[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202101028

www.whxb.pku.edu.cn

Recent Advances in Integrated Electrode for Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction

Yuke Song, Wenfu Xie^{*}, Mingfei Shao^{*}

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: The electrocatalytic carbon dioxide reduction reaction (E-CO₂RR) has attracted attention in recent years for its ability to effectively alleviate the environmental problems caused by the rapid increase of CO₂ in the atmosphere and transform CO₂ into high value-added fuels or chemicals (e.g., CO, HCOOH, CH₄, CH₃OH, C₂H₄, C₂H₅OH, etc.) under mild conditions. In addition, clean energy sources, such as solar and wind energy, can provide electrical energy for the electrochemical CO₂ conversion technology used in large-scale industrial applications. One limitation of the E-CO₂RR is that CO₂ is a thermodynamically stable linear molecule with a slow kinetic reaction rate. In addition, the E-CO₂RR involves complex processes, such as gas diffusion and multi-electron transfer, making its selectivity problematic. Therefore, constructing highly efficient and stable catalytic electrodes has become a core research topic in the field of E-CO₂RR. Unfortunately, the traditional method of coating electrodes with binders (e.g., Nafion, polyvinylidene fluoride, and polytetrafluoroethylene) usually results in a low utilization ratio of active sites due to the easy aggregation of the catalysts themselves. This could result in the severe embedding of active sites and limited mass transfer. Moreover, the dissolution of the catalyst layer during the electrocatalytic process also reduces the activity and stability of the electrodes, making it difficult to reuse. Therefore, it is necessary to regulate the electrode reaction interface to improve the utilization ratio of active sites. The integrated electrodes, where the catalyst is grown directly on the current collector, can avoid the use of binders to facilitate the exposure of active sites and transfer of electrons. The integrated structure can also enhance the bonding strength between the active material and current collector and improve the cycling stability of the electrodes. Meanwhile, the micro-environment (e.g., pH, concentration of CO₂, and intermediates) at the three-phase interface can be effectively controlled on the integrated electrodes, which can enhance the performance of the E-CO₂RR. In recent years, encouraging progress has been achieved in the study of the E-CO₂RR. However, current reviews of the E-CO₂RR mainly focus on the regulation of the intrinsic activity of catalysts; discussions and reviews from the perspective of the electrodes are rarely reported. This article reviews the latest research of the integrated electrodes for the E-CO₂RR with a focus on the application of different types of integrated electrodes (e.g., metal, alloy, metal oxide, metal sulfide/phosphide, and metal single atom). It also analyzes the effects of morphology, surface, and interface regulation on the electrocatalytic performance of the E-CO₂RR. Finally, it highlights the challenges that still exist in this field and discusses the future development of the integrated electrodes.

Key Words: Integrated electrode; Electrocatalysis; Carbon dioxide reduction reaction; Structural design; Interface regulation

Received: January 15, 2021; Revised: February 15, 2021; Accepted: February 22, 2021; Published online: March 1, 2021.

^{*}Corresponding authors. Emails: wenfu2010qd@126.com (W.X.); shaomf@mail.buct.edu.cn (M.S.).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21922501, 22090031, 21871021), the Beijing Natural Science Foundation (2192040), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (XK1802-6, XK1803-05).

国家自然科学基金(21922501, 22090031, 21871021), 北京市自然科学基金(2192040)和中央高校基本科研业务费专项资金(XK1802-6, XK1803-05)资助项目

一体化电极电催化二氧化碳还原研究进展

宋雨珂, 谢文富*, 邵明飞*

北京化工大学化学学院, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

摘要: 电催化二氧化碳还原反应(E-CO₂RR)可在温和条件下将CO₂转化成高附加值燃料或化学品, 近年来受到广泛关注, 其在实际反应中涉及到气体扩散和多电子转移等复杂过程, 构筑高效、稳定的催化电极是其发展的核心之一。然而, 传统涂敷电极制备时, 需要将催化剂与粘结剂混合涂覆于集流体表面, 此过程会造成活性位点包埋和传质过程受限, 致使催化剂活性位利用率下降, 同时在反应过程中电极表面容易粉化, 造成稳定性下降, 难以重复利用。因此, 如何调控电极反应界面, 提升催化剂活性位的利用率仍面临挑战。将催化剂原位生长于集流体上得到的一体化电极可直接应用于电催化反应, 不仅有利于提升活性位利用率以及电荷传输能力, 还能有效调控三相界面处的微观反应环境(如pH、反应物及反应中间体的浓度等), 从而实现电催化性能强化。本文综述了一体化电极用于E-CO₂RR的最新进展, 分析了结构和表界面调控对E-CO₂RR性能的影响规律, 并对该领域仍然存在的挑战和未来一体化E-CO₂RR电极的发展进行了评述与展望。

关键词: 一体化电极; 电催化; 二氧化碳还原反应; 结构化设计; 表界面调控

中图分类号: O646

1 引言

工业革命以来, 化石燃料(煤、石油、天然气等)的过度使用造成大气中的CO₂含量逐年上升, 已严重超过自然界的碳循环限度, 引起了一系列环境问题, 如气温升高和气候剧变¹⁻⁴。CO₂转化技术, 不仅可以有效缓解CO₂剧增所带来的环境问题, 还可以制备高附加值的燃料或化学品^{5,6}。迄今为止, CO₂转化技术可划分为四类: 生物化学法、热化学法、光化学法和电化学法⁷⁻¹²。其中, 电化学CO₂转化技术凭借反应条件相对温和、转化效率高和反应步骤可控的优点引起了研究者的广泛关注。此外, 太阳能、风能等清洁能源可以为电化学CO₂转化技术提供电能, 为其大规模的工业应用提供了广阔的前景^{11,13,14}。

电化学CO₂还原反应(E-CO₂RR)是一个包含多质子和电子转移的复杂过程(图1a)¹⁵, 如何实现对于特定产物的可控催化成为当前E-CO₂RR的研究重点。为了加快E-CO₂RR的速率, 同时使得反应选择性地生成目标产物, 研究者们开发了众多高活性、高选择性的E-CO₂RR催化剂。通过精细调控

催化剂的电子结构, 如构筑缺陷¹⁶⁻¹⁸、空位¹⁹⁻²¹、合金^{22,23}、特定晶界²⁴⁻²⁷和晶面²⁸⁻³⁰, 可以实现对中间产物吸脱附过程的有效控制, 进而促进催化活性和选择性。然而, 通过改变电子结构调控催化剂本征活性时, 不同中间产物(如*CO、*COH、*CHOH和*CHO等)在催化剂表面的吸附行为存在线性关联, 加强其中一种中间产物的吸附, 必然伴随着其他中间产物的吸附增强, 难以实现E-CO₂RR整体性能增强(图1b)^{31,32}。除了电子结构调控, 表界面微环境调控也可以显著影响催化剂的E-CO₂RR性能。例如, 催化剂的微纳结构精细控制可以改变其表面的CO₂浓度、催化剂-电解液界面的pH以及反应物和产物传质过程等, 进而有望改善E-CO₂RR催化活性、选择性和稳定性等。此外, 该类特性往往不受线性关联的制约, 在E-CO₂RR领域具有重要的研究价值³³。

然而, 在传统涂敷催化电极制备过程中, 需要将催化剂与粘结剂(如Nafion、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯等)混合均匀后涂覆在集流体上组成功能电极。粘结剂的使用不仅会造成催化剂团聚, 还会

谢文富, 2020年毕业于北京化工大学化学专业, 获得博士学位。2020年至今在北京化工大学从事博士后研究。主要研究方向为结构化涉气反应电极设计合成及储能器件。

邵明飞, 2014年于北京化工大学获得博士学位, 期间于2013年获国家公派在牛津大学化学系博士联合培养。现任北京化工大学教授, 博士生导师。主要致力于多维度能源材料设计与合成方法学、新型绿色光电催化化学、结构化电极组装与先进储能器件等研究。

图 1 (a) E-CO₂RR 不同产物的反应路径¹⁵; (b) 催化剂表面*CO 与*COH、*CHOH 和*CHO 吸附能的函数关系的计算结果³¹

Fig. 1 (a) E-CO₂RR pathways to different products¹⁵; (b) calculation results of the functional relationship between *CO and *COH, *CHOH and *CHO adsorption energies on catalyst surface³¹.

Adapted from American Chemical Society and Nature Publishing Group, respectively.

阻碍电解液与活性位点的接触,降低活性位利用率和反应效率(图2a);此外,苛刻的电解液环境或持续运行会致使粘结剂分解和催化剂脱落,导致电极稳定性变差,严重制约其实际应用³⁴⁻³⁶。因此,如何提高电极的活性位利用率和稳定性对于高效催化E-CO₂RR至关重要。将催化剂原位有序化(如纳米薄膜、纳米线、纳米柱、纳米片、多级结构阵列等)组装于集流体上得到的一体化电极可避免粘结剂的使用,在E-CO₂RR中表现出诸多优势(以纳米柱为例,图2b):(1)一体化电极可以有效调控三相界面处的微观反应环境(如pH、反应物及反应中间体的浓度等),有望打破线性关联约束、实现多种中间产物的最优吸附³⁷; (2)催化剂原位生长在集流体上可以加速电子在活性位和集流体之间转移; (3)独立分散的结构单元可以提供更大的电化学比表面积,暴露更多的活性位点,确保电解液与活性位点的充分接触; (4)结构单元之间的空间也为电解液的传输提供了有效途径; (5)一体化结构可以增强活性材料与集流体之间的结合强度,提高电极循环稳定性^{36,38,39}。因此,设计一体化电极对E-CO₂RR的发展具有重要研究意义。

近年来,研究者们在不同基底(泡沫镍、泡沫铜、导电玻璃、镍片、钛片、碳布、碳纸、碳纤维等)上通过水/溶剂热法^{40,41}、电沉积法^{42,43}、气相沉积法^{44,45}和模板法^{46,47}等方法实现了催化剂的有序生长^{34,35}(图3),并将其直接用于E-CO₂RR的工作电极。水/溶剂热法是制备金属氧化物和氢氧化物/氢氧化物等无机催化材料的有效方法。在水/溶剂

热反应中,基底上的表面缺陷和羟基是活性物质成核和生长的中心,从而使得纳米结构在基底上均匀沉积^{34,36}。Guan等⁴⁸采用水热法在泡沫Cu上生长了Bi掺杂的SnO纳米片(Bi-SnO/Cu foam),并将其直接作为E-CO₂RR合成甲酸(HCOOH)的电极。在-1.7 V vs. Ag/AgCl下,其HCOOH的法拉第效率(Faradaic efficiency, FE)为93%,电流密度为-12 mA·cm⁻²,能够稳定运行至少30 h。实验结果表明Bi的掺杂能够稳定电催化剂表面二价锡(Sn²⁺)的存在,使其在电化学还原过程中不易被还原为金属Sn(Sn⁰)。此外,结合理论计算发现,Bi的掺杂和电子从催化剂转移到Cu泡沫基底可以增强*OCHO中间体的吸附,从而有利于HCOOH的生成。电沉积法是另一种制备一体化电极的常用方法。电沉积过程一般在选定导电基底作为工作电极的三电极电化学池中进行,催化材料在外加电场下可以均匀快速地沉积。Jiao等⁴⁹通过电沉积法合成了具有高活性的Zn枝晶催化电极,其CO转化电流密度为4-14 mA·cm⁻²,FE为80%,远高于体块的Zn催化剂(0.3-2.8 mA·cm⁻², 20%)。这表明一体化电极的设计可以显著提升E-CO₂RR性能。气相沉积法已被广泛应用于合成一体化电极。其又可分为物理气相沉积法和化学气相沉积法,二者的区别在于是否发生化学反应。Kim等⁵⁰采用微波辅助化学气相沉积技术制备了含N的金刚石薄膜电极,通过改变生长条件控制sp²-C(石墨)和sp³-C(金刚石)的比例,实现对E-CO₂RR活性和选择性的调控。

图2 (a)传统涂敷电极和(b)一体化电极示意图

Fig. 2 Schematic illustration of (a) traditional coating electrode and (b) integrated electrode.

图3 一体化电极的不同构筑方法⁴⁰⁻⁴⁷Fig. 3 Different construction methods of integrated electrode⁴⁰⁻⁴⁷.

Adapted from Elsevier^{40,43,45,47}, Wiley^{41,46}, Royal Society of Chemistry⁴² and American Chemical Society⁴⁴ publications.

随着E-CO₂RR相关的基础研究和应用研究不断展开,如何从催化剂设计拓展到电极构筑,以及简化电极构筑方法受到研究者的广泛关注。但是,目前关于E-CO₂RR的综述多集中在催化剂本征活性调控方面,从电极角度出发的探讨和综述鲜有报道。基于此,本文针对近年来E-CO₂RR领域中一体化电极(包括一体化金属基、一体化金属化合物基和一体化金属单原子基E-CO₂RR电极)的应用进行了综述。详细介绍了不同一体化电极的设计思路,以及结构和表界面调控对E-CO₂RR性能影响规律,重点探讨了一体化电极对E-CO₂RR的构效关系以及性能提升机制等。最后,在现有研究成果的基础上,对一体化电极在E-CO₂RR领域的挑战和前景进行了展望。

2 一体化金属基E-CO₂RR电极

金属是研究最早的E-CO₂RR电催化剂之一。1980s到1990s之间, Hori等⁵¹⁻⁵³报道了一系列具有

开创性的工作,将金属直接用作电极在KHCO₃水系电解质中催化E-CO₂RR得到一氧化碳(CO)、甲烷(CH₄)、甲酸盐(HCOO⁻)和其他碳氢化合物。根据还原产物的不同,将这些金属分为四类(图4a):第一类是Au、Ag、Zn、Pd和Ga等。它们能够结合CO₂⁻中间体,催化CO₂的C-O键断裂,而且CO作为主要的还原产物,很容易从电极表面脱附。第二类是Sn、Pb、Bi和In等。它们很难吸附CO₂⁻中间体,解吸的CO₂⁻趋向于在碳原子上质子化,最终还原产物主要为HCOOH或HCOO⁻。第三类是Pt、Ti、Ni和Fe等。它们具有较低的析氢反应(HER)过电位和较强的CO吸附能,从而使H₂成为主要产物。第四类是Cu。在目前报道的众多金属中,Cu是唯一可以E-CO₂RR生成C₁-C₃产物的金属。吸附在Cu表面的*CO倾向于在高过电位下质子化生成*COH或*CHO中间体,进一步还原生成碳氢化合物或者醇类物质^{7,54-56}。

Pd在极低过电位下可催化E-CO₂RR生成HCOO⁻。Zou等⁵⁷采用脉冲电沉积的方法将介孔Pd(平均孔径为~10 nm,壁厚~4 nm)沉积在高度有序的TiO₂纳米管阵列上,得到了一种新颖的多级结构电极(mPd/TNTAs)。-0.1 V vs. RHE下, mPd/TNTAs催化E-CO₂RR至HCOO⁻的FE为~88% ± 2%,比不含介孔的Pd/TNTAs高2.4倍(35% ± 7%),这得益于mPd/TNTAs中泡沫状Pd的介孔结构促进了活性位暴露和电解液传输。此外,作者通过调控纳米管阵列的结构,实现了对纳米管内外表面CO₂浓度的调节,即一体化电极可以有效调控三相界面处的微观反应环境(反应物及反应中间体的浓度),实现多种中间产物的最优吸附,进而强化了mPd/TNTAs的E-CO₂RR至HCOO⁻电催化活性,该工作所提出的“结构影响传质”思想对于结构化电催化剂的设计具有重要借鉴意义。在众多金属催化剂中,Zn由于具有储量丰富、价格低廉等优点,受到广泛研

图4 (a) E-CO₂RR 金属分类; (b) CO₂ 饱和的 0.1 mol·L⁻¹ KHCO₃ 中 -1.6 V vs. RHE 时不同还原时间下 ZnO-1 的 SEM 图像; (c) 三个 ZnO 样品电化学重构过程的示意图; (d) 0.1 mol·L⁻¹ KHCO₃ 中 Zn-1, Zn-2 和 Zn-3 对 CO 的 FE; (e) 1.0 mol·L⁻¹ KOH, 液流电池中 CO 的 FE 和阴极电压与电流密度之间的函数关系图; (f) 基于 OD-ZnO 的气体扩散电极和液流电池的示意图⁴⁰

Fig. 4 (a) E-CO₂RR metal classification; (b) SEM images of ZnO-1 sample reduced for different time at -1.6 V vs. RHE in CO₂-saturated 0.1 mol·L⁻¹ KHCO₃; (c) schematic illustration of the electrochemical reconstruction process for three ZnO samples; (d) CO FE of Zn-1, Zn-2 and Zn-3 in 0.1 mol·L⁻¹ KHCO₃; (e) FE for CO and cathode potential as a function of current density using 1.0 mol·L⁻¹ KOH in flow cell; (f) illustration of the flow cell and the OD-ZnO based gas diffusion electrode⁴⁰.

Adapted from Elsevier.

究。Luo等⁴⁰通过ZnO的重构衍生制备了不同形貌的Zn电极(图4b-f)。原位和非原位表征手段表明,和Zn纳米颗粒构成的传统涂敷电极相比,一体化Zn电极表现出显著提高的比表面积和电化学活性比表面积。从而在催化E-CO₂RR时,表现出优异的选择性和稳定性,其产CO的法拉第效率超过了90%,稳定性超过18 h。将其应用于液流电池中,Zn电极的FE为91.6%,在-0.62 V vs. RHE (可逆氢电极, reversible hydrogen electrode)下电流密度可高达200 mA·cm⁻²。Bi具有无毒且成本较低的优点,

同时在电催化过程中可以很好地抑制HER的发生,被认为是一种很有前途的E-CO₂RR电极材料^{42,58-61}。Lee等⁶²采用脉冲电沉积法在Cu基底上原位生长Bi纳米薄片。与传统的直流电沉积得到的Bi膜相比,Bi纳米薄片具有大量的边和角活性位点。数值模拟表明,纳米结构的边或角位点形成了很强的局部电场,增强了其在水溶液中E-CO₂RR活性。Bi纳米薄片在低电位-0.4 V vs. RHE下表现出较高的HCOO⁻选择性(FE = 79.5%), -0.6 V vs. RHE时其FE接近100%,表明形貌调控是提高

E-CO₂RR催化效率的有效途径。此外,一体化结构扩大了三相反应界面并提高了电极表面CO₂浓度,实现催化性能的强化。Sun等⁶³首先在Cu箔表面生长Cu(OH)₂纳米线,之后进行热解、电化学还原得到了高密度Cu纳米线(Cu NW)阵列电极。经过聚四氟乙烯(PTFE)表面改性后,Cu NW阵列电极具有“亲气疏水”的表面特性(CO₂气泡接触角为48.4°,电解液接触角为136.6°),C₁产物CO和HCOOH的FE增大(分别约为25%和26%),所有液态产物的FE可达67%。此外,PTFE表面改性后大大抑制了HER的发生(FE < 20%),是无PTFE修饰Cu纳米线的一半。

迄今为止,大部分关于E-CO₂RR的研究都是在CO₂饱和的水溶液中进行(图5a)。但是,室温条件下,CO₂在水中的溶解度较低(34 mmol·L⁻¹),通过水溶液扩散到电极表面的CO₂有限,使得电流密度仅为几十mA·cm⁻²,远低于工业应用所需要的基准(> 300 mA·cm⁻²)⁶⁴。通过采用有机电解液、改变电解液压力和温度可以提高CO₂的溶解度和催化效率,但上述策略无疑会增加催化成本和工艺复杂性,不利于工业化发展³¹。现阶段,H型电解池被广泛应用于E-CO₂RR机理的研究,但其电流密度受到水溶液中CO₂溶解度较低和扩散速度较慢的限制,很难满足工业应用的需求^{65,66}。近期研究表明,通过构建带有气体扩散电极(gas diffusion

electrode, GDE)的液流电池可以显著促进CO₂的扩散传输(图5b),其扩散路径仅约为50 nm,远低于普通H型电解池中的扩散路径(50 μm)⁶⁷。气体扩散电极由一侧负载催化剂的气体扩散层组成,在催化过程中,CO₂通过气体扩散层直接扩散到催化剂表面,E-CO₂RR发生在气-液-固三相界面处。液流电池反应槽中阴极的电解液不断循环,可以加速反应物扩散吸附到催化剂表面和产物从催化剂表面扩散脱除⁶⁸。此外,利用液流电池反应槽可以在碱性、高pH的电解质中进行E-CO₂RR,这也进一步抑制了竞争反应HER的发生⁶⁷。一体化电极在构筑气体扩散电极方面具有明显优势,Sargent等⁶⁹采用电化学抛光的Cu片作为阴极催化剂在H型电解池中测试了其E-CO₂RR性能,产CH₄的FE和电流密度仅为49%和9 mA·cm⁻²(图5c-e)。而在液流电池中,将流动池中局部pH值与H型电解池相匹配后,Cu催化剂催化产CH₄的FE可维持在48%±4%,但其电流密度提高至120±10 mA·cm⁻²,远大于H型电解池中的电流密度,阴极能量效率可达23%。此外,优化后的液流电池系统在250 mA·cm⁻²的电流密度下稳定运行14 h,同时维持CH₄的FE在40%以上。

由于E-CO₂RR反应路径和产物繁多,用单一金属电极调节E-CO₂RR的选择性并抑制副反应HER的发生仍然是一个挑战。将两种金属合金化

图5 E-CO₂RR溶液的动力学(a) CO₂在水溶液中的扩散与溶解; (b) CO₂在流动池活性层上直接溶解³¹; (c) H型电解池和液流电池及其阴极半电池的结构示意图; (d)液流电池中不同KHCO₃下Cu对CH₄的FE; (e) Cu在液流电池1.5 mol·L⁻¹ KHCO₃, 250 mA·cm⁻²下运行14 h⁶⁹

Fig. 5 Solution dynamics in E-CO₂RR (a) CO₂ dissolution and diffusion in an aqueous system; (b) direct dissolution of CO₂ at a thin active layer in a flow cell³¹; (c) schematic of the H-cell and flow cell configuration and their cathodic half-cell configurations; (d) CH₄ FE on Cu with different KHCO₃ concentrations in flow cells; (e) 14 h study of Cu by applying 250 mA·cm⁻² with a 1.5 mol·L⁻¹ KHCO₃ electrolyte in a flow cell⁶⁹.

Adapted from Nature Publishing Group³¹ and American Chemical Society⁶⁹, respectively.

是提升E-CO₂RR性能的有效途径之一。通过精细调控合金表面的组成和电子结构,能够改变反应中间体在电极表面的吸附情况^{22,65,70,71}。An等⁷²通过在温和条件下对Au₂₀Cu₈₀合金进行可控的氧化腐蚀,合成了导电性和柔韧性良好的表面富Au的一体化纳米多孔Au₃Cu电极。在低电势(-0.7 V vs. RHE)下,CO的FE高达98.12%,是自制的纳米多孔Au电极的1.47倍。Cu的掺杂不仅提高了Au对CO产物的选择性,还可以降低贵金属Au的用量。理论计算表明,纳米多孔Au₃Cu电极对*COOH中间体的吸附能最低,CO解吸所需能量降低。Cu的引入使得Au原子表面带有更多的负电荷,*CO在距离较远的纳米多孔Au₃Cu表面形成稳定的双齿结构,使得CO更容易从表面解吸,并且避免了CO毒化。实现高电流密度和提高目标产物选择性是推动E-CO₂RR工业化应用的重要目标。Sargent等⁷³采用共溅射法合成了一系列不同Ag-Cu比例的Ag/Cu合金作为GDE,电解液为1 mol·L⁻¹ KOH的液流电池中,Ag_{0.14}/Cu_{0.86}在-0.67 V vs. RHE时电流密度可达250 mA·cm⁻²,C₂H₅OH的FE为41%,阴极能量效率为25%。作为对照,Cu对C₂H₅OH的FE仅为29%。先前的报道表明Cu表面更容易生成C₂H₄而不是C₂H₅OH,通过引入第二种元素Ag,其与碳的结合能力不如Cu,可以降低C₂H₄中间体在催化剂表面形成的可能性,同时Ag/Cu合金表面更有利于C₂H₅OH中间体的形成,从而提高C₂H₅OH的选择性。

3 一体化金属化合物基E-CO₂RR电极

与金属相比,金属氧化物中金属元素价态易调、富含丰富的界面和缺陷等特征能够提高E-CO₂RR电极的本征活性。甚至适当的形貌和氧化程度可能使之前不具备CO₂还原催化活性的材料变成一种高活性的E-CO₂RR电极⁷⁴⁻⁷⁷。Qiu等⁷⁸设计合成了泡沫碳支撑的富含氧空位的SnO_x纳米片电极(V_O-SnO_x/CF-40),在-1.0 V vs. RHE时,其HCOO⁻的电流密度为-30 mA·cm⁻²,FE为86%(图6a-d)。-1.2 V vs. RHE时,HCOO⁻的电流密度可达-40 mA·cm⁻²,其产率高达432.8 μmol·h⁻¹·cm⁻²。由于SnO_x纳米片的氧空位和三维的大孔泡沫碳基底的存在,使得其具有更高暴露的活性位点、更快的电子转移/传质以及CO₂吸附/活化三者之间的协同效应,从而促进了E-CO₂RR。Tricoli等⁷⁹使用热气溶胶合成策略在碳纤维纸上直接自组装得到了3D Bi₂O₃电极(f-Bi₂O₃),具有优异的E-CO₂RR性能,其起始过电位低至-0.6 V vs. RHE,HCOO⁻的FE为87%,HCOO⁻产率为162 μmol·h⁻¹。相比于通过滴

涂法得到的Bi₂O₃传统涂敷电极(-15.5 mA·mg⁻¹),HCOO⁻的部分电流密度为-20.9 mA·cm⁻² (-52.2 mA·mg⁻¹),提高了3倍左右。结果表明,该方法倾向于产生暴露β相的粗糙Bi₂O₃/Bi电极,其边缘活性位点的暴露和催化剂独特的多级结构是获得高E-CO₂RR活性的关键因素。此外,原位生长在集流体上可以加速电子在活性位和集流体之间转移,有利于电流密度的提升。Luo等⁸⁰在导电碳纸上有顺序化组装得到了具有中孔和丰富缺陷的超薄Bi/Bi₂O₃纳米阵列,在-0.87 V vs. RHE下,HCOO⁻的电流密度和FE分别为32.4 mA·mg⁻¹·cm⁻²和90.3%。多级的介孔结构加速了电子转移,增加了CO₂的吸附,缩短了CO₂和电解质离子的扩散途径。此外,Bi/Bi₂O₃金属/氧化物结的组成和结构使得局域的电子态有所不同,从而协同促进了CO₂的活化和质子化以及还原中间体的稳定。近年来,E-CO₂RR产CH₄仅在较低的电流密度(< 50 mA·cm⁻²)下才能实现一定的FE(> 50%),远未达到工业化应用的标准⁸¹。采用GDE和液流电池反应槽可以克服CO₂在水中溶解度较小和扩散速率较慢的限制,实现电流密度提高至100 mA·cm⁻²以上的稳定运行。但是,在液流电池系统中高电流密度会使得局部pH值升高,降低水还原的驱动力,并降低催化剂表面对*H的吸附,不利于*CO的质子化,从而抑制了CH₄的生成⁸²⁻⁸⁶。Sargent等⁸⁷在Cu表面合成了具有稳定配体的CoO纳米簇,在液流电池中,实现了225 mA·cm⁻²的电流密度和60%的CH₄选择性,并且能够稳定运行18 h。DFT结果表明,纯Cu表面*CO的质子化能为0.43 eV,当局部*H不足时,Cu更倾向于通过二聚生成C₂₊产物。CoO纳米簇的引入提高了局部*H的可利用性,使得Cu表面*CO的质子化更容易发生,提升了CH₄的选择性。

过渡金属硫化物电极已经在HER^{88,89}、有机小分子氧化^{90,91}、光催化⁹²和超级电容器⁹³等领域展示了广泛的应用前景,近年来在E-CO₂RR中的应用研究与日俱增⁹⁴⁻⁹⁸。Luo等⁹⁹设计合成了一种泡沫Ni支撑的CuS纳米片阵列(CuS @NF)电极,其中CuS纳米片的厚度为20-25 nm(图6e-h)。-1.1 V vs. RHE时,CuS @NF电极对CH₄的FE为73% ± 5%,稳定运行时间可达60 h。除了CuS优异的E-CO₂RR本征活性,开放的一体化纳米片阵列结构赋予了电极高效的传质过程和较大的电化学活性面积(C_{dl} = 39.82 mF·cm⁻²)。此外,直接生长在泡沫镍骨架上的CuS纳米片具有良好的机械附着力和较高的结构稳定性。He等⁴⁶提出了一种由直接生长在碳布上的2D CoS₂纳米片阵列和3D CoS₂纳米笼组

图6 (a)碳泡沫上富含氧空位的 SnO_x 纳米片合成示意图; (b) $\text{V}_0\text{-SnO}_x/\text{CF-40}$ 的 SEM 图像; 不同电极对 HCOO^- 的 (c) FE 和(d)电流密度⁷⁸; (e) CuS@NF 的合成示意图; CuS@NF 的(f)低倍和(g)高倍 SEM 图像; (h)不同电压下 CuS@NF 产 CH_4 、 CO 、 H_2 和 HCOOH 的 FE⁹⁹

Fig. 6 (a) Schematic illustration of the fabrication process of the oxygen vacancy-enriched SnO_x nanosheets grown on carbon foam; (b) SEM images of $\text{V}_0\text{-SnO}_x/\text{CF-40}$; (c) FE of formate and (d) partial current density of HCOO^- for various electrodes⁷⁸; (e) illustration of the fabrication process of the CuS@NF sample; (f) and (g) low and high-magnification SEM images of the CuS@NF ; (h) FE for CH_4 , CO , H_2 and HCOOH at various applied potentials⁹⁹.

Adapted from Royal Society of Chemistry^{78,99}.

成的多级 CoS_2 纳米笼电极。研究表明 3D CoS_2 纳米笼/2D CoS_2 纳米片阵列的多级结构不仅可以避免 CoS_2 纳米笼的不规则叠加, 从而使活性位点充分暴露, 还加速了电子在活性位和集流体之间转移。-0.6 V vs. RHE 时, 3D CoS_2 纳米笼/2D CoS_2 纳米片阵列产 CO 的最大 FE 为 85.7%, 电流密度为 -2.8

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是粉体 CoS_2 纳米笼催化剂的 3 倍。此外, 一体化电极纳米片阵列之间的空间也为电解液的传输提供了有效途径, 确保了电解液与活性位点的充分接触。理论计算表明, CoS_2 的 S 平面对 CO_2RR 表现出较高的活性, 而对 HER 活性较低; 而 S 边缘对 HER 活性高, 对 CO_2RR 不利。因此, 这种

S边缘较少的多级CoS₂纳米笼电极大大抑制了HER, 从而显著促进了E-CO₂RR的发生。

除过渡金属硫化物外, Sun等¹⁰⁰在Ti网上合成了FeP纳米阵列(FeP NA/TM), 直接作为高效的一体化催化电极用于E-CO₂RR。FeP NA/TM在-0.2 V vs. RHE时对CH₃OH的FE为80.2%, CH₃OH和C₂H₅OH的总FE可达94.3%。在36 h的连续电催化过程中, 也表现出非常高的稳定性。理论计算结果表明相邻两个Fe原子的协同作用有利于CO₂转化为CH₃OH的吸附和还原过程。但是, 由于过渡金属磷化物在水溶液中更倾向于发生HER, 因此在E-CO₂RR领域报道较少¹⁰¹。

4 一体化金属单原子基E-CO₂RR电极

碳材料具有材料来源丰富、结构易调、表面积大、稳定性高和环境友好等明显的优势, 其多孔结构也有利于CO₂的吸附和电解液的快速渗透⁴。碳

材料负载的单原子催化剂(SACs)由于具有最大的理论原子利用效率、可调的金属配位结构、独特的载体效应等, 在许多电化学反应中表现出优异的催化性能和选择性¹⁰²⁻¹⁰⁷。He等¹⁰⁸采用静电纺丝法设计合成了一种Ni单原子/多孔碳纤维膜电极(NiSA/PCFM), 广泛分布在碳纳米纤维中的Ni单原子位点对CO₂的活化起着决定性作用, 多孔、互相连接的碳纳米纤维为CO₂扩散和电子传输提供了重要通道(图7a-b)。相比于喷涂粉体法得到的P-NiSA/PCFM传统涂敷电极(FE_{CO} = 87%), NiSA/PCFM一体化和多孔结构极大促进了Ni单原子的暴露和利用, 从而确保电解液与活性位点的充分接触, 表现出优异的催化活性(FE_{CO} = 96%)。此外, 一体化结构增强了活性材料与集流体之间的结合强度, 提高电极循环稳定性。NiSA/PCFM一体化电极作为GDE应用在液流电池中时, -1.0 V vs. RHE下, 其CO的电流密度高达-308.4 mA·cm⁻², FE

图7 (a) NiSA/PCFM的合成策略; (b)不同电解池中不同电压下NiSA/PCFM对CO的FE¹⁰⁸; (c) NiSn-APC示意图;

NiSn-APC的(d) SEM和(e) HAADF-STEM图像; (f)活性位利用率对比图和(g) E-CO₂RR产HCOO⁻自由能图¹¹⁰

Fig. 7 (a) Synthesis strategy of NiSA/PCFM; (b) CO FE of NiSA/PCFM at various cathode potentials in different cells¹⁰⁸;

(c) scheme illustration for the integrated NiSn-APC electrode; (d) SEM images and (e) HAADF-STEM image of

NiSn-APC; (f) a comparative study on utilization degree of NiSn-APC and various materials; (g) free energy diagrams in E-CO₂RR to HCOO⁻ on NiSn-APC and references¹¹⁰.

Adapted from Nature Publishing Group and Wiley, respectively.

为88%，能够稳定运行120 h。Wu等¹⁰⁹利用氮掺杂的碳和大块状金属Ni固体之间的扩散合成了多级、一体化和原子化的催化电极(H-CPs)。-1.0 V vs. RHE时，H-CPs催化E-CO₂RR生成CO的FE高达97%，电流密度为-48.66 mA·cm⁻²，稳定性超过40 h。在-0.7–-1.2 V vs. RHE的电势区间内，FE可维持在90%以上。此外，N-CNTs的垂直排列结构不仅具有优良的导电性，而且其表面的超亲水性和超疏气性，也为离子扩散提供了较大的接触面积。特别是在高反应速率下，超亲水结构有利于通过电解液润湿催化剂表面进行传质，而超疏气表面可以促进气体产物的脱附。

虽然SACs在E-CO₂RR领域受到广泛关注，但单一SACs活性位点很难满足具有多电子/多中间产物E-CO₂RR的最优催化³³。因此，如何通过对催化剂结构进行精细调控来提高催化效率及活性位利用率是亟需解决的关键科学问题。我们¹¹⁰提出了一种负载NiSn原子对催化剂的二维碳基阵列一体化电极(NiSn-APC)，在E-CO₂RR产HCOO⁻时表现出协同效应，实现了本征活性以及活性位利用率的显著提升(图7c–g)。电化学结果表明，所制备的NiSn-APC对E-CO₂RR产HCOO⁻具有优异的催化性能，其HCOO⁻的产率和转换频率分别达到了36.7 mol·h⁻¹·g⁻¹和4752 h⁻¹，在目前报道的Sn基催化剂中处于优势地位。相比于滴涂粉体法得到的NiSn-APC传统涂敷电极(FE_{HCOO⁻} = 62.4%，电流密度为-28.5 mA·cm⁻²)，NiSn-APC一体化电极的FE和电流密度大幅提升，分别为86.1%和-43.7 mA·cm⁻²。一体化电极的结构优势加速了电子在活性位和集流体之间的转移，也为电解液的传输提供了有效途径，进而提升了目标产物的选择性和电流密度。此外，其Tafel斜率(120 mV·dec⁻¹)明显小于滴涂粉体法得到的NiSn-APC传统涂敷电极(164 mV·dec⁻¹)，表明一体化的纳米阵列结构具有更快的反应动力学，加速了目标产物的生成。活性位定量研究表明，得益于独特的多级纳米片阵列结构，NiSn-APC表现出了高达57.9%的活性位利用率，显著高于粉体NiSn-APC材料(32.7%)。密度泛函理论(DFT)计算表明Ni-N₄的掺杂有利于Sn-N₄位点对于HCOO⁻路径中间产物*OCHO的吸附，显著降低了E-CO₂RR产HCOO⁻的反应能垒。Ni-N₄可使邻近Sn原子上的电子离域，从而表现出更高的活性。上述工作表明，通过对多级二维碳纳米片阵列表面催化位点进行精细设计，实现了对材料本征活性的可控调控，不仅强化了电极反应过程，还保证了活性位的超高利用率。

5 总结与展望

综上所述，一体化电极在提升活性位利用率，调控面处微环境以及强化反应稳定性等方面具有重要的优势，特别是对面向实际应用的催化反应研究起到了重要推动作用。本文从E-CO₂RR基一体化电极的设计方法，最新电极种类进展(金属、合金、金属氧化物、金属硫化物/磷化物、金属单原子等)以及面向高电流密度的电极应用(气体扩散电极)等角度，对一体化E-CO₂RR催化电极进行了系统综述(图8，表1)。除此之外，一体化电极在一系列电化学反应，如氧还原反应(ORR)^{121–124}、析氧反应(OER)^{125–127}、HER^{118,119,128,129}、有机小分子氧化^{90,130,131}等中均表现出了优异的催化性能和潜在的实际应用价值。

尽管一体化电极在E-CO₂RR方面具有重要潜力，但在基础研究和应用基础研究方面仍面临着机遇与挑战。

5.1 高效一体化电极合理设计与制备

通过对催化剂的形貌和表界面结构进行精细调控，可以影响催化剂表面CO₂浓度、催化剂-电解液界面的pH、反应物和产物传质过程以及催化剂表面亲疏水性等，进而有望改善催化电极E-CO₂RR的活性、选择性和稳定性等。目前广泛使用的制备方法主要包括水/溶剂热法、电化学沉积法、气相沉积法和模板法等。上述方法在电极有序构筑、活性位利用、制备成本等方面还需进一步优化。一体化电极如要实现商业化的应用，必然要开发简便、高效、低成本的合成策略。在各种合成策

图8 不同种类的一体化电极用于 E-CO₂RR^{40,47,78,99,110}

Fig. 8 Different types of integrated electrode for E-CO₂RR^{40,47,78,99,110}.

Adapted from Elsevier^{40,47}, Royal Society of Chemistry^{78,99} and

Wiley¹¹⁰ publications.

表 1 一体化电极 E-CO₂RR 性能汇总Table 1 Summary of integrated electrode for E-CO₂RR.

Catalyst	Product	Electrolyte	Potential/(V vs. RHE)	FE/%	<i>j</i> /(mA·cm ⁻²)	Stability/h	Ref.
Zn	CO	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	-0.62	91.6	-200 (flow cell)	18	40
Hierarchical CoS ₂ nanocages	CO	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.6	85.7	-3.3	—	46
Au ₃ Cu	CO	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.7	98.12	-12.77	80	72
NiSA/PCFM	CO	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-1.0	88	-350.4 (flow cell)	120	108
Ag-deposited Ti GDE	CO	1.0 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	—	67.3	—	—	111
NSHCF900	CO	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.7	94	-109.5	36	112
Bi nanodendrite	HCOO ⁻ /HCOOH	0.5 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃	-1.8 (vs. SCE)	96.4	-15.2	10	42
mPd/TNTAs	HCOO ⁻ /HCOOH	0.5 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃	-0.1	88±2	—	4	57
Bi nanoflaks@Cu film	HCOO ⁻ /HCOOH	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.6	100	—	10	62
V ₀ -SnO ₂ /CF-40	HCOO ⁻ /HCOOH	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-1.0	86	-34.9	8	78
NiSn-APC	HCOO ⁻ /HCOOH	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.82	86.1	-43.7	23	110
CuS-NW@NF	CH ₄	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-1.1	73±5	—	60	99
Oxide-derived Cu	CH ₄	0.1 mol·L ⁻¹ CsHCO ₃	-1.2	62	-29	—	113
Plasma-Cu	C ₂ H ₄	0.1 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃	-0.9	60	—	1	114
Cu ₂ O films	C ₂ H ₄	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.99	39	-11.7	—	115
Porous copper foil	C ₂ H ₄	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-1.3	35	-57	1.4	116
FeP NA/TM	CH ₃ OH	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.2	80.2	—	36	100
CuSAs/TCNFs	CH ₃ OH	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.9	44	-90	50	117
Zn dendrites	CH ₃ OH	0.5 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.2	10.5	-26	—	118
AgCu wire	C ₂ H ₅ OH	1.0 mol·L ⁻¹ KOH	-0.68	30	-267 (flow cell)	—	22
HMMP Cu ₅ Zn ₈	C ₂ H ₅ OH	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-0.8	46.6	-3.6	11	47
Cu nanocrystals	<i>n</i> -propanol	0.1 mol·L ⁻¹ NaHCO ₃	-0.95	14	-12	6	119
Cu nanowire arrays	<i>n</i> -propanol	0.1 mol·L ⁻¹ KHCO ₃	-1.1	75	—	5	120

略中, 如何对催化电极的形貌、组成和结构进行更加精细地调控还需要进一步探索。如何在制备过程对所构筑电极的亲疏水性进行可控调控, 进而研究其与催化性能之间的构效关系仍需进一步探索; 如何在生长过程中, 加强活性材料与导电基底之间的相互作用, 以及研究其对电子传递和稳定性的影响机制还需进一步加强; 如何通过控制反应条件, 实现高负载量一体化电极的制备, 以满足实际应用需求, 还面临巨大挑战。

5.2 一体化电极界面揭示与反应强化

在实际的E-CO₂RR过程中催化电极通常会发生表面重构、形貌转变、活性位点的演变/湮灭等³³, 如何采用原位技术(原位X射线衍射(*in situ* XRD)、原位红外(*in situ* IR)、原位拉曼(*in situ* Raman)和原位X射线吸收光谱(*in situ* XAS)等)¹³², 确定催化活性位点以及对催化电极的动态演变过程和中间产物进行实时监测, 深入剖析电极表界面微观结构变化对催化性能的影响是十分必要的。此外, 电解液中的碳酸氢根离子是否参与E-CO₂RR, 阳离子

对E-CO₂RR的影响机理以及副反应HER与E-CO₂RR之间的关系尚不明确。目前, E-CO₂RR的理论计算主要依靠热力学数据, 如起始电位、中间体吸附、吉布斯自由能等。现有的实验结果表明, 电极的形貌、局部pH值以及电极-电解液界面的离子种类/浓度对中间体和产物的分布均有影响。然而, 上述影响因素在理论计算时很大程度上被忽视了。可用于研究不同电势下反应电流与活性组分的类型/覆盖度之间关系的动力学模型也需被考虑其中, 这将为一体化E-CO₂RR电极的精细设计提供更有利的指导³³。

5.3 从一体化电极到新型反应器

虽然H型电解池被广泛应用于E-CO₂RR机理的研究, 但其电流密度受到水溶液中CO₂溶解度较低和扩散速度较慢的限制。GDE辅助的液流电池能够有效地将CO₂输送到电极表面, 从而满足工业化的电流密度要求(> 300 mA·cm⁻²)。但实现稳定运行(> 1000 h), 还需要解决GDE的水淹和堵塞问题¹²³。近年来膜电极组装的电解池也越来越多的

应用于E-CO₂RR研究。与液流电池不同,膜电极组装的电解池不需要使用液体电解质,阴阳两极之间聚合物电解质膜用于离子交换。催化剂直接附着在膜的两侧或者附着在气体扩散层上置于膜的两侧¹³³⁻¹³⁶。受金属-空气电池的启发,金属-CO₂电池(如Li-CO₂^{137,138}、K-CO₂¹³⁹和Zn-CO₂电池¹⁴⁰⁻¹⁴³等)近年来也引起了研究者的关注。但现阶段其功率密度大小与理论值还存在一定的差距,电池的安全稳定性也有待进一步的提升。此外,在液流电池或膜电极组装的电解池中,电池的配置、气体扩散层、膜、电解质、压力和温度等诸多参数对电解池的整体性能都有很大的影响^{64,144,145}。目前,和催化剂电极的设计相比,这些因素没有得到充分的重视。一体化电极的不断发展将为未来E-CO₂RR技术的广泛应用提供更多的可能。

References

- Reichstein, M.; Bahn, M.; Ciais, P.; Frank, D.; Mahecha, M. D.; Seneviratne, S. I.; Zscheischler, J.; Beer, C.; Buchmann, N.; Frank, D. C.; *et al.* *Nature* **2013**, 500, 287. doi: 10.1038/nature12350
- Rogelj, J.; Luderer, G.; Pietzcker, R. C.; Kriegler, E.; Schaeffer, M.; Krey, V.; Riahi, K. *Nat. Clim. Change* **2015**, 5, 519. doi: 10.1038/nclimate2572
- Mac Dowell, N.; Fennell, P. S.; Shah, N.; Maitland, G. C. *Nat. Clim. Change* **2017**, 7, 243. doi: 10.1038/nclimate3231
- Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 3423. doi: 10.1002/adma.201504766
- Sreekanth, N.; Nazrulla, M. A.; Vineesh, T. V.; Sailaja, K.; Phani, K. L. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 16061. doi: 10.1039/C5CC06051F
- Liu, J.; Guo, C.; Vasileff, A.; Qiao, S. *Small Methods* **2017**, 1, 1600006. doi: 10.1002/smt.201600006
- Wu, J. H.; Huang, Y.; Ye, W.; Li, Y. G. *Adv. Sci.* **2017**, 4, 1700194. doi: 10.1002/advs.201700194
- Appel, A. M.; Bercaw, J. E.; Bocarsly, A. B.; Dobbek, H.; DuBois, D. L.; Dupuis, M.; Ferry, J. G.; Fujita, E.; Hille, R.; Kenis, P. J. A.; *et al.* *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6621. doi: 10.1021/cr300463y
- Kumar, B.; Llorente, M.; Froehlich, J.; Dang, T.; Sathrum, A.; Kubiak, C. P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 541. doi: 10.1146/annurev-physchem-032511-143759
- Furler, P.; Scheffe, J.; Gorb, M.; Moes, L.; Vogt, U.; Steinfeld, A. *Energy Fuels* **2012**, 26, 7051. doi: 10.1021/ef3013757
- Nielsen, D. U.; Hu, X. M.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 244. doi: 10.1038/s41929-018-0051-3
- Wang, W.; Wang, S.; Ma, X.; Gong, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703. doi: 10.1039/C1CS15008A
- Li, F.; Zhao, S. F.; Chen, L.; Khan, A.; MacFarlane, D. R.; Zhang, J. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 216. doi: 10.1039/C5EE02879E
- Hong, X.; Chan, K.; Tsai, C.; Nørskov, J. K. *ACS Catal.* **2016**, 6, 4428. doi: 10.1021/acscatal.6b00619
- Jin, H.; Guo, C.; Liu, X.; Liu, J.; Vasileff, A.; Jiao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S. Z. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 6337. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00689
- Wang, Y.; Han, P.; Lv, X.; Zhang, L.; Zheng, G. *Joule* **2018**, 2, 2551. doi: 10.1016/j.joule.2018.09.021
- Wang, W.; Shang, L.; Chang, G.; Yan, C.; Shi, R.; Zhao, Y.; Waterhouse, G. I. N.; Yang, D.; Zhang, T. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1808276. doi: 10.1002/adma.201808276
- Liu, S.; Yang, H.; Su, X.; Ding, J.; Mao, Q.; Huang, Y.; Zhang, T.; Liu, B. J. *Energy Chem.* **2019**, 36, 95. doi: 10.1016/j.ijechem.2019.06.013
- Zhou, Y.; Che, F.; Liu, M.; Zou, C.; Liang, Z.; De Luna, P.; Yuan, H.; Li, J.; Wang, Z.; Xie, H.; *et al.* *Nat. Chem.* **2018**, 10, 974. doi: 10.1038/s41557-018-0092-x
- Pan, F.; Li, B.; Sarnello, E.; Hwang, S.; Gang, Y.; Feng, X.; Xiang, X.; Adli, N. M.; Li, T.; Su, D.; *et al.* *Nano Energy* **2020**, 68, 104384. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104384
- Pan, F.; Duan, Y.; Liang, A.; Zhang, J.; Li, Y. *Electrochim. Acta* **2017**, 238, 375. doi: 10.1016/j.electacta.2017.04.044
- Hoang, T. T. H.; Verma, S.; Ma, S.; Fister, T. T.; Timoshenko, J.; Frenkel, A. I.; Kenis, P. J. A.; Gewirth, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5791. doi: 10.1021/jacs.8b01868
- Wen, G.; Lee, D. U.; Ren, B.; Hassan, F. M.; Jiang, G.; Cano, Z. P.; Gostick, J.; Croiset, E.; Bai, Z.; Yang, L.; *et al.* *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1802427. doi: 10.1002/aenm.201802427
- Cheng, T.; Wang, L.; Merinov, B. V.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7787. doi: 10.1021/jacs.8b04006
- Li, L.; Ma, D. K.; Qi, F.; Chen, W.; Huang, S. *Electrochim. Acta* **2019**, 298, 580. doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.116
- Liu, S.; Xiao, J.; Lu, X. F.; Wang, J.; Wang, X.; Lou, X. W. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8499. doi: 10.1002/anie.201903613
- Liang, C.; Kim, B.; Yang, S.; Yang, L.; Francisco Woellner, C.; Li, Z.; Vajtai, R.; Yang, W.; Wu, J.; Kenis, P. J. A.; *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 10313. doi: 10.1039/C8TA01367E
- Zheng, X.; Ji, Y.; Tang, J.; Wang, J.; Liu, B.; Steinrück, H. G.; Lim, K.; Li, Y.; Toney, M. F.; Chan, K.; *et al.* *Nat. Catal.* **2019**, 2, 55. doi: 10.1038/s41929-018-0200-8
- Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; *et al.* *Chem. Rev.* **2019**, 119, 7610. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00705
- Zhao, Y.; Tan, X.; Yang, W.; Jia, C.; Chen, X.; Ren, W.; Smith, S. C.; Zhao, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 21493. doi: 10.1002/anie.202009616

- (31) Michael B. Ross; Yang, P.; Phil De Luna; Yi, F. L.; Cao Thang Dinh; Dohyun Kim; Sargent, E. H. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 648. doi: 10.1038/s41929-019-0306-7
- (32) Liu, X.; Xiao, J.; Peng, H.; Hong, X.; Chan, K.; Nørskov, J. K. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 15438. doi: 10.1038/ncomms15438
- (33) Pan, F.; Yang, Y. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 2275. doi: 10.1039/d0ee00900h
- (34) Sun, H.; Yan, Z.; Liu, F.; Xu, W.; Cheng, F.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1806326. doi: 10.1002/adma.201806326
- (35) Liu, J.; Zhu, D.; Zheng, Y.; Vasileff, A.; Qiao, S. *ACS Catal.* **2018**, 8, 6707. doi: 10.1021/acscatal.8b01715
- (36) Yang, H.; Wang, X.; Hu, Q.; Chai, X.; Ren, X.; Zhang, Q.; Liu, J.; He, C. *Small Methods* **2020**, 4, 1900826. doi: 10.1002/smt.201900826
- (37) Tang, C.; Wang, H. F.; Zhang, Q. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 881. doi: 10.1021/acs.accounts.7b00616
- (38) Ji, D. X.; Fan, L.; Li, L. L.; Peng, S. J.; Yu, D. S.; Song, J. N.; Ramakrishna, S.; Guo, S. J. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1808267. doi: 10.1002/adma.201808267
- (39) Wang, P.; Jia, T.; Wang, B. *J. Power Sources* **2020**, 474, 228621. doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228621
- (40) Luo, W.; Zhang, Q.; Zhang, J.; Moio, E.; Zhao, K.; Züttel, A. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, 273, 119060. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119060
- (41) Zhang, T.; Han, X.; Yang, H.; Han, A.; Hu, E.; Li, Y.; Yang, X. Q.; Wang, L.; Liu, J.; Liu, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 2. doi: 10.1002/anie.202002984
- (42) Zhong, H.; Qiu, Y.; Zhang, T.; Li, X.; Zhang, H.; Chen, X. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 13746. doi: 10.1039/c6ta06202d
- (43) Zhou, L.; Shao, M. F.; Li, J. B.; Jiang, S.; Wei, M.; Duan, X. *Nano Energy* **2017**, 41, 583. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.10.009
- (44) Xu, K.; Wang, F.; Wang, Z.; Zhan, X.; Wang, Q.; Cheng, Z.; Safdar, M.; He, J. *ACS Nano* **2014**, 8, 8468. doi: 10.1021/nn503027k
- (45) Li, Z. H.; Shao, M. F.; Yang, Q. H.; Tang, Y.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *Nano Energy* **2017**, 37, 98. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.016
- (46) Han, Z.; Hu, Q.; Cheng, Z.; Li, G.; Huang, X.; Wang, Z.; Yang, H.; Ren, X.; Zhang, Q.; Liu, J.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 2000154. doi: 10.1002/adfm.202000154
- (47) Su, X.; Sun, Y.; Jin, L.; Zhang, L.; Yang, Y.; Kerns, P.; Liu, B.; Li, S.; He, J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, 269, 118800. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118800
- (48) An, X.; Li, S.; Yoshida, A.; Yu, T.; Wang, Z.; Hao, X.; Abudula, A.; Guan, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 42114. doi: 10.1021/acsami.9b13270
- (49) Rosen, J.; Hutchings, G. S.; Lu, Q.; Forest, R. V.; Moore, A.; Jiao, F. *ACS Catal.* **2015**, 5, 4586. doi: 10.1021/acscatal.5b00922
- (50) Wanninayake, N.; Ai, Q.; Zhou, R.; Hoque, M. A.; Herrell, S.; Guzman, M. I.; Risko, C.; Kim, D. Y. *Carbon* **2020**, 157, 408. doi: 10.1016/j.carbon.2019.10.022
- (51) Hori, Y.; Kikuchi, K.; Murata, A.; Suzuki, S. *Chem. Lett.* **1986**, 15, 897. doi: 10.1246/cl.1986.897
- (52) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1833. doi: 10.1016/0013-4686(94)85172-7
- (53) Hori, Y.; Murata, A.; Takahashi, R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, 85, 2309. doi: 10.1039/F19898502309
- (54) Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 7050. doi: 10.1039/C2EE21234J
- (55) Bai, X. F.; Wei, C.; Wang, B. Y.; Feng, G. H.; Wei, W.; Jiao, Z.; Sun, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, 33, 2388. [白晓芳, 陈为, 王白银, 冯光辉, 魏伟, 焦正, 孙予罕. 物理化学学报, **2017**, 33, 2388.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201706131
- (56) Zhou, Y.; Han, N.; Li, Y. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, 36, 2001041. [周远, 韩娜, 李彦光. 物理化学学报, **2020**, 36, 2001041.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202001041
- (57) Zou, J.; Iqbal, M.; Vijayakumar, A.; Wang, C.; Macfarlane, D. R.; Yamauchi, Y.; Lee, C. Y.; Wallace, G. G. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 8041. doi: 10.1039/d0ta02077j
- (58) Greeley, J.; Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Chorkendorff, I.; Nørskov, J. K. *Nat. Mater.* **2006**, 5, 909. doi: 10.1038/nmat1752
- (59) Yang, H.; Han, N.; Deng, J.; Wu, J.; Wang, Y.; Hu, Y.; Ding, P.; Li, Y.; Li, Y.; Lu, J. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1801536. doi: 10.1002/aenm.201801536
- (60) Gong, Q.; Ding, P.; Xu, M.; Zhu, X.; Wang, M.; Deng, J.; Ma, Q.; Han, N.; Zhu, Y.; Lu, J.; et al. *Nat. Commun.* **2019**, 10, 2807. doi: 10.1038/s41467-019-10819-4
- (61) Han, N.; Wang, Y.; Yang, H.; Deng, J.; Wu, J. H.; Li, Y. F.; Li, Y. G. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1320. doi: 10.1038/s41467-018-03712-z
- (62) Kim, S.; Dong, W. J.; Gim, S.; Sohn, W.; Park, J. Y.; Yoo, C. J.; Jang, H. W.; Lee, J. L. *Nano Energy* **2017**, 39, 44. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.065
- (63) Cai, Z.; Zhang, Y.; Zhao, Y.; Wu, Y.; Xu, W.; Wen, X.; Zhong, Y.; Zhang, Y.; Liu, W.; Wang, H.; et al. *Nano Res.* **2018**, 12, 345. doi: 10.1007/s12274-018-2221-7
- (64) Kibria, M. G.; Edwards, J. P.; Gabardo, C. M.; Dinh, C. T.; Seifitokaldani, A.; Sinton, D.; Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1807166. doi: 10.1002/adma.201807166
- (65) Zhuang, T. T.; Liang, Z. Q.; Seifitokaldani, A.; Li, Y.; De Luna, P.; Burdyny, T.; Che, F.; Meng, F.; Min, Y.; Quintero Bermudez, R.; et al. *Nat. Catal.* **2018**, 1, 421. doi: 10.1038/s41929-018-0084-7
- (66) Dinh, C. T.; Burdyny, T.; Kibria, M. G.; Seifitokaldani, A.; Gabardo, C. M.; García de Arquer, F. P.; Kiani, A.; Edwards, J. P.; De Luna, P.; Bushuyev, O. S.; et al. *Science* **2018**, 360, 783. doi: 10.1126/science.aas9100

- (67) Burdyny, T.; Smith, W. A. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 1431.
doi: 10.1039/C8EE03134G
- (68) Weekes, D. M.; Salvatore, D. A.; Reyes, A.; Huang, A.; Berlinguette, C. P. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 910.
doi: 10.1021/acs.accounts.8b00010
- (69) Sedighian Rasouli, A.; Wang, X.; Wicks, J.; Lee, G.; Peng, T.; Li, F.; McCallum, C.; Dinh, C. T.; Ip, A. H.; Sinton, D.; *et al.* *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 14668.
doi: 10.1021/acssuschemeng.0c03453
- (70) Li, Y.; Cui, F.; Ross, M. B.; Kim, D.; Sun, Y.; Yang, P. *Nano Lett.* **2017**, 17, 1312. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b05287
- (71) Shao, J.; Wang, Y.; Gao, D.; Ye, K.; Wang, Q.; Wang, G. *Chin. J. Catal.* **2020**, 41, 1393. doi: 10.1016/s1872-2067(20)63577-x
- (72) Ma, X.; Shen, Y.; Yao, S.; Shu, M.; Si, R.; An, C. *Chem. Eur. J.* **2019**, 26, 4143. doi: 10.1002/chem.201904619
- (73) Li, Y. C.; Wang, Z.; Yuan, T.; Nam, D. H.; Luo, M.; Wicks, J.; Chen, B.; Li, J.; Li, F.; de Arquer, F. P. G.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 8584. doi: 10.1021/jacs.9b02945
- (74) Schreier, M.; Héroguel, F.; Steier, L.; Ahmad, S.; Luterbacher, J. S.; Mayer, M. T.; Luo, J.; Grätzel, M. *Nat. Energy* **2017**, 2, 17087.
doi: 10.1038/nenergy.2017.87
- (75) Zhang, E. H.; Wang, T.; Yu, K.; Liu, J.; Chen, W. X.; Li, A.; Rong, H. P.; Lin, R.; Ji, S. F.; Zheng, X. S.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 16569. doi: 10.1021/jacs.9b08259
- (76) Sun, J.; Zheng, W.; Lyu, S.; He, F.; Yang, B.; Li, Z.; Lei, L.; Hou, Y. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, 31, 1415. doi: 10.1016/j.ccllet.2020.04.031
- (77) Hao, L.; Sun, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, 37, 2009033. [郝磊端, 孙振宇. 物理化学学报, **2021**, 37, 2009033.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB202009033
- (78) Li, H.; Xiao, N.; Wang, Y.; Liu, C.; Zhang, S.; Zhang, H.; Bai, J.; Xiao, J.; Li, C.; Guo, Z.; *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 1779.
doi: 10.1039/c9ta12401b
- (79) Tran Phu, T.; Daiyan, R.; Fusco, Z.; Ma, Z.; Amal, R.; Tricoli, A. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 30, 1906478. doi: 10.1002/adfm.201906478
- (80) Wu, D.; Huo, G.; Chen, W.; Fu, X. Z.; Luo, J. L. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, 271, 118957. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118957
- (81) Jouny, M.; Luc, W.; Jiao, F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 2165.
doi: 10.1021/acs.iecr.7b03514
- (82) Wang, X. X.; Klingan, K.; Klingenhof, M.; Möller, T.; Araújo, J. F.; Martens, I.; Bagger, A.; Jiang, S.; Rossmeisl, J.; Dau, Holger; *et al.* *Nat. Commun.* **2021**, 12, 794. doi: 10.1038/s41467-021-20961-7
- (83) Luo, M.; Wang, Z.; Li, Y. C.; Li, J.; Li, F.; Lum, Y.; Nam, D. H.; Chen, B.; Wicks, J.; Xu, A.; *et al.* *Nat. Commun.* **2019**, 10, 5814.
doi: 10.1038/s41467-019-13833-8
- (84) Li, J.; Xu, A.; Li, F.; Wang, Z.; Zou, C.; Gabardo, C. M.; Wang, Y.; Ozden, A.; Xu, Y.; Nam, D. H.; *et al.* *Nat. Commun.* **2020**, 11, 3685.
doi: 10.1038/s41467-020-17499-5
- (85) Cheng, T.; Xiao, H.; Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, 6, 4767. doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b02247
- (86) Cheng, T.; Xiao, H.; Goddard, W. A. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2017**, 114, 1795. doi: 10.1073/pnas.1612106114
- (87) Li, Y.; Xu, A.; Lum, Y.; Wang, X.; Hung, S. F.; Chen, B.; Wang, Z.; Xu, Y.; Li, F.; Abed, J.; *et al.* *Nat. Commun.* **2020**, 11, 6190.
doi: 10.1038/s41467-020-20004-7
- (88) Xie, J.; Zhang, H.; Li, S.; Wang, R.; Sun, X.; Zhou, M.; Zhou, J.; Lou, X. W.; Xie, Y. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 5807.
doi: 10.1002/adma.201302685
- (89) Liu, Y.; Jiang, S.; Li, S.; Zhou, L.; Li, Z.; Li, J.; Shao, M. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 247, 107.
doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.094
- (90) Zhou, L.; Shao, M. F.; Zhang, C.; Zhao, J.; He, S.; Rao, D.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1604080.
doi: 10.1002/adma.201604080
- (91) Deng, X.; Kang, X.; Li, M.; Xiang, K.; Wang, C.; Guo, Z.; Zhang, J.; Fu, X. Z.; Luo, J. L. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 1138.
doi: 10.1039/c9ta06917h
- (92) Gu, J.; Aguiar, J. A.; Ferrere, S.; Steirer, K. X.; Yan, Y.; Xiao, C.; Young, James L.; Al Jassim, M.; Neale, N. R.; Turner, J. A. *Nat. Energy* **2017**, 2, 16192. doi: 10.1038/nenergy.2016.192
- (93) Wang, J.; Chao, D.; Liu, J.; Li, L.; Lai, L.; Lin, J.; Shen, Z. *Nano Energy* **2014**, 7, 151. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.04.019
- (94) Asadi, M.; Kumar, B.; Behranginia, A.; Rosen, B. A.; Baskin, A.; Repnin, N.; Pisasale, D.; Phillips, P.; Zhu, W.; Haasch, R.; *et al.* *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4470. doi: 10.1038/ncomms5470
- (95) Zhu, Q.; Sun, X.; Kang, X.; Ma, J.; Qian, Q.; Han, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32, 261. [朱庆宫, 孙晓甫, 康欣晨, 马琨, 钱庆利, 韩布兴. 物理化学学报, **2016**, 32, 261.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201512101
- (96) Xu, J.; Li, X.; Liu, W.; Sun, Y.; Ju, Z.; Yao, T.; Wang, C.; Ju, H.; Zhu, J.; Wei, S.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 9121.
doi: 10.1002/anie.201704928
- (97) Shi, G.; Yu, L.; Ba, X.; Zhang, X.; Zhou, J.; Yu, Y. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 10569. doi: 10.1039/C6DT04381J
- (98) Kong, X.; Wang, C.; Zheng, H.; Geng, Z.; Bao, J.; Zeng, J. *Sci. China Chem.* **2021**, 64, 1096. doi: 10.1007/s11426-020-9934-0
- (99) Zhao, Z.; Peng, X. Y.; Liu, X. J.; Sun, X. M.; Shi, J.; Han, L. I.; Lia, G. L.; Luo, J. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 20239.
doi: 10.1039/C7TA05507B
- (100) Ji, L.; Li, L.; Ji, X.; Zhang, Y.; Mou, S.; Wu, T.; Liu, Q.; Li, B.; Zhu, X.; Luo, Y.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 132, 768.
doi: 10.1002/anie.201912836
- (101) Landers, A. T.; Fields, M.; Torelli, D. A.; Xiao, J.; Hellstern, T. R.;

- Francis, S. A.; Tsai, C.; Kibsgaard, J.; Lewis, N. S.; Chan, K.; *et al.* *ACS Energy Lett.* **2018**, 3, 1450.
doi: 10.1021/acsenerylett.8b00237
- (102) Gu, J.; Hsu, C. S.; Bai, L.; Chen, H. M.; Hu, X. *Science* **2019**, 364, 1091. doi: 10.1126/science.aaw7515
- (103) Wang, A.; Li, J.; Zhang, T. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2, 65.
doi: 10.1038/s41570-018-0010-1
- (104) Yang, H. B.; Hung, S. F.; Liu, S.; Yuan, K.; Miao, S.; Zhang, L.; Huang, X.; Wang, H. Y.; Cai, W.; Chen, R.; *et al.* *Nat. Energy* **2018**, 3, 140. doi: 10.1038/s41560-017-0078-8
- (105) Pan, F.; Zhang, H.; Liu, Z.; Cullen, D.; Liu, K.; More, K.; Wu, G.; Wang, G.; Li, Y. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 26231.
doi: 10.1039/C9TA08862H
- (106) Cheng, Y.; Zhao, S.; Johannessen, B.; Veder, J. P.; Saunders, M.; Rowles, M. R.; Cheng, M.; Liu, C.; Chisholm, M. F.; De Marco, R.; *et al.* *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1706287. doi: 10.1002/adma.201706287
- (107) Huang, X.; Ma, Y.; Zhi, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, 37, 2011050. [黄小雄, 马英杰, 智林杰. 物理化学学报, **2021**, 37, 2011050.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202011050
- (108) Yang, H.; Lin, Q.; Zhang, C.; Yu, X.; Cheng, Z.; Li, G.; Hu, Q.; Ren, X.; Zhang, Q.; Liu, J.; *et al.* *Nat. Commun.* **2020**, 11, 593.
doi: 10.1038/s41467-020-14402-0
- (109) Zhao, C.; Wang, Y.; Li, Z.; Chen, W.; Xu, Q.; He, D.; Xi, D.; Zhang, Q.; Yuan, T.; Qu, Y.; *et al.* *Joule* **2018**, 3, 584.
doi: 10.1016/j.joule.2018.11.008
- (110) Xie, W.; Li, H.; Cui, G.; Li, J.; Song, Y.; Li, S.; Zhang, X.; Lee, J. Y.; Shao, M.; Wei, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7382.
doi: 10.1002/anie.202014655
- (111) Oh, S.; Park, Y. S.; Park, H.; Kim, H.; Jang, J. H.; Choi, I.; Kim, S. K. *J. Ind. and Eng. Chem.* **2020**, 82, 374.
doi: 10.1016/j.jiec.2019.11.001
- (112) Yang, H. P.; Wu, Y.; Lin, Q.; Fan, L. D.; Chai, X. Y.; Zhang, Q. L.; Liu, J. H.; He, C. X.; Lin, Z. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 15476. doi: 10.1002/anie.201809255
- (113) Ren, D.; Fong, J.; Yeo, B. S. *Nat. Commun.* **2018**, 9, 925.
doi: 10.1038/s41467-018-03286-w
- (114) Mistry, H.; Varela, A. S.; Bonifacio, C. S.; Zegkinoglou, I.; Sinev, I.; Choi, Y. W.; Kisslinger, K.; Stach, E. A.; Yang, J. C.; Strasser, P.; *et al.* *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12123. doi: 10.1038/ncomms12123
- (115) Ren, D.; Deng, Y.; Handoko, A. D.; Chen, C. S.; Malkhandi, S.; Yeo, B. S. *ACS Catal.* **2015**, 5, 2814. doi: 10.1021/cs502128q
- (116) Peng, Y.; Wu, T.; Sun, L.; Nsanzimana, J. M. V.; Fisher, A. C.; Wang, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 32782.
doi: 10.1021/acsami.7b10421
- (117) Yang, H.; Wu, Y.; Li, G.; Lin, Q.; Hu, Q.; Zhang, Q.; Liu, J.; He, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 12717. doi: 10.1021/jacs.9b04907
- (118) Low, Q. H.; Loo, N. W. X.; Calle Vallejo, F.; Yeo, B. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 2256. doi: 10.1002/anie.201810991
- (119) Ren, D.; Wong, N. T.; Handoko, A. D.; Huang, Y.; Yeo, B. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 7, 20. doi: 10.1021/acs.jpclett.5b02554
- (120) Ma, M.; Djanashvili, K.; Smith, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 6680. doi: 10.1002/anie.201601282
- (121) Xie, W.; Song, Y.; Li, S.; Li, J.; Yang, Y.; Liu, W.; Shao, M.; Wei, M. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1906477.
doi: 10.1002/adfm.201906477
- (122) Fan, K.; Li, Z.; Song, Y.; Xie, W.; Shao, M.; Wei, M. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 2008064. doi: 10.1002/adfm.202008064
- (123) Li, S.; Xie, W.; Song, Y.; Shao, M. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 452. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b05754
- (124) Xie, W.; Li, J.; Song, Y.; Li, S.; Li, J.; Shao, M. *Nano-Micro Lett.* **2020**, 12, 97. doi: 10.1007/s40820-020-00435-z
- (125) Xiao, K.; Zhou, L.; Shao, M.; Wei, M. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 7585. doi: 10.1039/c8ta01067f
- (126) Zhou, L.; Jiang, S.; Liu, Y.; Shao, M.; Wei, M.; Duan, X. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 623. doi: 10.1021/acsaem.7b00151
- (127) Jiang, S.; Liu, Y.; Xie, W.; Shao, M. *J. Energy Chem.* **2019**, 33, 125.
doi: 10.1016/j.jechem.2018.08.010
- (128) Huang, X.; Xu, X.; Luan, X.; Cheng, D. *Nano Energy* **2020**, 68, 104332. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104332
- (129) Yan, L.; Zhang, B.; Zhu, J.; Li, Y.; Tsiakaras, P.; Kang Shen, P. *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, 265, 118555.
doi: 10.1016/j.apcatb.2019.118555
- (130) Liu, W.; Dang, L.; Xu, Z.; Yu, H.; Jin, S.; Huber, G. W. *ACS Catal.* **2018**, 8, 5533. doi: 10.1021/acscatal.8b01017
- (131) Zhang, M.; Liu, Y.; Liu, B.; Chen, Z.; Xu, H.; Yan, K. *ACS Catal.* **2020**, 10, 5179. doi: 10.1021/acscatal.0c00007
- (132) Li, X.; Wang, S.; Li, L.; Sun, Y.; Xie, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9567. doi: 10.1021/jacs.0c02973
- (133) Han, N.; Ding, P.; He, L.; Li, Y. Y.; Li, Y. G. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 10, 1902338. doi: 10.1002/aenm.201902338
- (134) Lee, W.; Kim, Y. E.; Youn, M. H.; Jeong, S. K.; Park, K. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 6883. doi: 10.1002/anie.201803501
- (135) Yin, Z.; Peng, H.; Wei, X.; Zhou, H.; Gong, J.; Huai, M.; Xiao, L.; Wang, G.; Lu, J.; Zhuang, L. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 2455.
doi: 10.1039/c9ee01204d
- (136) Wei, P.; Li, H.; Lin, L.; Gao, D.; Zhang, X.; Gong, H.; Qing, G.; Cai, R.; Wang, G.; Bao, X. *Sci. China. Chem.* **2020**, 63, 1711.
doi: 10.1007/s11426-020-9825-9
- (137) Hu, C.; Gong, L.; Xiao, Y.; Yuan, Y.; Bedford, N. M.; Xia, Z.; Ma, L.; Wu, T.; Lin, Y.; Connell, J. W.; *et al.* *Adv. Mater.* **2020**, 1907436.
doi: 10.1002/adma.201907436
- (138) Chen, J.; Zou, K.; Ding, P.; Deng, J.; Zha, C.; Hu, Y.; Zhao, X.; Wu,

- J.; Fan, J.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2019**, 31, 1805484.
doi: 10.1002/adma.201805484
- (139) Zhang, W.; Hu, C.; Guo, Z.; Dai, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 3470. doi: 10.1002/anie.201913687
- (140) Wang, K.; Wu, Y.; Cao, X.; Gu, L.; Hu, J. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30, 1908965. doi: 10.1002/adfm.201908965
- (141) Zheng, W.; Yang, J.; Chen, H.; Hou, Y.; Wang, Q.; Gu, M.; He, F.; Xia, Y.; Xia, Z.; Li, Z.; *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 30, 1907658. doi: 10.1002/adfm.201907658
- (142) Xie, J.; Wang, X.; Lv, J.; Huang, Y.; Wu, M.; Wang, Y.; Yao, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 16996. doi: 10.1002/anie.201811853
- (143) Yang, R.; Xie, J.; Liu, Q.; Huang, Y.; Lv, J.; Ghausi, M. A.; Wang, X.; Peng, Z.; Wu, M.; Wang, Y. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 2575. doi: 10.1039/c8ta10958c
- (144) Endrődi, B.; Bencsik, G.; Darvas, F.; Jones, R.; Rajeshwar, K.; Janáky, C. *Prog. Energy Combust.* **2017**, 62, 133. doi: 10.1016/j.pecs.2017.05.005
- (145) Gao, D.; Wei, P.; Li, H.; Lin, L.; Wang, G.; Bao, X. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, 37, 2009021. [高敦峰, 魏鹏飞, 李合肥, 林龙, 汪国雄, 包信和. 物理化学学报, **2021**, 37, 2009021.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009021