

材料表面微环境的高效调控优化界面化学反应的研究进展

薛涵斐, 王嘉博, 李同飞, 钱涛, 程煜*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年8月3日; 录用日期: 2023年12月21日; 发布日期: 2023年12月30日

摘要

纳米材料的表界面性质和化学反应微环境对催化性能(活性、选择性和耐久性)的密切相关。然而, 相应的材料微环境对涉及气体的化学反应的影响机制尚不清楚。本文将影响涉及气体的化学反应热力学和动力学的因素分为气体扩散、质子供应和电子转移。对文献进行分类和系统的调研, 重点是通过对催化剂界面调控策略, 如促进气体亲和性, 调节疏水性和增强导电性等方面的研究。最后, 提出了今后在研究材料微环境对气体化学反应的策略和方向。

关键词

催化, 微环境, 二氧化碳还原, 氮还原, 三相界面

Research Progress on the Efficient Regulation of the Surface Microenvironment of Materials to Optimize the Chemical Reaction at the Interface

Hanfei Xue, Jiabo Wang, Tongfei Li, Tao Qian, Yu Cheng*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Aug. 3rd, 2023; accepted: Dec. 21st, 2023; published: Dec. 30th, 2023

Abstract

The surface-interface properties of nanomaterials and the reaction microenvironment are closely *通讯作者。

文章引用: 薛涵斐, 王嘉博, 李同飞, 钱涛, 程煜. 材料表面微环境的高效调控优化界面化学反应的研究进展[J]. 有机化学研究, 2023, 11(4): 334-345. DOI: 10.12677/jocr.2023.114031

related to the catalytic performance (activity, selectivity and durability). However, the mechanisms by which the corresponding material microenvironments influence electrochemical reactions involving gases are not clear. In this paper, the factors affecting the thermodynamics and kinetics of electrochemical reactions involving gases are categorized into gas diffusion, proton supply, and electron transfer. This categorization and a systematic survey of the literature focuses on the electrocatalyst level modulation strategies, such as promoting gas affinity, modulating hydrophobicity and enhancing electrical conductivity through research. Finally, future strategies and directions in the study of material microenvironments for gas electrochemical reactions are proposed.

Keywords

Electrocatalysis, Microenvironment, Carbon Dioxide Reduction, Nitrogen Reduction, Three-Phase Interface

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着资源短缺和环境污染问题的日益严重,探索和开发一种新型绿色的能源转换体系迫在眉睫[1] [2] [3]。一种可行的策略是通过简易、高效的催化反应的手段将低附加值的原料转化成高附加值的产物,如二氧化碳电化学还原反应(CO₂RR)和氮气还原反应(NRR)。这类反应是涉及气体的多相催化反应,因其可持续和绿色环保的理念,在目前的学术研究中得到了广泛的关注。对于 CO₂RR 和 NRR,一个完整的催化系统包括以下几个部分组成,如阴极、阳极、电解液/电解质、离子交换膜等[4]。原则上,在这两个半反应中,其对应的阳极反应是析氧反应(OER),其为阴极反应提供电子和质子,相应的 CO₂ 和 N₂ 被还原和氢化分别转化为 C_xH_yO_z 和 NH₃ [5]。

离子交换膜可以转移离子,防止阴极产物扩散到阳极室的对电极并被氧化[6]。整个反应是由电驱动的,外部电路帮助传递电子。理论上,只要施加合适的电位,在环境条件下,电解 CO₂/N₂ 还原成高附加值产品是可以实现的。然而,尽管多相催化的研究已经深入,但在 CO₂RR 和 NRR 方面仍然存在根本性的挑战,阻碍了工业化进程。

在过去的几十年里,人们对催化剂的活性和选择性进行了大量的研究,主要集中在晶体平面、表面形貌、粒径、氧化态、缺陷工程和材料本身的表面改性等方面[7]。这些方法有效地增加了活性位点的数量和单个位点的本征活性,从而在一定程度上提高了反应的产率和法拉第效率。然而,由于非均相反应的实际动力学和热力学也受到局部环境的影响,目前仅靠单独研究三种催化剂本身所取得的性能距离实际应用还很远[8]。

在整体反应过程中,材料表面的微环境中的几个关键因素相互耦合,共同影响物质(气体、质子和电子)的行为以及催化的活性和选择性。尽管有些综述已经认识到微环境的重要性,并做了一些总结[9]。在这篇综述中,我们将把范围扩大到涉及气体的催化的常见问题,包括 CO₂RR 和 NRR。此外,多相催化系统的影响因素可以分为气体扩散、质子供应和电子转移。因此,将考虑主要从催化剂层面调控策略的方向来调整微环境,并将介绍几个综合优化的例子。最后,提出了对涉及气体电化学催化体系的展望,在后续的多相催化过程中能更合理的综合各类相关影响因素。

2. 催化层面调控策略

催化剂是三相界面的核心，周围的微环境在实际电化学还原反应中起着关键作用[10]。例如，活性催化表面周围应有高 CO₂或 N₂浓度，以满足足够的反应物供应。其次，应控制催化表面周围的质子浓度，既不要太多也不要太少，有效抑制竞争的析氢反应(HER)，并为质子耦合电子转移(PCET)过程保持足够

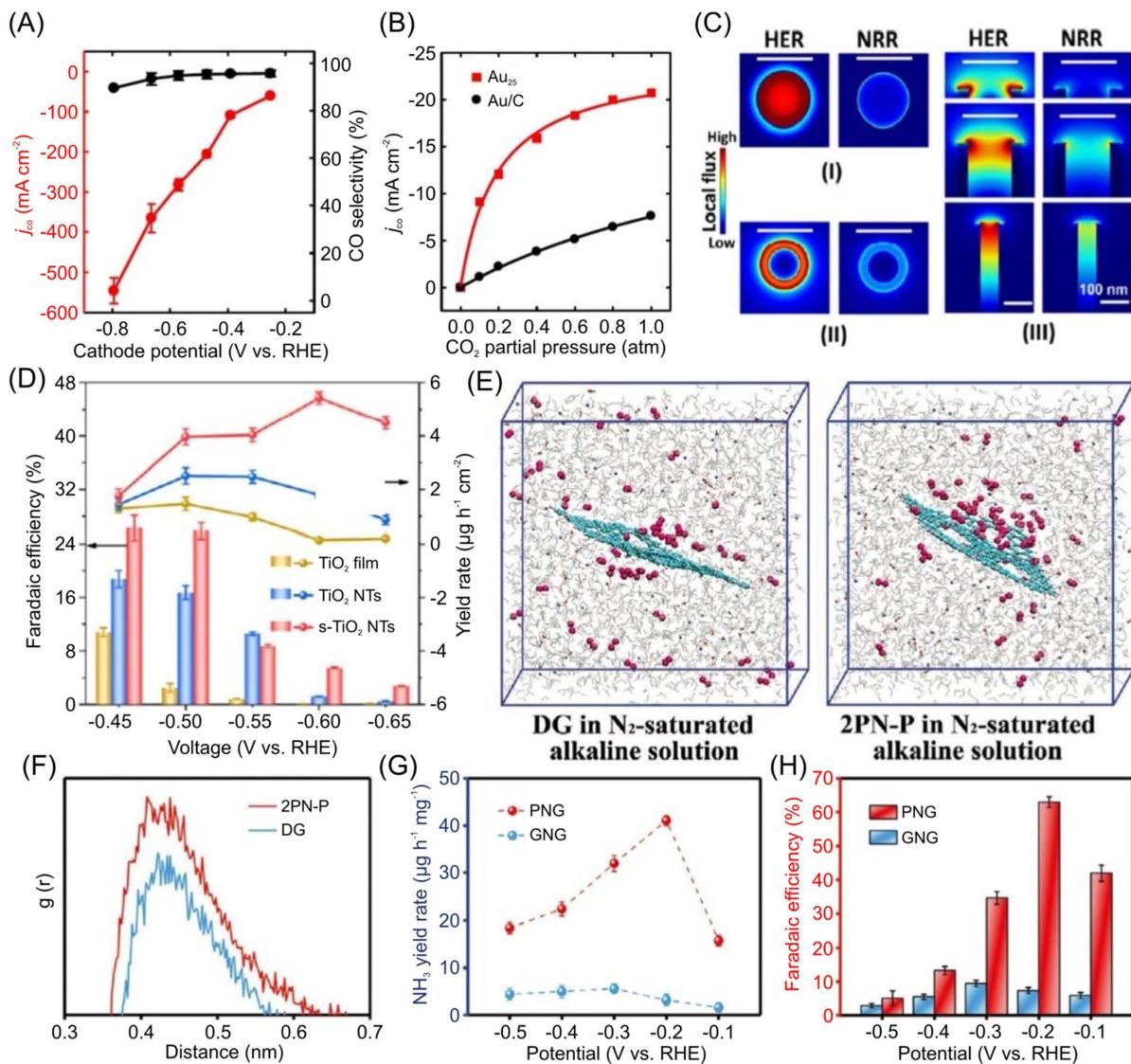


Figure 1. (A) j_{CO} for CO production on Au₂₅ and Au/C at -0.36 V as a function of the CO_2 partial pressure. (B) j_{CO} and CO selectivity [19]. (C) Corresponding flux profile of H^+ and N_2 on three models obtained with finite element simulations and these expected ammonia yields and FE. (D) NH_3 yield rates and FE of different morphologically evolutional nanoreactors at different potentials [16]. (E) MD simulation snapshots of N_2 -saturated defective graphene (DG) and 2 pyridinic N (2PN-P). (F) Radial distribution function of nitrogen molecules around the vacancies of DG and 2PN-P in the alkaline solution. (G) NH_3 yield rates and (H) FE at each given potential on pyridinic N-dominated graphene and graphitic N dominated graphene [17]. FE, Faradaic efficiency; MD, molecular dynamics

图 1. (A) j_{CO} 在 Au₂₅ 和 Au/C 在 -0.36 V 下作为 CO_2 分压的函数。 (B) j_{CO} 和 CO 选择性[19]。 (C) 通过有限元模拟得到的三个模型对应的 H^+ 和 N_2 的通量分布，以及这些预期的氨产率和 FE。 (D) 不同形态演化纳米反应器在不同电位下的 NH_3 产率和 FE [16]。 (E) 氮气饱和缺陷石墨烯(DG)和 2 吡啶 N (2PN-P) 的 MD 模拟快照。 (F) 碱性溶液中氮分子在 DG 和 2PN-P 空位周围的径向分布函数。 (G) 吡啶氮化石墨烯和石墨化氮化石墨烯在每个给定电位下的 NH_3 产率和 (H) FE [17]。 FE，法拉第效率；MD，分子动力学

的供应[11]。最后，应确保活性位点上的电子转移是平稳的，以避免间歇性的化学反应。在本节中，我们主要讨论了调整催化剂本身的物理和化学性质的设计原则和合成策略，以优化反应界面的微环境。

2.1. 促进气体亲和性

一般来说，理想的催化剂表面应该有丰富的反应物，以获得更好的 CO₂RR 和 NRR 性能。因此，考虑到普通水溶液中气态反应物的低溶解度和缓慢的扩散率，它有必要显著提高 CO₂ 和 N₂ 分子对活性催化位点的可及性。

对于 CO₂RR 和 NRR，Nørsko 等人对各种贵金属和过渡金属进行了理论计算，并相应地制作了活火山图，验证了不同元素对 CO₂ 和 N₂ 的亲和力[12]-[17]。例如，他们计算了一般吸附物质的结合能，正确预测了 CO、HCOOH 等不同产物的 CO₂RR 对 Cu 催化剂的起效势[14]。此外，Chan 等人[15]进一步验证了金属氮掺杂碳(MNC)催化剂可以实现具有局域窄 d 态的大*CO₂ 偶极子的稳定。实验上，Oh 等人[16]报道了一种具有强 CO₂ 亲和力的 Au₂₅ 簇催化剂。他们分析了稳态 CO₂RR，提出了一个双电子转移模型(CO₂ 还原反应为 CO)，其中反应速率与催化位点和 CO₂ 之间的相互作用相关，由下式表示：

$$j_{CO} = nFk^0KAu_{250}P_{CO_2} \exp(\beta\eta F/RT)/(1+KP_{CO_2}) \quad (1)$$

$$K = ka/(k_d + k_{cat}) \quad (2)$$

当催化剂对 CO₂ 具有高亲和力时，图表是凹的；当催化剂和 CO₂ 之间的相互作用弱时，图表变得线性(图 1A)。与传统的碳支持金纳米颗粒相比，Au₂₅ 具有很强的气态亲和力，它可以应用于电化学实验，以获得高达 540 mA cm⁻² 的电流密度，而不会造成显著的能量损失(图 1B)。此外，兴奋剂、空置、形态和催化剂本身的其他因素可能会改变催化位点附近的电子结构，可能是提高催化剂与 CO₂ 和 N₂ 亲和力的诱因。Yu 等人[17]为 NRR 设计了一种具有表面应变的进化 TiO₂ 纳米反应器。他们采用了三个几何模型进行有限元模拟(图 1C)：(a)平面纳米盘阵列，(b)环形阵列和(c)管状阵列。研究发现，基于模型(b)，模型(c)保留了氮气通量并膨胀催化表面。上述设计应用于实际电化学系统，显著提高了 NH₃ 产率 16.67 μg h⁻¹ mg⁻¹，FE 为 26% (图 1D)，这与模拟结果一致。Yan 等人[18]结合了理论计算和电化学实验，并验证了引入路易斯碱作为电子供体可以促进氮在催化剂表面的吸附。在图 1E, F 中，分子动力学(MD)模拟结果表明，路易斯碱可以显著增强催化剂表面的异质性，从而有利于活性表面的 N₂ 亲和力。

与原始缺陷石墨烯相比，非金属催化剂在路易斯碱的帮助下可以实现优异的电化学性能(FE 为 62.9%，NH₃ 产率为 41.1 μg h⁻¹ mg⁻¹) (图 1G, H)。此外，他们使用富硼共价有机框架(COF)作为 NRR 催化剂，以达到 45.4% 的优异 FE，在适当的电化学激发下具有更好的 N₂ 亲和力[19]。将气态反应物诱导到活性表面的另一种方法是将催化剂与具有高气体亲和力的材料相结合，这不会干扰催化剂的内在活性本身。

Mao 等人[20]进行了实验和理论计算，以研究二氧化碳吸附能力的影响(图 2A)。催化剂上的*CO₂ 表面覆盖率与二氧化碳的局部浓度直接相关。研究发现，石墨烯的微孔结构具有很大的二氧化碳亲和力，可以在催化剂表面周围形成气体富集层，从而提高催化性能(图 2B)。它表现出比其他碳支撑物更好的 CO 部分电流密度(图 2C)，通过调节催化剂周围的局部 CO₂ 亲和力，为提高 CO₂RR 的性能提供了途径。Ling 等人用沸石咪唑框架(ZIF)修饰了 Pt/Au 催化剂，以在动力学上增强 NRR。该组合通过 Pt-NZIF 相互作用产生从 Pt 到 ZIF 框架的电子密度转移，这反过来又在 Pt 表面上产生电子缺陷位点，使优先 N₂ 吸附具有很强的亲和力(图 2D) [20]。DFT 模拟还确认了通过 ZIF 涂层实现的 N₂ 吸附的低能量屏障(图 2E)。实现了出色的 NRR 性能，NH₃ 产率超过 161 μg mg⁻¹ h⁻¹，FE 超过 44%，高达相应裸 Pt/Au 纳米球的 44 倍(图 2F)。

总之，有两种界面操作策略来增强气体对活性表面的亲和力。一方面，合理的结构设计不仅可以提供更活跃的部位，还可以影响反应物的传质。另一方面，界面修饰，如与亲气材料的组合，可以进一步

提高局部气体浓度。值得一提的是，催化剂本身的活性或电子导率不应受到结构设计或界面修改的抑制。

2.2. 疏水性的调整

大多数CO₂RR和NRR催化剂与质子具有非常强的相互作用，这表现为竞争激烈的HER活性。此外，HER的电化学电位通常完全覆盖CO₂RR和NRR，因此与CO₂RR的多电子过程和NRR的六电子过程相比，它在动力学上更有利。在常用的水CO₂RR和NRR系统中，催化剂-电解质界面周围总是有相当多的质子，HER将因传统催化剂而进一步加剧。

考虑到H₂O分子是质子的载体，调整催化剂的疏水性是调节质子可及性的有效方法，因此可以抑制电子窃取HER。Amal等人[23]通过将氮单原子嵌入空心碳壳(Ni@NCH)中制备了一种新型催化剂，用于CO₂RR，该催化剂能够在应用电位-1 V与RHE下将CO₂转化为高FE为96%、电流密度为35 mA cm⁻²的CO(图3A, B)。接触角(CA)测量对研究微环境的润湿性具有重要意义。为了探索催化剂的疏水性，测量并比较了退火前Ni⁻多巴胺的CA和优化的Ni@NCH。优化后，催化剂的CA从134.3°增加到150°，代表促进CO选择性的强疏水性(图3C)。此外，Ma等人[24]用氮和氧元素掺杂黑磷，以获得丰富的NRR活性位点，并增强催化剂表面的疏水性，DFT计算证明了这一点(图3D)。N⁻磷化催化剂表现出优异的电化学性能，具有高NH₃产率(18.79 μg h⁻¹ mg⁻¹)和FE(21.51%)(图3E, F)。

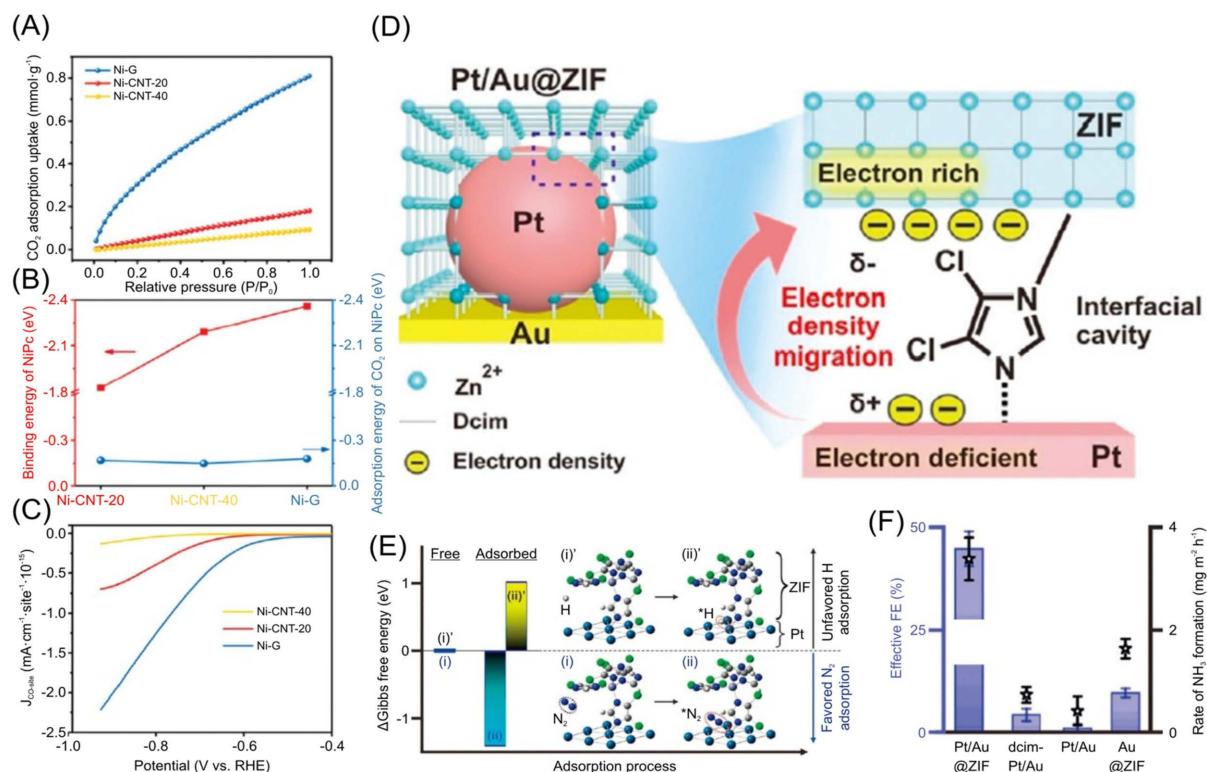


Figure 2. (A) CO₂ adsorption isotherms recorded at 273 K. (B) Binding energy of NiPc on different carbon supports and adsorption energy of CO₂. (C) CO partial current density as a function of applied potential [21]. (D) Induced electron-deficient sites on Pt via electron density migration from Pt to ZIF. (E) Gibbs free energy for i) free and ii) adsorbed states of N₂ and H onto Pt/Au@ZIF at the metal/ZIF interface. (F) Effective FE and the rate of NH₃ formation for each system [22]. ZIF, zeolitic imidazole framework

图2. (A) 记录在273 K的二氧化碳吸附等温。(B) NiPc在二氧化碳的不同碳支撑和吸附能上的结合能。(C) CO部分电流密度作为施加电位的函数[21]。(D) 通过从Pt到ZIF的电子密度迁移在Pt上诱导电子缺陷位点。(E) Gibbs自由能, 用于i)自由和ii)N₂和H的吸附状态在金属/ZIF接口的Pt/Au@ZIF上。(F) 各体系的有效FE和NH₃生成速率[22]。ZIF, 沸石咪唑框架

与改变催化剂本身的物理结构或化学性质以提高疏水性的方法相比，催化剂和疏水性材料的组合不仅增强了疏水性，还保留了催化剂的本征活性。Yang 等人^[25]构建了一个疏水芯壳架构，以调整基于 Cu 的催化剂表面的 H₂O 可用性，以将 CO₂ 电化学还原为 CH₄（图 4A）。他们首先通过 DFT 证明，可以通过减少催化剂表面的水覆盖率来促进*CO 中间体的质子化，从而阻止 CO 的产生并有利于甲烷的生产。实验上，如图 4B 所示，在引入碳壳后，催化剂表面的 CA 从 103.61° 增加到 148.21°，并且可以在表面水的

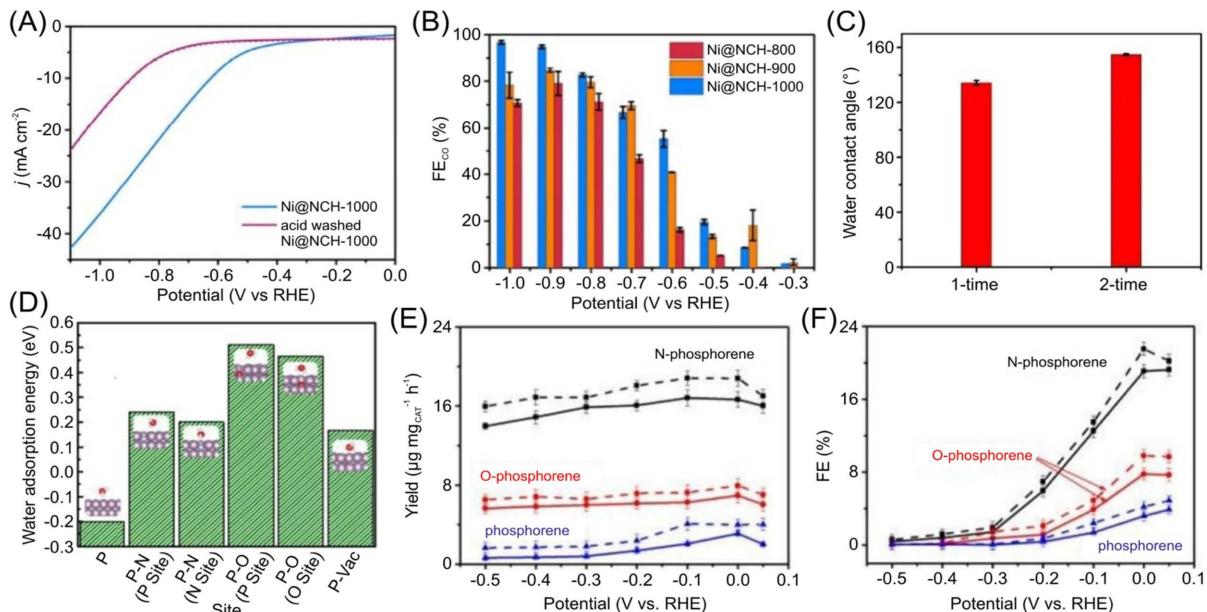
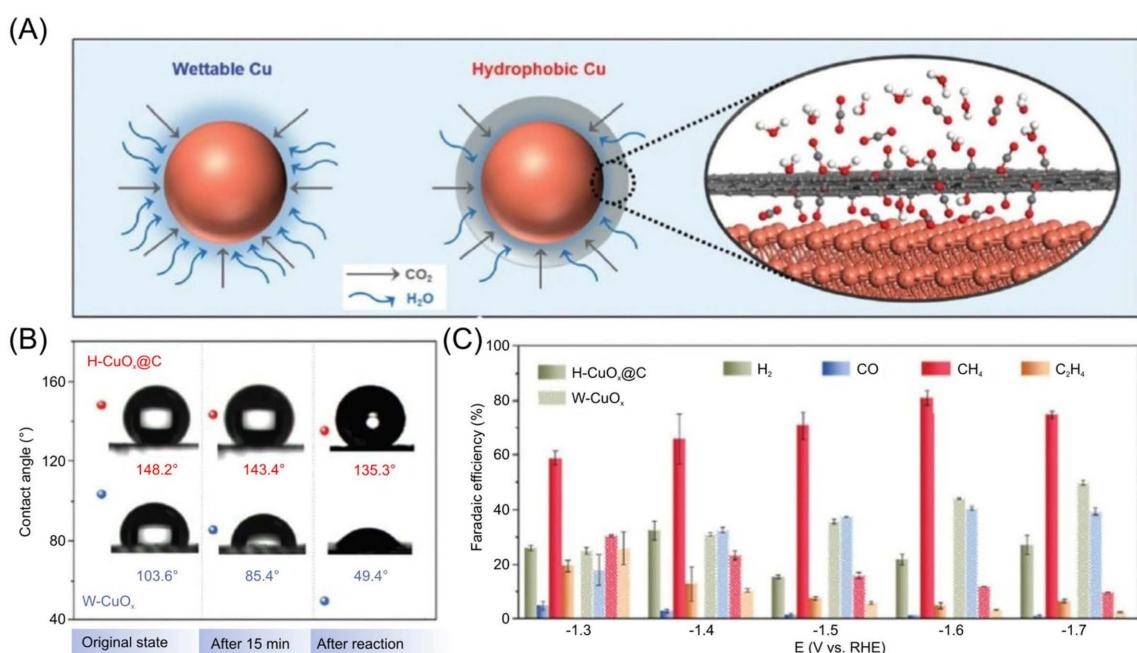


Figure 3. (A) Current density and (B) FE_{CO} of Ni@NCH. (C) Result of contact angle measurement [23]. (D) Calculated adsorption free energy of H₂O at six typical sites on the phosphorene surfaces. Insets show the optimized wateradsorption geometries. (E) NH₃ yield and (F) FE of N-phosphorene, O-phosphorene, and phosphorene [24]

图 3. (A) Ni@NCH 的电流密度和(B) FE_{CO}。(C) Ni@NCH 的接触角测量结果[23]。(D) 计算了磷酸烯表面六个典型位置的 H₂O 的吸附自由能。嵌入显示了优化的水吸附几何形状。(E) N-磷烯、O-磷烯和磷烯的 NH₃ 产率和(F) FE [24]



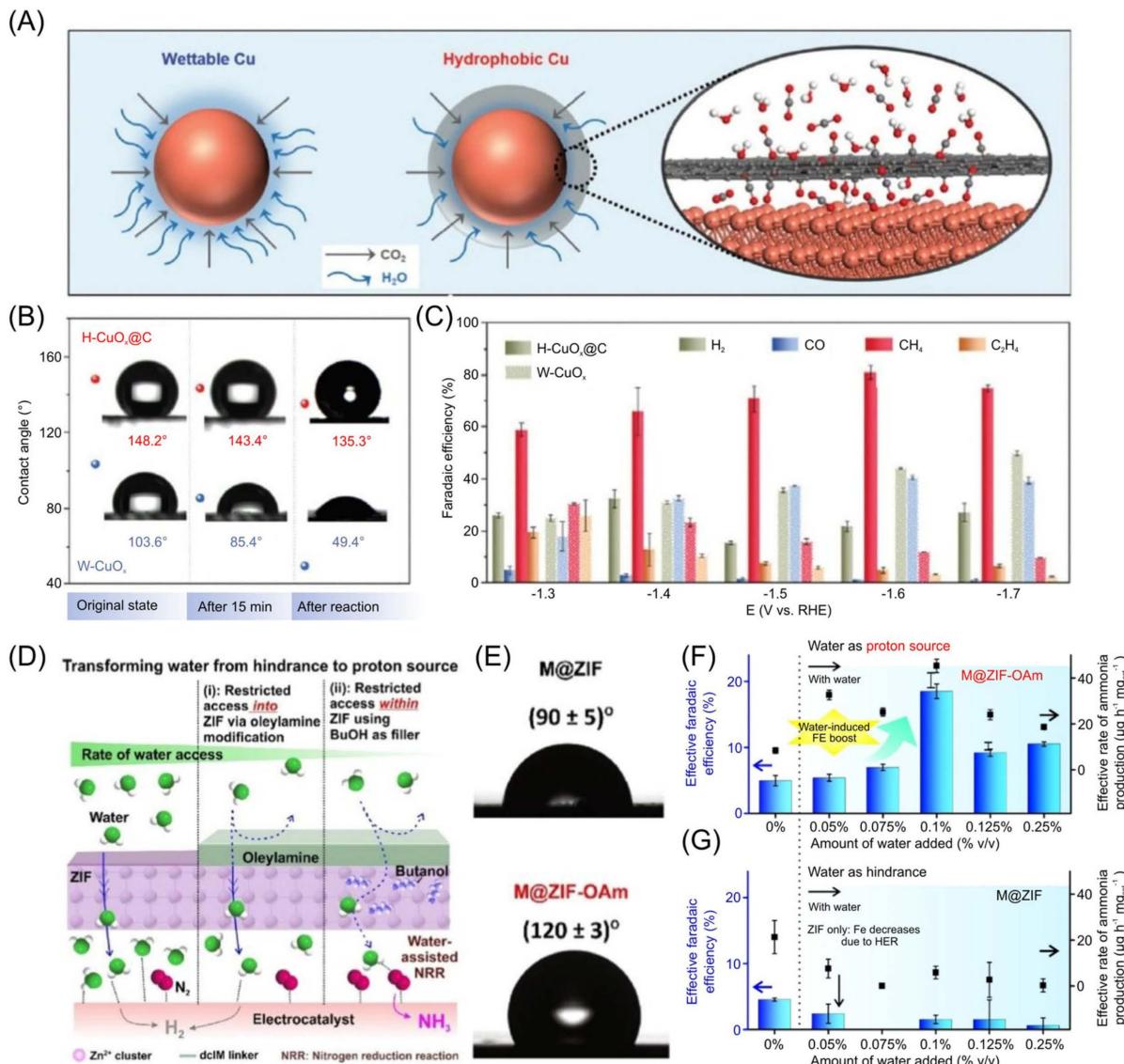


Figure 4. (A) Schematic illustration of the hydrophobic core-shell architecture. (B) CA measurements of the H-CuOx@C and W-CuOx electrodes. (C) FE of CxHyOz on H-CuOx@C and W-CuOx [25]. (D) Scheme depicting the strategy to transform water into an efficient NRR proton source by regulating the access of H₂O to the electrocatalytic surface. (E) CA measurements of ZIF (up) with and (down) without OAm functionalization. NH₃ yield rate and FE of (F) M@ZIF-OAm and (G) M@ZIF [26]. CA, contact angle; CO₂RR, carbon dioxide reduction reaction; NRR, nitrogen reduction reaction

图 4. (A) 疏水性核心-外壳架构的示意图。(B) 对 H-CuOx@C 和 W-CuOx 电极进行 CA 测量。(C) CxHyOz 在 H-CuOx@C 和 W-CuOx 上的 FE [25]。(D)通过调节 H₂O 进入催化表面，将水转化为高效 NRR 质子源的策略。(E) 没有 OAm 功能化的 ZIF(向上)和(向下的)CA 测量。(F) M@ZIF-OAm 和(G) M@ZIF 的 NH₃ 产率和 FE [26]。CA, 接触角; CO₂RR, 二氧化碳还原反应; NRR, 氮还原反应

静态状态下保持 15 分钟，在实际电化学系统中应用的安全负电位下。这种增强的催化微环境的疏水性不仅推迟了 H₂O 吸附的竞争，还为二氧化碳质量转移提供了更多的途径。在电化学测量中，疏水电极可以提供 39 mA cm⁻² 的 CH₄ 部分电流密度，并在 -1.6 V 与 RHE 相比的时维持 81% 的 FE(图 4C)。对于 NRR，Ling 等人[26]设计了一种涂在催化剂上的疏水性油酰胺功能化 ZIF，以动力学调节传统的亲水催化表面，并将水从障碍物转化为 NRR 促进剂(图 4D)。油酰胺可以确保所有催化表面都表现出疏水性，而 ZIF 中优先吸收的丁醇进一步阻碍了水的转移。在图 4E 中，CA 的变化表示疏水性油胺的成功功能化，以增强整

体疏水性。在这个系统中，过程进入 ZIF 并渗透到催化活性表面的水受到极大的抑制，为氮扩散留有足够的空间，从而提高了 NRR 性能(NH_3 产率为 $45.3 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}$, FE 为 18%) (图 4F, G)。

此外，Yan 等人[27]提出了一种新方法，在不减少三相界面面积的情况下调整催化活性表面上的质子浓度。COF 的内在电荷和质子之间存在静电相互作用，隔离被 H_2O 电离的质子，而不依赖疏水性来影响反应转移。MD 模拟用于分析催化剂过程中质子分布，这表明 COF 对质子渗透有很好的障碍。在催化剂涂上 COF 层后，NRR 性能显著改善， NH_3 产率为 $287.2 \mu\text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1}$ ，相应的 FE 为 54.5%。应仔细调整三相界面的疏水性以提高选择性，因为过度的疏水性会导致过度的内阻，而缺乏疏水性不能阻止竞争性 HER。更重要的是，无论哪种情况，活性都不应该被扼杀。值得注意的是，对于催化剂与疏水材料的组合，在高分子聚合物中，COF、MOF 等应考虑成本；否则，很难实现工业化。

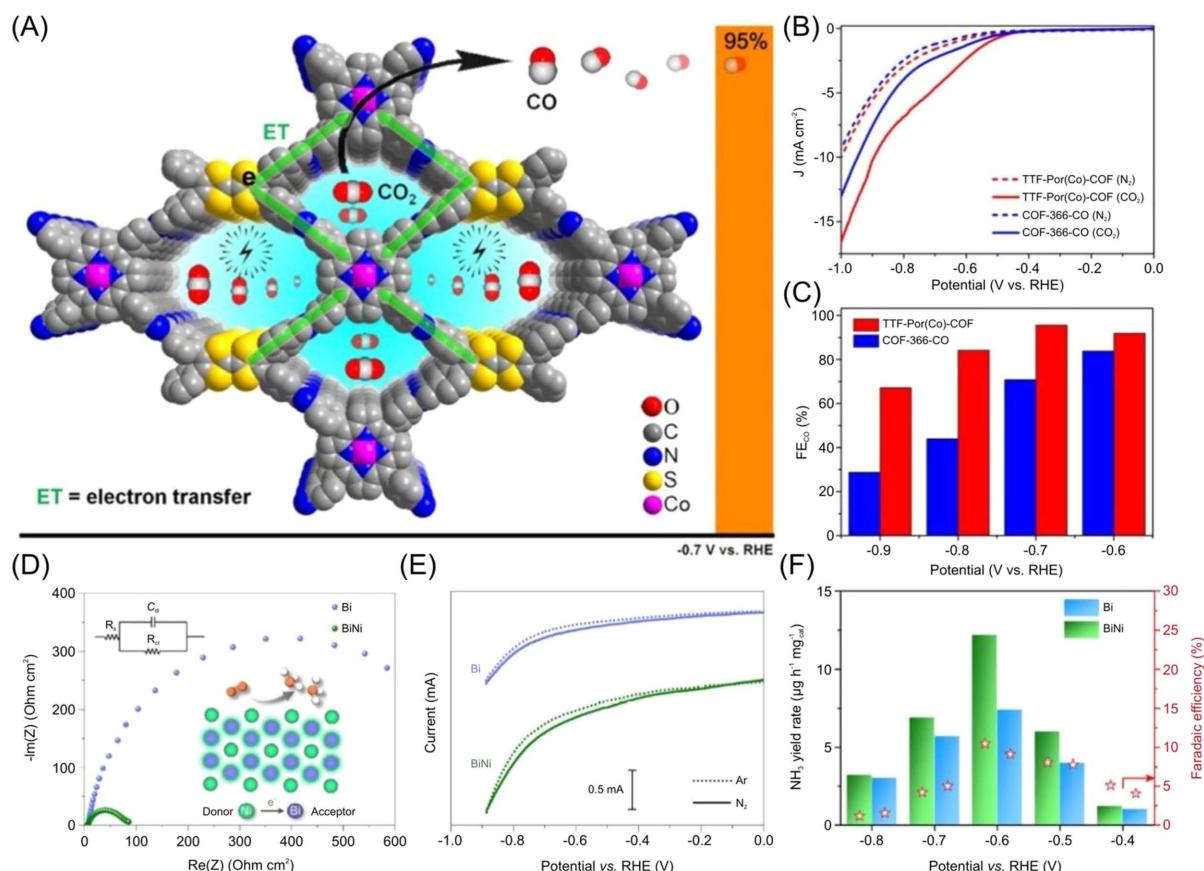


Figure 5. (A) Schematic illustration of increasing the rate of electron transfer from tetrathiafulvalene to $\text{Por}(\text{Co})$. (B) LSV curves in the N_2 -saturated and CO_2 -saturated 0.5 M KHCO_3 electrolyte. (C) FE_{CO} of TTF-Por(Co)-COF and COF-366-Co [29]. (D) EIS spectra of Bi and BiNi. (E) Polarization curves of Bi and BiNi in N_2 - and Ar-saturated 0.1 M Na_2SO_4 electrolytes. (F) Yield rate of NH_3 production and FE at different applied potentials from -0.4 to -0.8 V of Bi and BiNi under a N_2 atmosphere. COF, covalent organic framework; EIS, electrochemical impedance spectroscopy; LSV, linear sweep voltammetry;

图 5. (A) 增加从四硫代烯到 $\text{Por}(\text{Co})$ 的电子转移速率的示意图。(B) N_2 饱和和 CO_2 饱和 0.5 M KHCO_3 电解质的 LSV 曲线。(C) TTF-Por(CO)-COF 和 COF-366-CO 的 FE_{CO} [29]。(D) Bi 和 BiNi 的 EIS 光谱。(E) Bi 和 BiNi 在氮气和氩气饱和的 0.1 M Na_2SO_4 电解质中的极化曲线。(F) 在 N_2 气氛下，Bi 和 BiNi 浓度为 -0.4~-0.8 V 时，不同电位下 NH_3 产率和 FE 产率。COF，共价有机骨架；EIS，电化学阻抗谱；LSV，线性扫描伏安法

2.3. 电导率增强

一般来说，电化学 CO_2RR 和 NRR 是涉及多个 PCET 过程的多级反应。反应电子转移发生在三相界

面上，并受到电导率的限制，直接决定了反应速率[11]。具体来说，电极表面的低电性会影响电子转移到催化位点，此时，活性表面的作用不足[28]。因此，反应物吸附不良将导致负 CO₂RR 和 NRR。然而，各种常用的 CO₂RR 和 NRR 电极材料在实际应用中没有良好的导电性。关于这方面的研究仍然是一项具有挑战性的任务，因为电子转移发生在催化剂中通常复杂而快速，使其难以控制。

大多数以非金属或半金属材料为主体的催化材料，由于其可调节的形态特性和弱 HER 特性，具有 CO₂RR 和 NRR 的优异活性和选择性。然而，这些材料往往具有较弱的导电性，抑制催化过程中的电子转移，从而表现出令人满意的性能。在这种情况下，制定新的策略来增强催化剂本身的导电性，将充分发挥其催化活性。Cao 等人[29]将具有良好导电性的四硫基合钴啉(Por(Co))与电子缺陷结构和可调谐活性金属位点相结合，以设计 COF(TTF-Por(Co)-COFs) (图 5A)。

在这种催化剂中，四硫烯构造一个连续的电子通道，向催化位点提供电子，实现高效的电子转移并提高效率。水溶液中的 CO₂RR (6.88 mA cm⁻² 电流密度和 95% FE) (图 5B, C)。对于 NRR，Yu 等人[30]使用 Bi 和 Ni 开发了一种 3D 无定形互连纳米多孔合金。Ni 掺杂后，合金框架内更好的电荷传输有助于小于 90 Ω cm² 的面积特定阻抗(图 5D)。在实际电化学过程中，这种 Bi-Ni 合金表现出更高的电流密度和更好的 NRR 性能(NH₃ 产率为 17.5 μg h⁻¹ mg⁻¹，FE 为 13.8%) (图 5E, F)。

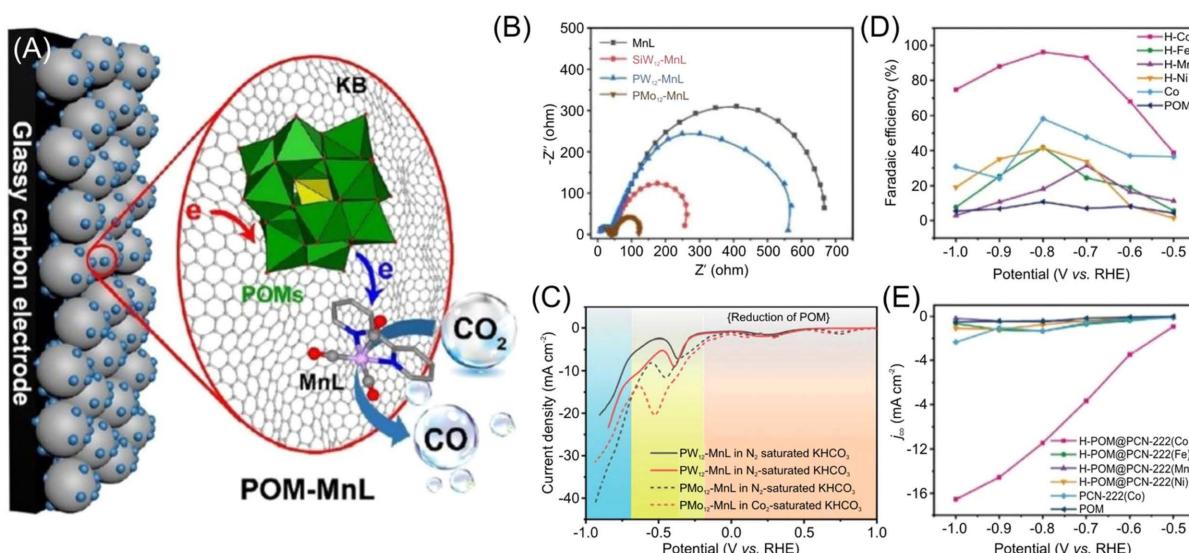


Figure 6. (A) Schematic diagram of the reaction mechanism induced by POM-MnL. (B) EIS of MnL/KB and POM-MnL/KB in the CO₂-saturated 0.5 M KHCO₃ aqueous solution. (C) LSV curve of PW12-MnL/KB and PMo12-MnL/KB. (D) CO current density and (E) FE_{CO} at different potentials. POM, polyoxometalate

图 6. (A) POM-MnL 诱导的反应机制示意图。(B) 二氧化碳饱和 0.5 M KHCO₃ 水溶液中 MnL/KB 和 POM-MnL/KB 的 EIS。(C) PW12-MnL/KB 和 PMo12-MnL/KB 的 LSV 曲线。(D) CO 电流密度和(E) FE_{CO} 在不同电位。POM，多氧金属

另一方面，将催化剂与具有高导电性的材料相结合，以获得复合材料，也可以充分实现内在活性。例如，作为一类由过渡金属组成的离散纳米金属氧化物簇，聚氧金属酸酯(POMs)富含电子聚集，可以快速、可逆地、逐渐接受和释放多个电子，同时保持结构稳定性。Li 等人[31]使用锰羧基复合物 MnI(双吡啶基)(CO)₃Br 和 POM 为 CO₂RR 制备了新的复合催化剂(图 6A)。在具有高导电 Ketjen 黑色的同一电解质中的电化学阻抗测试显示电导率差异很大(图 6B)。POM 可以用作电子开关来调节和控制 CO₂RR 中的电子转移途径，从而将 FE 从 65% 提升到 95% 以上(图 6C)。同样，Ma 等人[32]设计了一种基于 POM 的金属有机框架(MOF)复合材料，以增强催化材料的电子转移性能。二氧化碳还原为 CO 的 FE 达到 96.2%，

并在 10 小时内具有良好的稳定性(图 6D, E)。电导率的增强能够促进电子转移到活性位点，并在 CO₂RR 和 NRR 期间充分发挥活性位点，从而显著提高化学反应速率。因此，具有高电子转移通路的新型催化剂被排除在外。此外，对于传统的滴铸电极来说，粘合剂的导电性差会增加电阻并影响电化学性能。在这种情况下，通过直接种植自支撑配置材料或在基板上沉积活性材料来制造独立电极是解决上述问题的有效手段。

3. 结论和未来展望

过去几年，人们对开发用于清洁能源转换的涉及气体反应的电化学还原反应的兴趣不断增加。在本综述中，我们总结了微环境对异质化学反应的影响示例，包括 CO₂RR 和 NRR，并将其归类为气体扩散、质子供应和电子转移的影响，获得了对反应界面微观环境的全面了解。此外，通过强调和评估相应的催化剂层面的实验测量和理论计算，获得了对纳米材料表面的性质对涉及气体反应的电化学性质新的认识。尽管在过去十年中取得了巨大成就，但仍有较多未知的领域需要探索。关于微环境的一些具有挑战性但有前景的方向仍然需要关注，如下所列。

- 1) 通过高级理论计算深入了解。基于最先进的 DFT 和 MD 的理论研究和计算分析可以更深入地了解 CO₂RR 和 NRR 的反应机制、试剂分布和界面结构。
- 2) 使用高分辨率原位技术进行直接观察。各种原位表征方法，包括光学、X 射线和基于电子的技术，可以应用于在实际工作条件下研究电化学微环境。
- 3) 通过多尺度策略的组合进行合理设计。可以开发多尺度策略，包括电解质级、电解质级和催化剂级策略，以实现有利的气体扩散、质子供应和电子转移，并有效提高 CO₂RR 和 NRR 的催化性能(活性、选择性和耐久性)。

总之，正如本综述所介绍和讨论的那样，CO₂RR 和 NRR 的电化学性能高度依赖于微环境中发生的化学相互作用和反应，这与气体扩散、质子供应和电子转移密切相关。上述设计概念预计将指导更多有效和可行的战略，以构建理想的微环境，并全面改善材料在电化学领域的应用指标，包括工业级电流密度、高生产率和未来可观的能源效率。预计还将扩展这些多尺度策略，以优化其他涉及气体的重要催化，如氢析化反应、氯生产、过氧化氢生产等。

基金项目

国家自然科学基金(U21A20332, 52103226, 52202275, 52203314, 12204253)，江苏省杰出青年基金(BK20220061)。

参考文献

- [1] Young, S. (2001) Global Energy Prospects. *Nature*, **414**, 487-488. <https://doi.org/10.1038/35107115>
- [2] Chu, S. and Majumdar, A. (2012) Opportunities and Challenges for a Sustainable Energy Future. *Nature*, **488**, 294-303. <https://doi.org/10.1038/nature11475>
- [3] Armaroli, N. and Balzani, V. (2007) The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. *Angewandte Chemie-International Edition*, **46**, 52-66. <https://doi.org/10.1002/anie.200602373>
- [4] Lin, R., Guo, J., Li, X., Patel, P. and Seifitokaldani, A. (2020) Electrochemicalreactors for CO₂ Conversion. *Catalysts*, **10**, Article No. 473. <https://doi.org/10.3390/catal10050473>
- [5] Zhou, Y., Che, F., Liu, M., et al. (2018) Dopant-Induced Electronlocalization Drives CO₂ Reduction to C2 Hydrocarbons. *Nature Chemistry*, **10**, 974-980. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0092-x>
- [6] Liang, S., Altaf, N., Huang, L., Gao, Y. and Wang, Q. (2020) Electrolytic Cell Design for Electrochemical CO₂ Reduction. *Journal of CO₂ Utilization*, **35**, 90-105. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.007>
- [7] Cheng, T., Wang, L., Merinov, B.V. and Goddard, W.A. (2018) Explanation of Dramatic Ph-Dependence of Hydrogen

- Binding on Noble Metal Electrode: Greatly Weakened Water Adsorption at High pH. *Journal of the American Society*, **140**, 7787-7790. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04006>
- [8] König, M., Vaes, J., Klemm, E. and Pant, D. (2019) Solvents and Supporting Electrolytes in the Electrocatalytic Reduction of CO₂. *iScience*, **19**, 135-160. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.07.014>
- [9] Hahn, C. and Jaramillo, T.F. (2020) Using Microenvironments to Control Reactivity in CO₂ Electrocatalysis. *Joule*, **4**, 292-294. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.01.017>
- [10] Wang, Y., Zou, Y., Tao, L., et al. (2019) Rational Design of Three-Phase Interfaces for Electrocatalysis. *Nano Research*, **12**, 2055-2066. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2310-2>
- [11] Ross, M.B., De Luna, P., Li, Y., et al. (2019) Designing Materials for Electrochemical Carbon Dioxide Recycling. *Nature Catalysis*, **2**, 648-658. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0306-7>
- [12] Howalt, J.G., Bligaard, T., Rossmeisl, J. and Vegge, T. (2013) DFT Based Study of Transition metal Nanoclusters for Electrochemical NH₃ Production. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 7785-7795. <https://doi.org/10.1039/C3CP44641G>
- [13] Peterson, A.A. and Nørskov, J.K. (2012) Activity Descriptors for CO₂ Electroreduction to Methane on Transition-Metal Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **3**, 251-258. <https://doi.org/10.1021/jz201461p>
- [14] Vijay, S., Ju, W., Brückner, S., Tsang, S.-C., Strasser, P. and Chan, K. (2021) Unified Mechanistic Understanding of CO₂ Reduction to CO on Transition Metal And Single Atom Catalysts. *Nature Catalysis*, **4**, 1024-1031. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00705-y>
- [15] Skúlason, E., Bligaard, T., Gudmundsdóttir, S., et al. (2012) A Theoretical Evaluation of Possible Transition Metal Electro-Catalysts for N₂ Reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 1235-1245. <https://doi.org/10.1039/C1CP22271F>
- [16] Montoya, J.H., Tsai, C., Vojvodic, A., et al. (2015) The Challenge of Electrochemical Ammonia Synthesis: A New Perspective on the Role of Nitrogen Scaling Relations. *ChemSusChem*, **8**, 2180-2186. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500322>
- [17] Li, P., Jin, Z., Fang, Z. and Yu, G. (2020) A Surface-Strained and Geometry-Tailored Nanoreactor That Promotes Ammonia Electrosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, **132**, 22799-22805. <https://doi.org/10.1002/anie.202011596>
- [18] Wang, M., Liu, S., Ji, H., Liu, J., Yan, C. and Qian, T. (2020) Unveiling the Essential Nature of Lewis basicity in Thermodynamically and Dynamically Promoted Nitrogen Fixation. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article ID: 2001244. <https://doi.org/10.1002/adfm.202001244>
- [19] Liu, S., Wang, M., Qian, T., Ji, H., Liu, J. and Yan, C. (2019) Facilitating Nitrogen Accessibility to Boron-Rich Covalent Organic Frame-Works via Electrochemical Excitation for Efficient Nitrogenfixation. *Nature Communications*, **10**, Article No. 3898. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11846-x>
- [20] Kim, B., Seong, H., Song, J.T., et al. (2019) Over a 15.9 % Solar-to-CO Conversion from Dilute CO₂ Streams Catalyzed by Gold Nanoclusters Exhibiting a High CO₂ Binding Affinity. *ACS Energy Letters*, **5**, 749-757. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02511>
- [21] Guo, C., Liu, S., Chen, Z., et al. (2021) How Does Mass Transfer Influence Electrochemical Carbon Dioxide Reduction Reaction? A Case Study of Ni Molecular Catalyst Supported on Carbon. *Chemical Communications*, **57**, 1384-1387. <https://doi.org/10.1039/D0CC07466G>
- [22] Sim, H.Y.F., Chen, J.R.T., Koh, C.S.L., et al. (2020) ZIF-Induced D-Band Modification in a Bimetallic Nanocatalyst: Achieving over 44% Efficiency in the Ambient Nitrogen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **32**, 17145-17151. <https://doi.org/10.1002/anie.202006071>
- [23] Daiyan, R., Zhu, X., Tong, Z., et al. (2020) Transforming Active Sites in Nickel-Nitrogen-Carbon Catalysts for Efficient Electrochemical CO₂ Reduction to CO. *Nano Energy*, **78**, Article ID: 105213. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105213>
- [24] Wang, F.T., Wang, Y.H., Xu, J. and Huang, K.J. (2020) Nitrogen-Doped Phosphorene for Electrocatalytic Ammonia Synthesis. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 15875-15883. <https://doi.org/10.1039/D0TA03237A>
- [25] Zhang, X.Y., Li, W.J., Wu, X.F., et al. (2022) Selective Methane Electrosynthesis Enabled by a Hydrophobic Carbon Coated Copper Core-Shell Architecture. *Energy & Environmental Science*, **15**, 234-243. <https://doi.org/10.1039/D1EE01493E>
- [26] Koh, C.S.L., Lee, H.K., Fan Sim, H.Y., Han, X., Phan-Quang, G.C. and Ling, X.Y. (2020) Turning Water from a Hindrance to the Promotor of Preferential Electrochemical Nitrogen Reduction. *Chemistry of Materials*, **32**, 1674-1683. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05313>
- [27] Liu, S., Qian, T., Wang, M., et al. (2021) Proton-Filtering Covalent Organic Frameworks with Superior Nitrogen Pe-

- netration Flux Promote Ambient Ammonia Synthesis. *Nature Catalysis*, **4**, 322-331.
<https://doi.org/10.1038/s41929-021-00599-w>
- [28] Tang, C., Wang, H.-F. and Zhang, Q. (2018) Multiscale Principles to Boost Reactivity in Gas-Involving Energy Electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, **51**, 881-889. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00616>
- [29] Wu, Q., Xie, R.-K., Mao, M.-J., et al. (2020) Integration of Strong Electron Transporter Tetrathiafulvalene into Metalloporphyrin-Based Covalent Organic Framework for Highly Efficient Electroreduction of CO₂. *ACS Energy Letters*, **5**, 1005-1012. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02756>
- [30] Fang, Z., Wu, P., Qian, Y. and Yu, G. (2021) Gel-Derived Amorphous Bismuth-Nickel Alloy Promotes Electrocatalytic Nitrogen Fixation via Optimizing Nitrogen Adsorption and Activation. *Angewandte Chemie International Edition*, **133**, 4321-4327. <https://doi.org/10.1002/ange.202014302>
- [31] Du, J., Lang, Z.-L., Ma, Y.-Y., et al. (2020) Polyoxometalate-Based Electron Transfer Modulation for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Chemical Science*, **11**, 3007-3015. <https://doi.org/10.1039/C9SC05392A>
- [32] Sun, M.L., Wang, Y.R., He, W.W., et al. (2021) Efficient Electrontransfer from Electron-Sponge Polyoxometalate to Single-Metal Site Metal-Organic Frameworks for Highly Selective Electroreduction of Carbon Dioxide. *Small*, **17**, Article ID: 2100762. <https://doi.org/10.1002/smll.202100762>