

参赛队员姓名：朱清瑗

中学：上海外国语大学附属外国语学校

省份：上海市

国家/地区：中国

指导教师姓名：郑耿锋

指导教师单位：复旦大学

论文题目：种植豆芽菜衍生的碳负载过渡金属纳米颗粒在电催化中能源转化的应用

论文题目：种植豆芽菜衍生的碳负载过渡金属纳米颗粒
在电催化中能源转化的应用

作者：朱清瑗

摘要：

电催化 CO_2 还原可将 CO_2 转换成重要的燃料和化学品，实现人工固碳。本课程提出一个新概念“种出来的催化剂”，其为黄豆在生长成为豆芽菜的过程中，将金属离子吸收进体内并将其固定。通过与传统浸泡所得的催化剂做对照试验，可得到特殊结构与性能良好的催化剂。可见植物衍生碳材料催化剂具有更高性能的可行性，具有良好前景。

关键字 二氧化碳还原，电解水，催化剂，豆芽菜，生物质碳材料

Abstract

Electrocatalysis CO_2 reduction can convert CO_2 into important fuels and chemicals to reach artificial carbon sequestration. This subject puts forward a new concept "planted catalyst", which means that during the growth of soybeans into bean sprouts, metal ions are absorbed into the plants and fixed. Compared with the traditional soaking-method catalysts, this "planted catalyst" with the special structure and good performance can be obtained. It can be seen that plant-derived carbon catalyst has the feasibility of higher performance and has a good prospect.

Key words: CO_2 electrocatalysis, water electrolysis, catalyst, bean sprouts, biomass carbon materials

目录

一 引言	1-1
1.1 二氧化碳还原反应机理	1-2
1.2 二氧化碳电化学还原产物	2-2
1.3 二氧化碳电化学还原催化剂研究现状和进展	2-2
1.3.1 贵金属催化剂	2-2
1.3.2 生物质衍生的碳基催化剂	2-2
1.4 研究目的和方法	3-3
二 材料与方法	4-6
2.1 材料的准备	4-4
2.2 催化剂的合成	5-5
2.3 电极的制备	5-6
2.4 电化学性能测试	6-7
三 结果和讨论	7-9
3.1 二氧化碳电化学表征分析	7-8
3.2 电解水分析	9-9
四 结论	9-9
五 进一步研究方向	10-10
六 致谢	10-11
参考文献	12-15

1. 引言

自第一次工业革命以来，人类的发展主要依赖于煤、石油、天然气等化石原料，人类因燃烧化石燃料已经向地球累计排放了超过 1.5 亿万吨的二氧化碳，当今，温室效应和资源短缺问题日趋严重，2020 年二氧化碳向大气层排放了多达 375 亿吨，2100 年左右，地球平均气温将在 2000 年水平的基础上增加 0.3—4.8 摄氏度。因二氧化碳排放引起的全球气温不断升高导致海平面上升，还有森林火灾，干旱，飓风等灾害频频发生。研究人员发现每万亿吨 CO₂ 排放可能导致全球 GDP 损失约 0.5% [1]。因此如何缓解能源危机和应对全球气候变化方面，无论哪个国家都具有相同的利益和方向。我国也制定了 2045 年和 2060 年的“碳中和”目标，主要针对二氧化碳。为了回收和循环利用二氧化碳，可以通过电催化 CO₂ 还原反应，将 CO₂ 转换成重要的燃料和化学品，减少人类对化石能源的依赖，实现人工固碳，是当今的研究热点。为实现碳中和经济提供了一条具有前景的方式，同时能解决间歇性可再生能源储存的问题。催化剂是 CO₂ 还原中的关键，常用的金属催化剂有着来源少，价格高的缺点，而现在生物质衍生碳基金属催化剂正兴起，它的优点有来源广，表面积大，更活跃、稳定性高，价格低廉等 [2]。

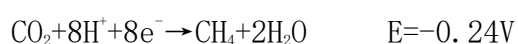
1.1 二氧化碳电化学反应机理

CO₂ 电化学反应 (CO₂RR) 可以用如下方程式概括：



对应的阳极反应必须是水解析氧反应，因为水可以同时提供电子和质子，并且可再生和易大量获取。

例如：CO₂ 还原，为了使其还原成甲烷，要加入 8 个质子和 8 个电子：



还有其它多种产物。

1.2 电化学还原二氧化碳的产物

电催化 CO_2 还原可能产生以下主要产物，包括：

(1) 一氧化碳，甲酸，甲烷，甲醇

(2) 乙烯，乙醇，乙烷，乙酸，乙醛

(3) 丙醛，正丙醇

1.3 二氧化碳电化学还原催化剂研究现状和进展

电催化 CO_2 还原是一个非常复杂的反应。近年来，有关电化学还原 CO_2 的研究，特别是在纳米催化剂的设计和制备方面取得了许多重要进展。如何最终走到商业应用，还需做出很多的努力。寻找和优化制备过程可以容易地扩大到工业水平的新型催化剂，使之应用于大规模的二氧化碳回收工作，是当前研究人员关注的重点。

1.3.1 贵金属催化剂

贵金属（金 Au、银 Ag）电催化剂 CO 产物选择性高，纳米金、纳米银催化剂活性位点多，比表面积大，众所周知，是性能非常优异的催化剂。但贵金属高昂的价格和稀少的产量，要扩大到工业化水平是很困难的。

1.3.2 生物质衍生的碳基催化剂

现在对于生物质衍生的催化剂用于二氧化碳还原反应的探究还不是很深，生物质碳材料成本低，来源丰富，可用来替代贵金属电催化剂。生物质衍生材料不仅在催化性能方面有突出的贡献，而且能更好的改善环境。碳基催化剂因其出色的稳定性、低廉的成本和地球上丰富的含量而日益受到关注。

生物质是一种最具潜力的可再生资源，通常富含碳和氮，有些含有金属元素如铁和钴，这些金属元素是形成高活性催化剂的关键。生物质衍生的碳材料

具有更大的比表面积和特殊的多孔结构，是一种很好的电催化剂碳前体。生物质衍生碳材料如许多植物及植物产品香蒲[3]、柳叶[4]、苋属植物[5]、水葫芦[6]、枯叶[7]、葡萄糖[8]，发酵大米[9]、海绵[10]、豆渣[11]、椰子壳[12]等用于前驱体制备电催化剂表现出出色的催化能力和高稳定性。许多动物生物质如蝴蝶[27]、猪血红蛋白[28]或人类来源的生物质废弃物如头发[13]、真菌如无菌蘑菇[14]、竹菌[15]和酵母细胞[17]等被用于前驱体制备电催化剂，均具有优异的电催化活性。

这些生物质资源中最特别的是植物，因为一些植物富集金属，如印度芥菜、水葫芦等，它可以吸收被污染土壤或水里的有害金属物质，可以从这些富含金属的植物中制备具有高催化活性的掺杂碳载体。这种低成本、简单且易于扩大生产的方法提供了一条直接从生物质中制备出色电催化剂的简单途径。

从这个方向出发，选择种植豆芽菜进行研究。

1.4 研究目的和方法

本课题引入铜源、镍源、铁源、钴源，研究种植豆芽菜衍生的碳负载过渡金属纳米颗粒（Cu、Ni、Fe、Co）在电催化（包括电催化 CO_2 还原可将 CO_2 转换成重要的燃料和化学品，实现人工固碳。本课题提出一个新概念“种出来的催化剂”，其为黄豆在生长成为豆芽菜的过程中，将金属离子吸收进体内并将其固定。通过与传统浸泡所得的催化剂做对照试验，可得到特殊结构与性能良好的催化剂。

选择种植豆芽菜进行研究，因为黄豆发芽长成豆芽菜是个特殊的生物过程，黄豆本身含有大量的蛋白质和微量元素，有一定数量的 N、Fe，及其他多种矿物质，在其发芽成长为豆芽菜的过程中，由于酶的作用，会释放更多的矿物质（硫、磷、铁、锌等）元素出来，如（S、P），这些都是制备碳基催化剂的重要元素。因此可以利用豆芽生长的特殊性，以黄豆种子作为前驱体，引入铜源、镍源、铁源、钴源，在其生长过程中掺杂过渡金属（Cu、Ni、Fe、Co），利用其自身的生物活性反应，在酶的作用下，使长成的豆芽菜累积到更多的

过渡金属元素而且在生长过程中吸附的过度金属颗粒均匀分布在豆芽各个部位，有利提高催化剂的性能。黄豆种子发芽通过控制温度和湿度的方法生长而成，发芽快，生长周期短，易于实现规模化生产，符合当前环保、低碳、高效的发展趋势。目前还没有报道用种植豆芽菜衍生的碳负载过渡金属制备催化剂进行电催化还原反应的研究。

2 材料与amp;方法



2.1 材料的准备

利用黄豆发芽生成豆芽制备过程中的生物活性反应，自身可以富集多种金属元素，让其分别吸收溶液中的铜，镍，铁，钴离子，制得含有这几种金属离子的豆芽。

实验用：五水合硫酸铜、六水合硫酸镍、七水合硫酸铁、七水合硫酸钴

- 1) 挑选 15g 黄豆种子，准备去离子水
- 2) 用去离子水配置五水硫酸铜溶液，溶液浓度分别为 250mg/L, 400mg/L, 500mg/L，铜离子在混合溶液中浓度分别为 0.1mol%, 0.16mol%, 0.2mol%
- 3) 将 15g 种子在 100ml 五水硫酸铜溶液中浸泡 8 小时
- 4) 在黑暗条件下，将浸泡好的黄豆种子在恒温箱中培养，控制温度 26° c，催芽时间 24 小时，期间喷淋去离子水

- 5) 将催芽好的种子放入专用桶中，常温培养，温度 24-27 度，每天早晚两次将配置好的溶液喷施，培养 48h-60h，得到含铜离子的黄豆芽
- 6) 同样用去离子水配置六水硫酸镍溶液，溶液浓度分别为 1600 mg/L，镍在混合溶液中浓度为 0.3mol%，重复以上步骤。得到含镍离子的黄豆芽
- 7) 同样用去离子水配置七水硫酸铁溶液，溶液浓度分别为 3000 mg/L，铁在混合溶液中浓度为 0.76mol%，重复以上步骤。得到含铁离子的黄豆芽
- 8) 同样用去离子水配置七水硫酸钴溶液，溶液浓度分别为 600mg/L，钴离子在混合溶液中浓度为 0.21mol%，重复以上步骤。得到含钴离子的黄豆芽。
- 9) 只用去离子水 15g 黄豆发芽得到空白黄豆芽
- 10) 用空白黄豆芽分别浸泡同浓度四种溶液 12 小时

分别得到样品 Cu 种 (0.1mol%)，Cu 种 (0.16mol%)，Cu 种 (0.2mol%)，Cu 泡 (0.2mol%)，Fe 种 (0.76mol%)，Fe 泡 (0.76mol%)，Co 种 (0.21mol%)，Co 泡 (0.21mol%)，Ni 种 (0.3mol%)，Ni 泡 (0.3mol%)。

2.2 催化剂的合成

将样品用去离子水来回润洗，以除去残留在表面的金属离子，在冻干机中冻干 24 小时，然后放到管式炉中在 Ar 气下烧 6 小时使其碳化，缓慢冷却至室温，磨碎得到粉末状样品。



图一 材料准备和催化剂的合成

2.3 电极的制备

2.3.1 对于样品 Cu 种 (0.1mol%) , Cu 种 (0.16mol%) , Cu 种 (0.2mol%) , Cu 泡 (0.2mol%) , 称取 15mg 催化剂粉末置于样品管, 滴加 3 毫升异丙醇, 放置超声清洗仪中超声清洗 40 分钟, 滴加 36 微升分散液, 再超声清洗 5 分钟, 使催化剂分散均匀。然后将均匀分散的催化剂均匀涂抹在 5 片 3cm^2 的碳纸上并干燥。

2.3.2 对于样品 Fe 种 (0.76mol%) , Fe 泡 (0.76mol%) , Co 种 (0.21mol%) , Co 泡 (0.21mol%) , Ni 种 (0.3mol%) , Ni 泡 (0.3mol%) , 称取 5mg 催化剂粉末置于样品管, 滴加 1 毫升异丙醇, 放置超声清洗仪中超声清洗 40 分钟, 滴加 22 微升分散液, 再超声清洗 5 分钟, 使催化剂分散均匀。然后将分散液滴在抛光后的 GCE 表面, 自然晾干后备用。催化剂负载量为 $1.0\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2.4 电化学性能测试

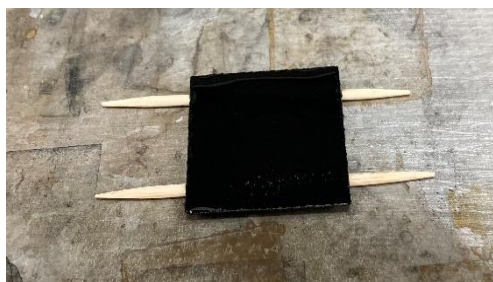
2.4.1 二氧化碳还原使用 CHI760E 电化学工作站进行测试, 电化学测试体系为三电极体系, 其中对电极为 Pt 箔, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液为 0.1mol/L 的 KOH 溶液, 测试前将 CO_2 通入电解液 30 分钟使其饱和。电化学反应生成的气体产物由在线质谱仪分析, 液体产物由核磁共振频谱仪检测分析。

2.4.2 电解水采用标准三电极体系在 CHI650E 工作站上进行 HER 性能测试。其中, 玻碳电极作为工作电极, 汞/氧化汞 (Hg/HgO) 电极作为参比电极, 铂片作为对电极, 电解液为 1.0 mol/L 的 KOH 溶液。HER 测试的极化曲线采用线性扫描伏安法 (LSV) 记录。

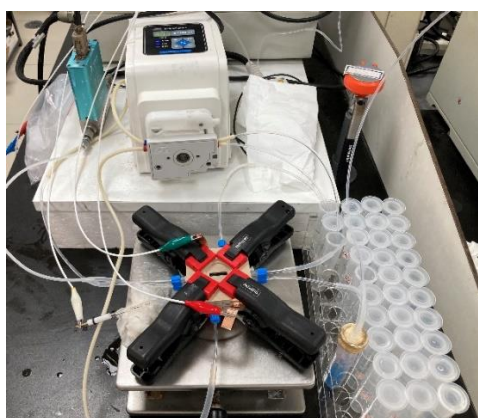
实验设备图片：



管式炉



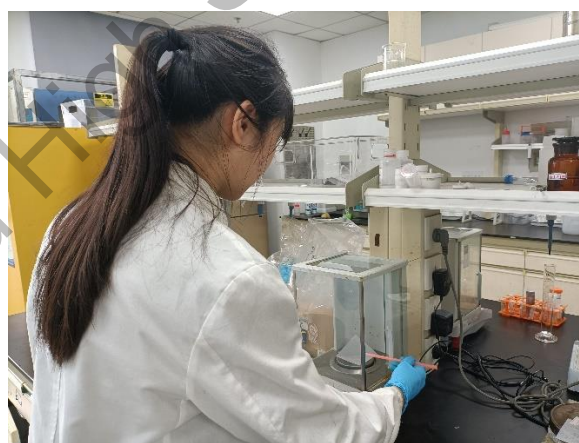
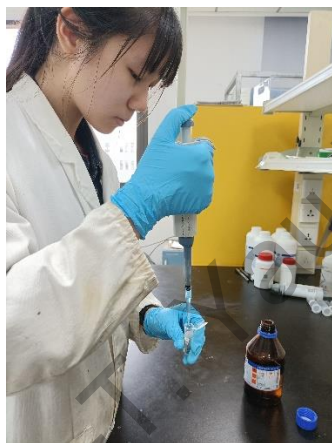
电极片



二氧化碳电化学测试用装置



二氧化碳电化学测试用色谱



图二 实验设备图片

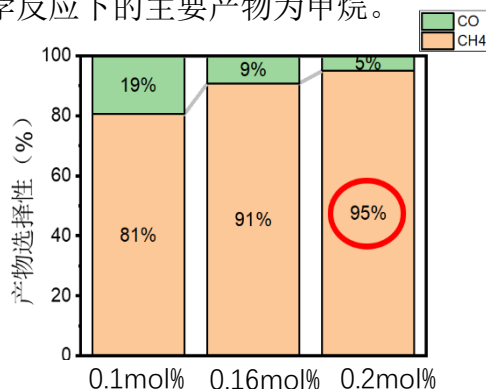
3 结果与讨论

3.1 二氧化碳电化学表征分析

经实验，得出豆芽菜在二氧化碳电化学反应下的主要产物为甲烷。

铜离子浓度	主要产物CH ₄ 的法拉第效率
0.1mol%	1%
0.16mol%	7%
0.2mol%	30%

图三

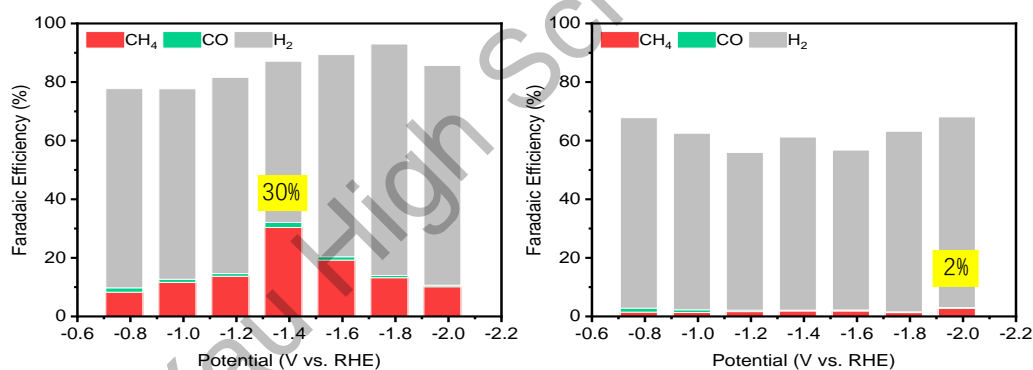


图四

3.1.1 种植出的豆芽菜在不同铜溶液浓度下比较

将实验数据整理得，由图三，发现铜离子浓度越高，主要产物 CH₄ 的法拉第效率也就越高，从 1% (0.1mol%)，7% (0.16mol%)，到达到 30% (0.2mol%)

而且，由图四可以看出，铜离子浓度越高，CO₂ 还原产物对 CH₄ 的选择性也更高，在 0.2mol%下能达到 95%。



种

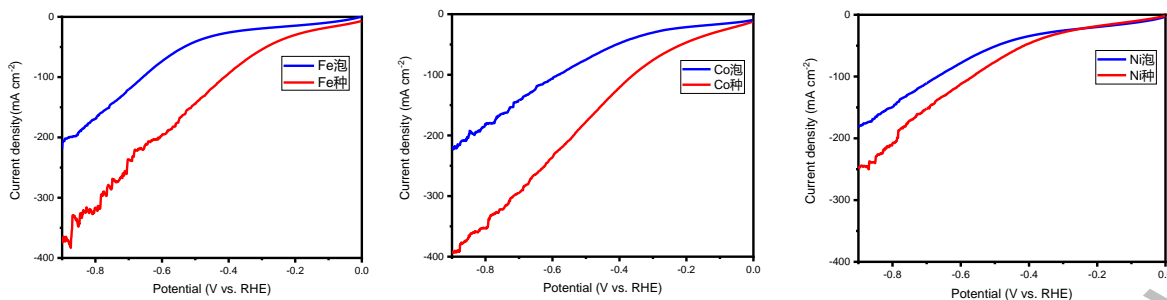
图五

泡

3.1.2 相同浓度 (0.2mol%) 下的种植和浸泡的豆芽菜的对比

由图五可以看出，种植下产甲烷的法拉第效率在-1.37V 电位下高达 30%，而浸泡下的法拉第效率仅在-1.97V 下达到 2%，可见种植相对于浸泡法在性能上有显著的提升。

两者性能差异的原因是“Cu 泡”的铜离子大多附集于豆芽菜表面，在用去离子水洗涤时很容易被洗掉，而在“Cu 种”的中，豆芽菜依靠吸收铜溶液而生长，所以其铜含量远高于“Cu 泡”的；而且，在“Cu 种”的中，铜颗粒在表面分布更加均匀，有利于提高催化剂的性能。



图六

3.2 电解水分析

为了进一步证明种与泡的差异，又进行了电解水实验，基于铁钴镍三种金属分别种植和浸泡豆芽菜，测试电解水产析氢性能。由图六，实验表明，对铁钴镍，种植样品在同电位下的电流皆高于浸泡样品，有力支撑了种植法的优越性。

4. 结论

- 1) 实验证明了“种出来的催化剂”在电催化应用（包括 CO₂ 还原和电解水）中的可行性及普适性，为电催化剂选择提供了一条新的思路；
- 2) 种植豆芽菜衍生的碳负载过渡金属催化剂表面积大，有良好的多孔结构，固定金属颗粒稳定性高，制备廉价；
- 3) 在 0.2mol% 下种植出来的豆芽菜衍生催化剂在 CO₂ 还原中产 CH₄ 的效率高达 30%，而浸泡法的效率仅有 2%，可见其性能上显著的优越性；
- 4) 不同铜溶液浓度下种植的豆芽菜相比，浓度越高，产 CH₄ 效率越高，且产 CH₄ 的选择性更高，在铜离子 0.2mol% 下达到了 95%；
- 5) 本研究为植物衍生碳材料催化剂提供了更高性能的可行性，具有良好前景。

5. 进一步研究方向

- 1) 对豆芽菜吸收铜后的结构进一步分析，探索形成单原子结构的可能性。
- 2) 在种植豆芽菜过程中继续增加铜溶液的浓度，探索产 CH₄ 更高的性能。
- 3) 对豆芽菜的“豆”和“根”部分别进行测试。
- 4) 进一步探究“种”和“泡”中铜离子在豆芽菜中分布的差异

6. 致谢

从 2021 年成为英才计划化学学科学员，进入复旦大学郑耿锋教授课题组下的实验室以来，已有半年多，三月份开始每周末及暑期时间进入复旦先材实验室做课题研究。

从论文的选题开始到论文完成，我学到了很多高中难以接触到的知识，遇到很多困难和问题，也经历过迷惘的阶段。但在郑教授耐心的指导下，实验室师姐的帮助下和家人的大力支持下，本课题论文得以顺利完成，后续还有进一步研究。

本论文是在我的导师郑耿锋教授的指导下完成的，郑教授是复旦大学化学系教授、博士生导师、国家杰出青年科学基金获得者、教育部青年长江学者、中国化学会青委会委员。从 2010 年起在复旦大学先进材料实验室与化学系工作。从事纳米功能材料的设计合成，及其在碳基能源化学催化的研究。从论文选题到下一步的研究方向，遇到困难，郑教授都耐心的指导我，帮助我分析实验不理想的原因并提出建议。还要衷心感谢我的两位师姐，王师姐和全师姐，她们教会我如何使用实验室的设备仪器，和我一起讨论实验中遇到的问题。实验室师兄师姐认真钻研的科研态度是我佩服和学习的榜样。

还要感谢南京农业大学的唐教授，为我提供印度芥菜种子做实验，虽然因

为种植周期长，无法尝试多种不同金属浓度的研究，没有选择其作为研究对象，希望以后能够继续尝试，因为这类富集植物用于二氧化碳还原反应还没有此类研究。

最后感谢父母对我的鼓励和支持，指导我如何种植空心菜、柳条、芥菜、豆芽，并使我专心致志地完成课题。

2021 S.-T. Yau High School Science Award

参考文献

- [1] CO2 emissions cause lost labor productivity, Source:Concordia University , October 11, 2019
- [2] Shao Minhua,Chang Qiaowan,Dodelet Jean-Pol,Chenitz Regis. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction.[J]. Chemical reviews,2016,116(6):
- [3] Chen, P.; Wang, L.-K.; Wang, G.; Gao, M.-R.; Ge, J.; Yuan, W.-J.; Shen, Y.-H.; Xie, A.-J.; Yu, S.-H. Nitrogen-doped nanoporous carbon nanosheets derived from plant biomass: an efficient catalyst for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 4095– 4103, DOI: 10.1039/c4ee02531h
- [4] Gao, S.; Chen, Y.; Fan, H.; Wei, X.; Hu, C.; Wang, L.; Qu, L. A green one-arrow-two-hawks strategy for nitrogen-doped carbon dots as fluorescent ink and oxygen reduction electrocatalysts. *J.Mater.Chem.A* **2014**, 2, 6320– 6325, DOI: 10.1039/c3ta15443b
- [5] Gao, S.; Geng, K.; Liu, H.; Wei, X.; Zhang, M.; Wang, P.; Wang, J. Transforming organic-rich amaranthus waste into nitrogen-doped carbon with superior performance of the oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 221– 229, DOI: 10.1039/c4ee02087a
- [6] Liu, X.; Zhou, Y.; Zhou, W.; Li, L.; Huang, S.; Chen, S. Biomass-derived nitrogen self-doped porous carbon as effective metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **2015**, 7, 6136– 6142, DOI: 10.1039/c5nr00013k
- [7] Pan, F.; Cao, Z.; Zhao, Q.; Liang, H.; Zhang, J. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets made from biomass as highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **2014**, 272, 8– 15, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.180
- [8] Zhang, P.; Gong, Y.; Wei, Z.; Wang, J.; Zhang, Z.; Li, H.; Dai, S.; Wang, Y. Updating Biomass into Functional Carbon Material in Ionothermal Manner. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 12515– 12522, DOI: 10.1021/am502368
- [9] Gao,S.; Chen,Y.; Fan, H.; Wei, X.; Hu, C.; Luo, H.; Qu, L. Large scale production of biomass-derived N-doped porous carbon spheres for oxygen reduction and supercapacitors. *J.Mater.Chem.A* **2014**, 2, 3317– 3324, DOI: 10.1039/c3ta14281g

- [10] Li, J.-C.; Hou, P.-X.; Zhao, S.-Y.; Liu, C.; Tang, D.-M.; Cheng, M.; Zhang, F.; Cheng, H.-M. A 3D bi-functional porous N-doped carbon microtube sponge electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3079–3084, DOI: 10.1039/c6ee02169g
- [11] Wang, R.; Wang, H.; Zhou, T.; Key, J.; Ma, Y.; Zhang, Z.; Wang, Q.; Ji, S. The enhanced electrocatalytic activity of okara-derived N-doped mesoporous carbon for oxygen reduction reaction. *J. Power Sources* **2015**, *274*, 741–747, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.049
- [12] Borghei, M.; Laocharoen, N.; Kibena-Pöldsepp, E.; Johansson, L.-S.; Campbell, J.; Kauppinen, E.; Tammeveski, K.; Rojas, O. J. Porous N,P-doped carbon from coconut shells with high electrocatalytic activity for oxygen reduction: Alternative to Pt-C for alkaline fuel cells. *Appl. Catal., B* **2017**, *204*, 394–402, DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.11.029
- [13] Kiran N. Chaudhari, Min Young Song, Jong-Sung Yu. Transforming Hair into Heteroatom-Doped Carbon with High Surface Area[J]. *Small*, 2014, 10(13):
- [14] Guo Chaozhong, Liao Wenli, Li Zhongbin, Sun Lingtao, Chen Changguo. Easy conversion of protein-rich enoki mushroom biomass to a nitrogen-doped carbon nanomaterial as a promising metal-free catalyst for oxygen reduction reaction.[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(38):
- [15] Gao, S.; Fan, H.; Zhang, S. Nitrogen-enriched carbon from bamboo fungus with superior oxygen reduction reaction activity. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18263–18270, DOI: 10.1039/c4ta03558e
- [16] Zhu, H.; Yin, J.; Wang, X.; Wang, H.; Yang, X. Microorganism-derived heteroatom-doped carbon materials for oxygen reduction and supercapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 1305–1312, DOI: 10.1002/adfm.201201643
- [17] Gong, X.; Liu, S.; Ouyang, C.; Strasser, P.; Yang, R. Nitrogen- and Phosphorus-Doped Biocarbon with Enhanced Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 920–927, DOI: 10.1021/cs501632y
- [18] Andrew A. Peterson and Jens K. Nørskov. Activity Descriptors for CO₂ Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts. *The Journal of Physical*

Chemistry Letters 2012 3(2), 251-258. DOI: 10.1021/jz201461p

[19] Andrew A. Peterson and Jens K. Nørskov. Activity Descriptors for CO₂ Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2012 3(2), 251-258. DOI: 10.1021/jz201461p

[20] De Gregorio, G. L.; Burdyny, T.; Loiudice, A.; Iyengar, P.; Smith, W. A.; Buonsanti, R., Facet-Dependent Selectivity of Cu Catalysts in Electrochemical CO₂ Reduction at Commercially Viable Current Densities. *ACS Catal.*, **2020**, 10: 4854-4862.

[21] Liu, X., Xiao, J., Peng, H. et al. Understanding trends in electrochemical carbon dioxide reduction rates. *Nat Commun* 8, 15438 (2017).

[22] Jiang Wen-Jie, Gu Lin, Li Li, Zhang Yun, Zhang Xing, Zhang Lin-Juan, Wang Jian-Qiang, Hu Jin-Song, Wei Zidong, Wan Li-Jun. Understanding the High Activity of Fe-N-C Electrocatalysts in Oxygen Reduction: Fe/Fe₃C Nanoparticles Boost the Activity of Fe-N(x). [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(10):

[23] Jun Gu, Chia-Shuo Hsu, Lichen Bai, Hao Ming Chen, Xile Hu. Atomically dispersed Fe³⁺ sites catalyze efficient CO₂ electroreduction to CO [J]. *Science*, 2019, 364(6445):

[24] Xinyao Yu, YiFeng, Buyuan Guan, X.W. David Lou. Carbon Coated Nickel Phosphides Porous Nanoplates for Highly Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Sci.*, 2016, DOI:10.1039/C6EE00100A

[25] SU Panpan, IWASE Kazuyuki, HARADA Takashi et al. Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO electrochemical reduction [J] *Chemical Science*, 2018, 9(16): 3941-3947.

[26] Xiaojun Wu, Hengxing Ji, and Li Jun Wan et. Cobalt in Nitrogen-Doped Graphene as Single-Atom Catalyst for High-Sulfur Content Lithium-Sulfur Batteries *Chem Soc* 2019 141, 3977.19

[27] Wan W, Liu X, Li H, et al. 3D carbon framework-supported CoNi nanoparticles as bifunctional oxygen electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2019, 240: 193-200.

[28] Zheng J, Guo C, Chen C, et al. High content of pyridinic- and pyrrolic-nitrogen-

modified carbon nanotubes derived from blood biomass for the electrocatalysis of oxygen reduction reaction in alkaline medium[:]. *Electrochimica Acta*. 2015, 168: 386-393.

[29] Anxiang Guan, Zheng Chen, Yueli Quan, Chen Peng, Zhiqiang Wang, Tsun-Kong Sham, Chao Yang, Yali Ji, Linping Qian, Xin Xu, and Gengfeng Zheng* Boosting CO₂ Electroreduction to CH₄ via Tuning Neighboring Single-Copper Sites *ACS Energy Lett.* 2020, 5, 4, 1044–1053

[30] Wang Xue, Ou Pengfei, Wicks Joshua, Xie Yi, Wang Ying, Li Jun, Tam Jason, Ren Dan, Howe Jane Y, Wang Ziyun, Ozden Adnan, Finfrock Y Zou, Xu Yi, Li Yuhang, Rasouli Armin Sedighian, Bertens Koen, Ip Alexander H, Graetzel Michael, Sinton David, Sargent Edward H. Gold-in-copper at low *CO coverage enables efficient electromethanation of CO₂. [J]. *Nature communications*, 2021, 12(1):

[31] Spinach-Derived Porous Carbon Nanosheets as High-Performance Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. [J]. *ACS omega*, 2020, 5(38):