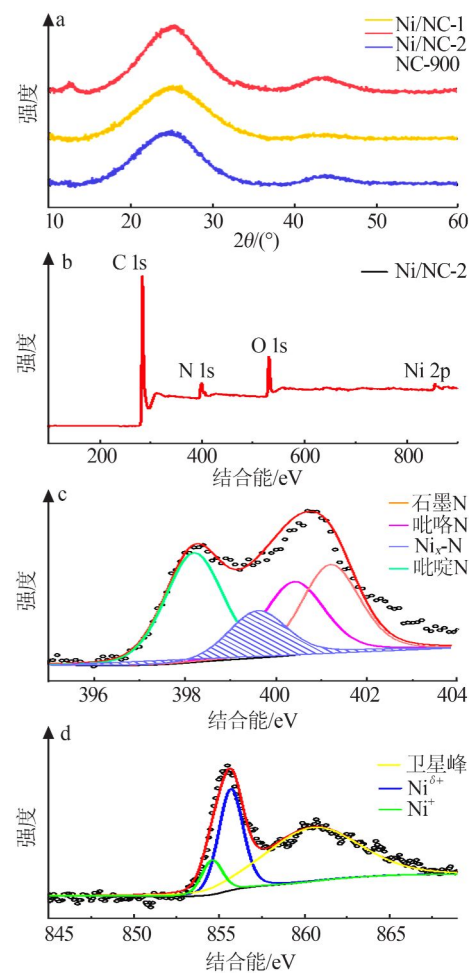


图4 XRD谱图(a);Ni/NC-2的XPS全谱图(b)、N 1s谱图(c)和Ni 2p谱图(d)

Fig.4 XRD patterns of samples (a); XPS of Ni/NC-2 electrocatalysts (b) and high-resolution XPS of N 1s (c) and Ni 2p (d)

和(101)晶面,说明材料具有一定石墨化度。采用光化学法制备的 Ni/NC- x ($x=1,2$) 催化剂中均未出现金属镍的特征峰,表示光照没有将离子还原成结晶态镍颗粒,而是以高分散的形式存在于载体的骨架中,这与 TEM 结果相符。相比于 NC-900, Ni/NC-2 样品中(002)和(101)峰强度增加,说明镍催化氮掺杂炭材料的石墨化度增强,有利于提高样品的导电性。从样品表面元素组成来看, Ni/NC-2 样品包含碳、氮、氧和镍 4 种元素,相对原子分数依次为 82.68%、7.63%、8.93%和 0.57%(图 4b)。对其 N 元素的吸收峰进行分峰拟合,分别归属于吡啶氮(398.2 eV, 34%)、吡咯氮(400.4 eV, 24%)、石墨氮(401.2 eV, 27%)和镍氮物种(399.6 eV, 15%)^[17],吡啶氮的含量较高,有利于提高活性位点数目(图 4c)。Ni-N_x 物种的存在说明镍与氮碳元素发生了配位作用。进一步对镍物种进行分析,位于 854.5 eV 和 855.7 eV 处的特征峰归属于 Ni⁺和 Ni^{δ+} ($1 < \delta < 2$) 物种^[17-18],从分峰面积上看, Ni^{δ+} 所占比例更高,证明了光照使得 Ni²⁺ 发生还原反应(图 4d)。

2.4 电化学性能测试

电催化性能测试在 H 型电解池中进行,只有气

相产物 CO 或者 H₂。以 5 mV/s 的扫速进行 LSV 测试,除载体外,其余 3 个样品在 CO₂ 饱和和电解液中的电流密度都明显高于 Ar 饱和电解液, Ni/NC-2 的几何面积归一化电流密度最高(图 5a),说明提高镍负载量与光照处理协同作用,引入了更多的活性位点。恒电位电解测试在 CO₂ 饱和的 0.5 mol/L KHCO₃ 溶液中进行。其中,氮掺杂炭材料有 CO₂RR 性能,但电流密度较小,与文献报道结果相符^[19]。 Ni/NC-2 在相同电位下 CO 的分电流密度得到显著提升,在 -1.0 V (vs.RHE) 达到最大 6.7 mA/cm²,具有更低的起始过电位 286 mV,说明镍离子的数量影响光照还原效果(图 5b)。 Ni/NC-0、Ni/NC-1 和 Ni/NC-2 的塔菲尔斜率分别为 495、636、492 mV/dec,表明随着过电位的增加, Ni/NC-2 的 CO₂RR 反应速率增加得更快,与电流密度的测试结果相符,具有动力学上的优势(图 5c)。在整个电压窗口中, Ni/NC-2 在相同电位下均表现出更高的 CO 选择性, -0.6 V (vs.RHE) 达到最大 CO 法拉第效率为 78%,说明其具有更突出的电催化性能(图 5d~5e)。在 -1.0~-0.5 V (vs.RHE) 内, Ni/NC-2 产物 CO 与 H₂ 的物质的量比为 0.5~3.6 (图 5f)。

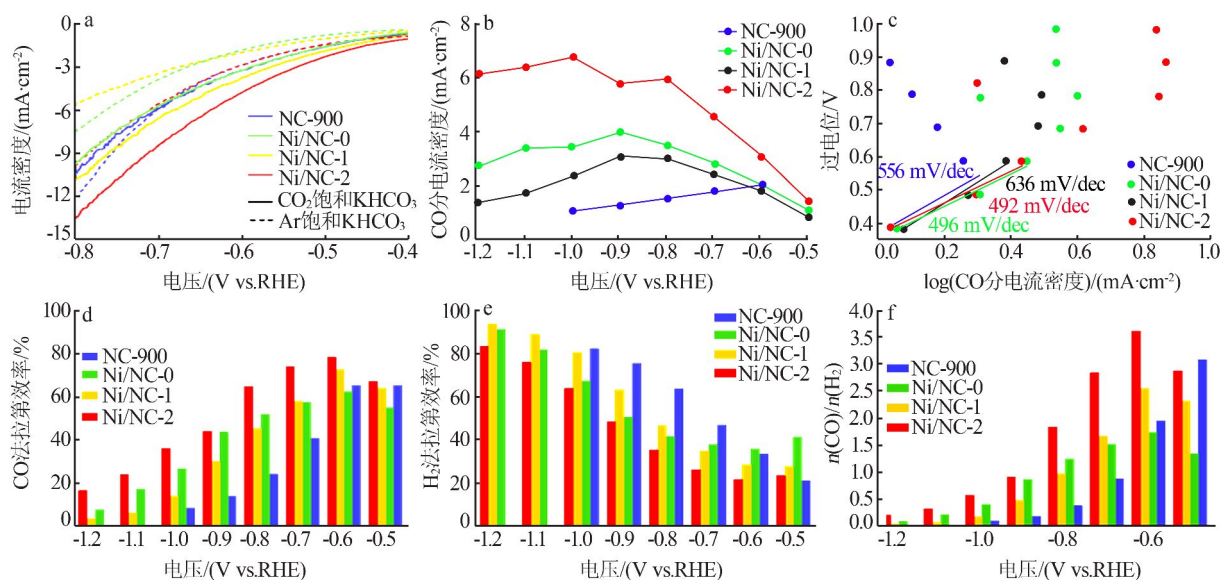


图 5 线性扫描曲线(a); CO 分电流密度曲线(b); 塔菲尔曲线(c); 样品的恒电位电解结果柱状图; CO 法拉第效率(d), H₂ 法拉第效率(e), CO 与 H₂ 物质的量比(f)

Fig.5 Electrochemical performance of NC-900, Ni/NC-0, Ni/NC-1, Ni/NC-2 LSV curves (a); Partial current density for CO (b); Tafel slope (c); Faradaic efficiency of CO (d) and H₂ (e), amount-of-substance ratio of CO/H₂ (f)

3 结论

本文以氮掺杂多孔炭材料为载体,通过光化学法制备了一种原子级分散的镍-氮-碳 CO₂ 电催化

剂。探讨了聚合物的热解温度和镍负载量的影响。以 900 °C 热解得到的炭材料为载体,当镍的掺杂量为 2% (质量分数) 时,样品具有更高的电催化 CO₂RR 性

能;起始电位为 286 mV,塔菲尔斜率为 492 mV/dec,在-1.0 V(vs.RHE) CO 分电流密度最大为 6.7 mA/cm²,在-0.6 V(vs.RHE) CO 的法拉第效率最高为 78%,在-1.0~-0.5 V(vs.RHE) CO 与 H₂ 的物质的量比为 0.5~3.6。电催化性能的提升归因于:1)载体表面极性、孔隙结构发达,有利于活性位点的形成和暴露;2)通过光化学法引入了高度分散的镍活性中心,提高反应动力学,促进了 CO₂ 电催化转化。

参考文献:

- [1] Verma S, Lu S, Kenis P J A. Co-electrolysis of CO₂ and glycerol as a pathway to carbon chemicals with improved technoconomics due to low electricity consumption[J]. *Nature Energy*, 2019, 4(6): 466-474.
- [2] Koshy D M, Chen S, Lee D U, et al. Understanding the origin of highly selective CO₂ electroreduction to CO on Ni, N-doped carbon catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(10): 4043-4050.
- [3] Han L, Sun Y Y, Li S, et al. In-plane carbon lattice-defect regulating electrochemical oxygen reduction to hydrogen peroxide production over nitrogen-doped graphene[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(2): 1283-1288.
- [4] Huan T N, Ranjbar N, Rousse G, et al. Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-N-C materials: A structure-selectivity study[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 1520-1525.
- [5] Varela A S, Ju W, Bagger A, et al. Electrochemical reduction of CO₂ on metal-nitrogen-doped carbon catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 7270-7284.
- [6] Ye C, Yu X, Li W, et al. Engineering of bifunctional nickel phosphide@Ni-N-C catalysts for selective electroreduction of CO₂-H₂O to syngas[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020. Doi: 10.3866/PKU.WHXB202004054.
- [7] Möller T, Ju W, Bagger A, et al. Efficient CO₂ to CO electrolysis on solid Ni-N-C catalysts at industrial current densities[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 640-647.
- [8] Zheng T, Jiang K, Ta N, et al. Large-scale and highly selective CO₂ electrocatalytic reduction on nickel single-atom catalyst[J]. *Joule*, 2019, 3(1): 265-278.
- [9] Gong Y N, Jiao L, Qian Y, et al. Regulating the coordination environment of MOF-templated single-atom nickel electrocatalysts for boosting CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(7): 2727-2731.
- [10] Zhang L, Han L, Liu H, et al. Potential-cycling synthesis of single platinum atoms for efficient hydrogen evolution in neutral media[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(44): 13694-13698.
- [11] Zhao C, Wang Y, Li Z, et al. Solid-diffusion synthesis of single-atom catalysts directly from bulk metal for efficient CO₂ reduction[J]. *Joule*, 2019, 3(2): 584-594.
- [12] Alam M Z, De Leon I, Boyd R W. Large optical nonlinearity of indium tin oxide in its epsilon-near-zero region[J]. *Science*, 2016, 352(6287): 795-797.
- [13] Wei H, Wu H, Huang K, et al. Ultralow-temperature photochemical synthesis of atomically dispersed Pt catalysts for the hydrogen evolution reaction[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(9): 2830-2836.
- [14] Yang M, Allard L F, Flytzani-Stephanopoulos M. Atomically dispersed Au-(OH)_x species bound on titania catalyze the low-temperature water-gas shift reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(10): 3768-3771.
- [15] Li T F, Liu J J, Song Y, et al. Photochemical solid-phase synthesis of platinum single atoms on nitrogen-doped carbon with high loading as bifunctional catalysts for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(9): 8450-8458.
- [16] Kishi N, Fukaya A, Sugita R, et al. Synthesis of graphenes on Ni foils by chemical vapor deposition of alcohol with IR-lamp heating[J]. *Materials Letters*, 2012, 79: 21-24.
- [17] Zhang T, Han X, Yang H, et al. Atomically dispersed nickel(I) on an alloy-encapsulated nitrogen-doped carbon nanotube array for high-performance electrochemical CO₂ reduction reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(29): 12055-12061.
- [18] Wen C F, Mao F X, Liu Y W, et al. Nitrogen-stabilized low-valent Ni motifs for efficient CO₂ electrocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(2): 1086-1093.
- [19] Zhou W, Shen H, Wang Q, et al. N-doped peanut-shaped carbon nanotubes for efficient CO₂ electrocatalytic reduction[J]. *Carbon*, 2019, 152: 241-246.