

[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202212048

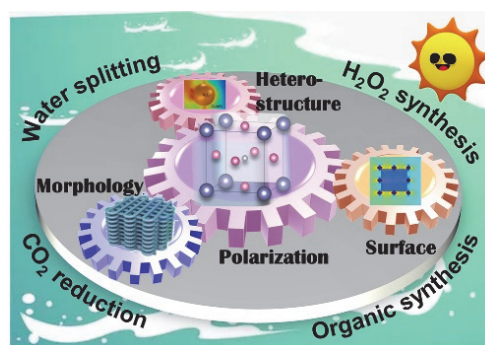
www.whxb.pku.edu.cn

Advances in Piezoelectric Polarization Enhanced Photocatalytic Energy Conversion

Cheng Hu, Hongwei Huang *

School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China.

Abstract: Semiconductor-based photocatalysis is an efficient technology that reduces energy consumption and environmental pollution; however, it is impeded by Coulombic attraction-induced charge recombination, which reduces solar conversion efficiency. The internal electric field induced by heterointerface engineering, defect engineering, heteroatom doping, ferroelectric polarization, and polar surface terminations intervening in the uniform charge distribution can drive the directional migration of photogenerated electrons and holes, suppressing the charge recombination and back-reaction of intermediate species. However, the built-in electric field is static and easily shielded by internal active carriers and externally charged ions, which is detrimental to successive charge separation. Moreover, the internal electric field that relies solely on the structural design of the catalyst often requires complex preparation processes and is disqualified from simple and efficient solar energy conversion. By coupling the piezoelectric effect with the photoexcitation feature in piezo-photocatalysis, charge carrier dynamics can be persistently modulated. The noncentrosymmetric structures of piezoelectrics result in the deviation of positive and negative charge centers with the exerted external stress, generating nonzero dipole moments and polarization charges on the opposite terminals of the crystal. On the one hand, the polarized bound charges and initiated piezoelectric polarization field by mechanical stress promote the separation and transfer of photoinduced charges in both the bulk and on the surface of the catalyst, facilitating more active carriers to participate in the surface reaction. On the other hand, the accumulation of piezoelectric polarization charges on the surface contributes to the upward or downward bending of the band, which can flexibly manipulate the charge transfer behavior at the heterojunction interface, further steering the spatial distribution of electrons and holes. In addition, band tilting induced by piezoelectric polarization can also modulate the energy band structure of the catalyst to match the redox potential of the target reaction, breaking the intrinsic thermodynamic restriction. Hence, the coupling of solar and mechanical energy significantly improves the efficiency of catalytic energy conversion. As a complex reaction process of piezo-photocatalysis, diverse enhancement strategies have been implemented; however, there are few systematic and pertinent overviews for high-performance piezo-photocatalyst design. This study introduces the mechanism of piezoelectric polarization-enhanced photocatalysis and summarizes the catalytic enhancement strategy based on the piezo-photocatalysis reaction process, including morphology and polarization regulation, heterostructure construction, and surface engineering. Meanwhile, recent advances in piezo-photocatalysis for energy applications have been reviewed. Finally, the problems and challenges associated with the development of piezo-photocatalysis are analyzed and discussed.



Key Words: Polarization; Piezo-photocatalysis; Charge separation; Band bending; Energy conversion

Received: December 28, 2022; Revised: February 17, 2023; Accepted: February 21, 2023; Published online: March 6, 2023.

*Corresponding author. Email: hhw@cugb.edu.cn; Tel.: +86-10-82332247.

The project was supported by the National Natural Science Foundations of China (52272244, 51972288).

国家自然科学基金(52272244, 51972288)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

压电极化增强光催化能源转化的研究进展

胡程, 黄洪伟*

中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083

摘要: 半导体光催化技术是缓解能源过度消耗和修复生态环境破坏的有效途径。然而, 强大的库仑引力导致光生载流子迅速复合, 降低了太阳能转化效率。压电光催化通过耦合压电效应和半导体光激发特性实现了电荷载流子动力学的有效调控。机械应力诱导的压电极化电场促进了载流子在体相和表面的分离, 有效调节了界面的电荷迁移行为, 提高了光催化反应活性。本文主要介绍压电极化促进光催化活性的机制, 基于压电光催化的反应过程重点总结了增强催化活性的有效策略, 包括形貌调控、极化调控、异质结构构建和表面工程, 并聚焦能源应用展示了压电光催化的最新进展。最后, 对压电光催化的未来发展和挑战进行了分析和展望。

关键词: 极化; 压电光催化; 电荷分离; 能带弯曲; 能源转化

中图分类号: O643

1 引言

快速的工业化以及经济和人口的急剧增长引发了严重的环境污染和能源危机。开发可持续的清洁能源是满足日益增长的能源需求和实现“碳中和, 碳达峰”的必要途径。半导体光催化技术基于太阳能向化学能的直接转换, 在制备清洁能源和环境修复的应用中具有绿色高效的显著优势¹。一个完整的光催化反应涉及三个关键步骤, 即: (1)光生载流子的产生; (2)载流子的分离和转移; (3)迁移到表面的电荷在催化位点发生氧化还原反应²。然而, 光生电子和空穴在催化剂体相和表面的快速复合大大降低了太阳能转换效率, 阻碍了光催化技术的进一步工业化发展。虽然催化剂的高效设计有利于抑制光生电荷的复合, 但其复杂的制备过程和有限的改性策略限制了催化效率的进一步提升。

机械能与太阳能一样, 是大自然中广泛分布的一种能量形式。压电效应的发现使得机械能向电能的转换成为可能, 为高效利用机械能提供了理论依据。Wang等人于2010年首次提出了压电光电子学效应的概念, 将压电效应、光激发特性和半导体性质相结合, 实现了压电极化电荷对异质结界面的能带结构和光生载流子传导的有效调控³⁻⁵。基于此, 压电光电子学效应已被广泛用于改善各种光电半导体材料和器件的性能, 如晶体管、太阳能电池、发光二极管(LED)、纳米发电机和光电探测器等。近年来, 压电铁电半导体在光催化反应中展现出的高活性让研究者们逐渐意识到, 极化电场的引入极大地促进了光生载流子的分离和转移, 耦合机械能和太阳能可以实现突破性的催化转化

效率。因此, 基于压电光电子学效应的压电光催化应运而生, 在污染物降解、水分解、CO₂还原和有机合成等方面展现出较大的应用前景⁶⁻⁸。

压电体是一类具有非中心对称晶体结构的介电材料, 包括了10种热释电体, 而热释电体中只有少数晶体的极化方向能够随着外电场的方向变化的为铁电体。压电材料在机械应力作用下产生的正负极化电荷形成了一个贯穿晶体的极化电场, 产生的压电势为载流子的体相和表面分离提供了充足的驱动力。此外, 机械力诱导的极化电荷还可以调节半导体异质结界面的能带弯曲和电荷转移, 为有效调控电荷载流子的动力学特征提供了新的思路^{9,10}。然而, 催化剂的表面反应是一个复杂的过程, 包括了反应物的吸附和活化等多步反应, 进一步提高压电光催化的活性是拓展其多功能应用和提高转化效率的关键。

本文聚焦压电光催化在能源转化方向的最新进展。首先, 介绍了压电极化促进光催化反应的基本原理, 即压电极化促进的电荷分离和界面电荷转移。其次, 重点总结了提高压电光催化活性的催化剂设计策略, 包括形貌调控、极化调控、异质结构构建和表面工程。同时, 围绕水分解产氢、过氧化氢合成、CO₂还原和有机合成等能源应用展现压电光催化的应用前景。最后, 对压电光催化的未来发展和挑战进行了分析和展望。

2 压电极化增强光催化的机制

压电体是一类具有非中心对称晶体结构的介电材料, 具有能实现机械能和电能相互转换的关键特征。机械应力诱导的极化会导致压电体中正

负电荷中心发生偏移,使正负电荷出现在材料的相反表面,电荷的极性也会随着作用力方向的变化而变化。基于压电光电效应,压电极化电荷所形成的内建电场为光生载流子的高效分离提供了强劲的驱动力,同时调控载流子在空间电荷区域的迁移,影响异质结界面的电荷传导动力学,实现了压电极化和光催化过程的优异协同¹⁰⁻¹⁵。

2.1 压电极化促进电荷分离

在光催化反应过程中,电子和空穴经历数百皮秒(ps)从体相转移到表面反应位点,并在几纳秒(ns)到几微秒(μ s)的时间范围内与吸附的反应物进行表面反应。而光催化剂体相电荷复合速率(几ps)比电荷转移和消耗过程快得多¹⁶。因此,在光生载流子形成后实现快速的体相电荷分离是提高太阳能转换效率的必要条件。对于同时具有压电性和光催化性能的压电半导体,如ZnO、BaTiO₃和过渡金属二硫化物等,直接在光照过程中引入压电势被认为是促进体相电荷分离的有效策略¹⁷⁻²²。压电半导体不仅能在光照下产生电子和空穴,同时机械应力诱导的压电极化电荷还进一步促进了载流子在体相和表面的分离,使得空间分离的还原和氧化反应在催化剂表面发生。

压电材料在没有外力作用时正负电荷中心重合,内部偶极矩为零。当拉伸或压缩应力施加在压电半导体上时,晶格位移产生的非零偶极矩形成了方向相反的极化电场,促进了光生电子和空穴朝相反的方向迁移(图1a)。因此,电荷载流子的复合被抑制,更多的电子和空穴迁移到催化剂表面的活性位点,用于氧化还原反应。值得注意的是,静态应力所诱导的极化电荷会被自由载流子和光生载流子所屏蔽,逐渐削弱压电极化电场。因此,动态地改变应力的方向或频率是保证电荷载流子持续性分离的条件,同时也是优化压电光催化反应活性的基本参数。超声波激发是将机械力引入光催化反应中最常用的方法之一。一方面,超声空化效应所产生的周期性压力提供了可持续的压电极化场,促进载流子的体相分离。另一方面,超声所形成的微射流不断清洗催化剂的表面,使得催化剂暴露更多的活性位点,加快了表面反应速率²³⁻²⁵。此外,为了进一步降低引入机械力的能量输入和拓展压电光催化的实际应用,热应力、水流剪切力、物理摩擦和弯曲等机械力形式也逐渐应用到催化反应中。

2.2 压电极化调控能带结构和表面电荷传导

催化反应大多在水溶液中进行,催化剂和反应溶液所形成的固体-电解质界面显著影响了表

面反应动力学。固体催化剂和电解质溶液接触后,界面处的电子转移形成了固定电荷层,称为亥姆霍兹层,其中靠近固体和靠近溶液的一侧分别带有极性相反的表面电荷,并在该层中产生了电势降(V_H)。催化剂的表面电荷将诱导产生能带弯曲或势垒,且其势垒高度可以通过平衡催化剂和电解质溶液中电活性物种的费米能级(E_F)确定。因此,催化剂表面的束缚电荷直接决定了亥姆霍兹层中电势降的大小和能带弯曲的势垒高度,进而影响空间电荷层的高度和宽度,最终影响电子-空穴对在表面的分离和扩散¹⁰。压电体在外力作用下产生的极化束缚电荷将进一步促进或抑制表面能带弯曲,使得调控催化剂的能带结构和表面电荷转移动力学成为可能。

当n型压电半导体与电解质溶液之间的平衡界面受到负压电极化电荷的干扰时,其能带进一步向上弯曲,亥姆霍兹层中 V_H 增大,有利于表面电荷的分离和传质过程。此外,压电极化诱导的能

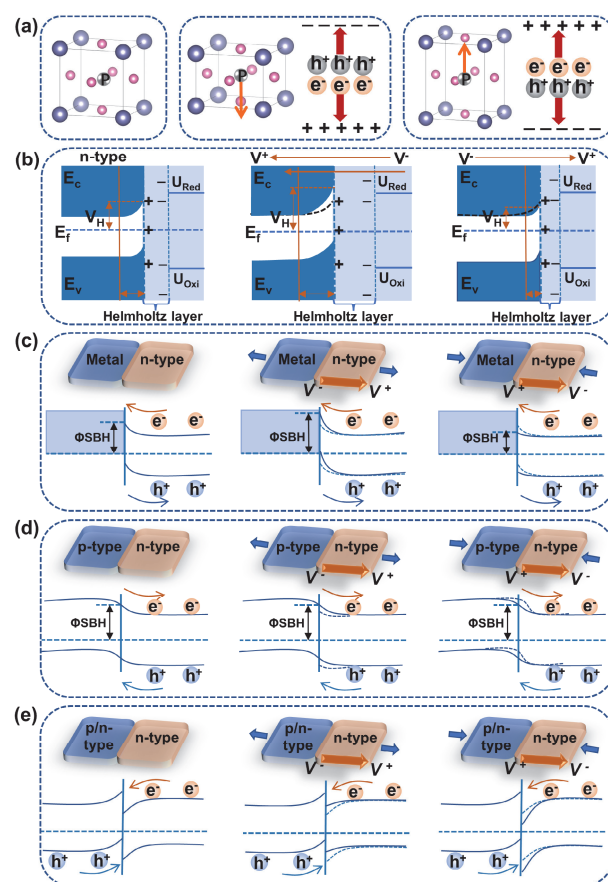


图1 压电极化促进光催化的机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the mechanism of piezoelectric polarization promoted photocatalysis.

Piezoelectric polarization enhanced (a) charge separation and interfacial charge transfer between the (b) solid-electrolyte interface, (c) metal and semiconductor, (d) p-n junction and (e) Z-scheme junction.

带倾斜还可以调节催化剂的导带以匹配反应所需的还原电位, 在热力学上更有利于还原反应的发生。相反的, 如果界面受到正压电极化电荷的干扰时, 能带向下弯曲, 从而促进了氧化反应的活性(图1b)。因此, 压电极化不仅能调控表面的电荷传导动力学, 还能调节催化剂的能带结构以满足反应的热力学限制, 从而提高催化反应的活性和丰富催化反应的类型。

2.3 压电极化调控异质结界面电荷传导

在体相中分离的光生电子和空穴迁移到催化剂表面, 并迅速在表面发生再次的复合, 抑制了光催化表面反应的效率。异质结工程已被证明是促进电子-空穴对空间分离的高效途径。不同的异质结类型, 如肖特基结、II型结、p-n结和Z型结, 具有不同的能带排列和界面电荷转移特征²⁶。当异质结结构中的一个或一个以上的组分具有压电性时, 其在外力作用下产生的压电极化电场将诱导界面发生能带弯曲, 使得调控异质结界面的电荷载流子特性成为可能, 进一步促进了载流子的分离和表面反应。包含压电半导体的异质结界面的能带结构可以随着压电极化的改变而变化, 从而影响界面势垒并对光生电荷的迁移产生影响。

当n型压电半导体与具有较大功函数的金属接触时, 半导体能带将向上弯曲直到与金属的费米能级保持一致, 使得半导体的自由电子通过界面流向金属, 并在空间电荷区形成相应的肖特基势垒。肖特基势垒的高度(SBH)通常取决于半导体和金属之间的功函数差, 只有能量超过SBH的光生电子才能跨过界面并参与表面反应²⁷。当n型压电半导体的界面在外部应力下产生负极化电荷时, 其能带向上弯曲并增加势垒高度, 不利于电子在界面的传输。而正极化电荷在肖特基结界面产生时, 能带向下弯曲所减小的势垒高度将促进电子从半导体转移到金属(图1c)。

当两种具有不同功函数的半导体相互接触时, 费米能级的重新排列也会产生界面能垒。II型结和p-n结由于独特的能带排列和空间电荷区域的存在, 光生电子和空穴分别穿过异质结界面实现空间分离。当异质结中存在压电体时, 压电极化将有效地调节界面能垒和空间电荷区域, 进一步调控载流子的界面迁移²⁸。例如, n型压电半导体和p型半导体接触所形成的内建电场使得光生电子自发地流向n型半导体而空穴转移到p型半导体中。当n型压电半导体的界面在外部应力下产生负极化电荷时, 其能带向上弯曲, 并在界面处与p型半导体重新形成稳定的能带结构, 界面能垒减小,

有利于电子和空穴分别向n型压电半导体和p型半导体上转移。而在n型压电半导体的界面处产生正极化电荷时, 其能带向下弯曲, 界面能垒升高, 不利于电荷的界面转移(图1d)。若p型半导体也存在压电性, 则p-n结界面处的这种电荷转移过程将被进一步加强或减弱。

此外, 直接Z型结不仅实现了高效的空间电荷分离, 且空穴和电子具有较高的氧化还原电势, 在热力学上更有利于催化反应的发生。当能带位置合适的两个半导体相互接触时, 向上和向下的能带弯曲将发生在不同的半导体上, 使得半导体能带上具有较低还原电势的电子和较低氧化电势的空穴相互复合, 保留具有高活性的电子和空穴²⁹。在这种情况下, 如果一个半导体表现出压电性, 应力诱导的极化电荷可以调控Z型结的界面电荷传递。例如右侧的压电半导体在界面处产生负极化电荷时, 其能带向上弯曲, 界面电荷复合受阻。而正极化电荷出现在界面时, 能带向下弯曲, 加速了低活性电子和空穴的复合, 促进了Z型结的界面电荷转移(图1e)。

3 催化增强策略

压电光催化过程包括光吸收、压电极化促进的电荷分离和转移, 以及表面氧化还原反应这三个关键步骤。因此可以预见对光催化剂的改性方法也仍然适用于压电光催化剂。然而, 压电光催化过程的电荷分离效率相对高于光催化过程, 一些常用的电荷分离策略可能在压电光催化过程中作用较弱。因此, 如何进一步提高电荷分离效率和优化表面反应动力学是压电光催化领域的重要课题。

3.1 形貌调控

压电极化电场的形成依赖于外部应力造成的压电体晶格位移。低维的形貌结构不仅能产生更大晶格形变, 促进压电电势的产生; 也可以赋予压电材料对微小机械力的极大敏感性, 提高机械能收集效率; 此外, 低维结构还具有丰富的表面活性位点, 有利于表面反应物的吸附和转化。Zhang等制备了KNbO₃纳米片和纳米立方体作为压电光催化染料降解的模型催化剂³⁰。KNbO₃纳米片具有更强的压电响应和更容易变形的二维结构, 其在超声辐照下产生了更大的压电电势, 有效加速了光生电荷载流子的分离, 增强了压电光催化活性。

超薄结构具有缩短的电荷迁移路径和丰富的表面悬挂键, 有利于表面电荷分离和反应。Zhu等合成了不同厚度的ZnAl层状双氢氧化物(LDHs)并

应用于卡马西平(CBZ)的压电光催化降解³¹。超薄ZnAl-LDHs纳米片的压电光催化降解效率达到95.8%，分别是薄层ZnAl-LDHs和块体ZnAl-LDHs的1.61和3.02倍。超薄结构对外部应力增强的敏感性产生了更大的压电电势，促进了电荷的高效产生和分离，增强了电子的氧还原(ORR)活性。此外，由于量子效应，一维材料的轴向可以作为电子的快速迁移通道。基于这种独特的性质，将压电极化场引入棒状结构可以进一步加速电子的长距离输运。Zhang等通过高温熔盐法制备了一维的Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT)纳米棒用于压电光催化降解罗丹明B (RhB)溶液³²。所制备的BNT纳米棒具有200 pm·V⁻¹的高压电系数，是BNT纳米球的两倍。同时，更高的结晶度、更大的压电电势输出、更窄的带隙、更强的光电流响应和更低的电荷转移阻抗促进了压电光催化的效率。

与块状结构相比，支架结构上的力致形变更明显，产生的压电极化电场更强，可以更有效地促进光生载流子的分离。Luo等使用3D直接墨水书写技术打印了三维的BaTiO₃支架，并将TiO₂阵列通过水热法生长在支架的表面(图2a)³³。有限元模拟(FEM)证明了三维BaTiO₃支架可以有效地产生更大的形变，特别是在平行于直接书写印刷方向上的应力作用下，BaTiO₃压电陶瓷支架能产生更大的压电电势，从而抑制了光生载流子的复合(图2b)。BaTiO₃/TiO₂压电支架在光照和超声辐照下具有最优的压电光催化染料降解活性，反应常数可达0.109 min⁻¹。

尽管形貌调控是提高压电电势输出的有效策略，但低维材料不可避免的结晶性破缺可能削弱压电极化，不利于电荷的分离和转移。例如，得益于尺寸、形状、结晶度和比表面积的良好平衡，熔盐法合成的Bi₄Ti₃O₁₂纳米片相比于水热法合成的纳米花表现出更好的压电光催化性能³⁴。因此，在形貌调控的过程中充分考虑影响压电极化的因素，如结晶性、缺陷和尺寸等是不可忽略的。

3.2 极化调控

大量研究表明，压电光催化的效率与催化剂的压电性呈正相关。增强的压电极化不仅能调节催化剂的能带结构，还提供了强大的驱动力以加速光生电子和空穴的分离和迁移。相比于形貌调控增加材料的应力敏感阈值，直接增强压电体的内部极化是提高压电电势输出的常用方法。目前应用的极性增强策略主要基于晶胞偶极增强和宏观极化增强³⁵。此外，压电力显微镜(PFM)、二次谐波产生(SHG)和第一性原理计算(DFT)的广泛使

用为研究者们从实验和理论上表征纳米催化剂的压电极化大小提供了简单准确的工具，为进一步理解压电极化强度和催化活性的构效关系奠定了基础。

3.2.1 掺杂

元素掺杂是一种简单有效的调节压电性能以及增强压电光催化活性的方法。合适元素的掺杂不仅能够导致晶体结构中多面体的畸变，促进晶格的收缩或膨胀，增强不对称性和晶胞偶极矩，还能调节催化剂的带隙和带边位置，进一步提高光吸收和反应选择性³⁶。此外，我们课题组发现V⁵⁺取代I⁵⁺会导致BiOI₃中IO₃多面体中的微观极化增加，并最终导致宏观极化的增强³⁷。因此，利用离子取代调控极性单元的偶极是提高压电性能的有效途径。

用合适的元素或离子置换晶格位点是调节钙钛矿材料晶格结构和性能的有效方法。Bai等人利用异价离子掺杂精准调控BaTiO₃的能带结构，增强光吸收，并通过增强压电极化电场促进了载流子的有效分离³⁸。半径相对较小的Li⁺或半径较大的La³⁺取代Ba²⁺导致了BaTiO₃晶格的收缩或膨胀，这两者都促进了晶格畸变，增强了压电极化。此外，受体(Li⁺)或供体(La³⁺)掺杂导致能带向不同方向移动，赋予了氧化还原反应不同的热力学驱动力，从而选择性增强了阴离子或阳离子染料的压电光催化降解。同样的，在BiFeO₃的Bi位点上掺杂La可以增强多铁性质和压电极化，促进能带弯曲和光生电荷的分离，实现了磁性、压电性和半导体性质的耦合³⁹。

阳离子掺杂的过程中可能会对晶体的完整性造成影响，同时也更容易产生相应的沉淀并引入杂质。因此，非金属元素掺杂通常被认为是优化电子结构和增强压电极化的重要手段。Liu等人通过Cl离子取代O离子增加了ZnO的晶格体积，增强了ZnO纳米棒的径向压电极化电场，使得光生载流子不仅在轴向上保持了高的迁移效率，而且在径向上实现了快速分离⁴⁰。电荷的有效分离致使Cl掺杂ZnO纳米棒具有优异的压电光催化降解RhB性能，反应常数是未掺杂ZnO的24.4倍。此外，掺杂浓度是影响压电响应的重要因素之一。Wang等人将适量的N原子替代六方SiC (4H-SiC)中的C原子，不仅促进了以N为中心的四面体结构畸变，还导致了相邻区域的局部变形，大幅提高了晶体的不对称性，增加了晶格偶极矩⁴¹。同时，过量的N掺杂破坏了4H-SiC的纤锌矿结构，导致了压电性的降低(图2c)。N掺杂4H-SiC优化的电子结构、增强的压电响

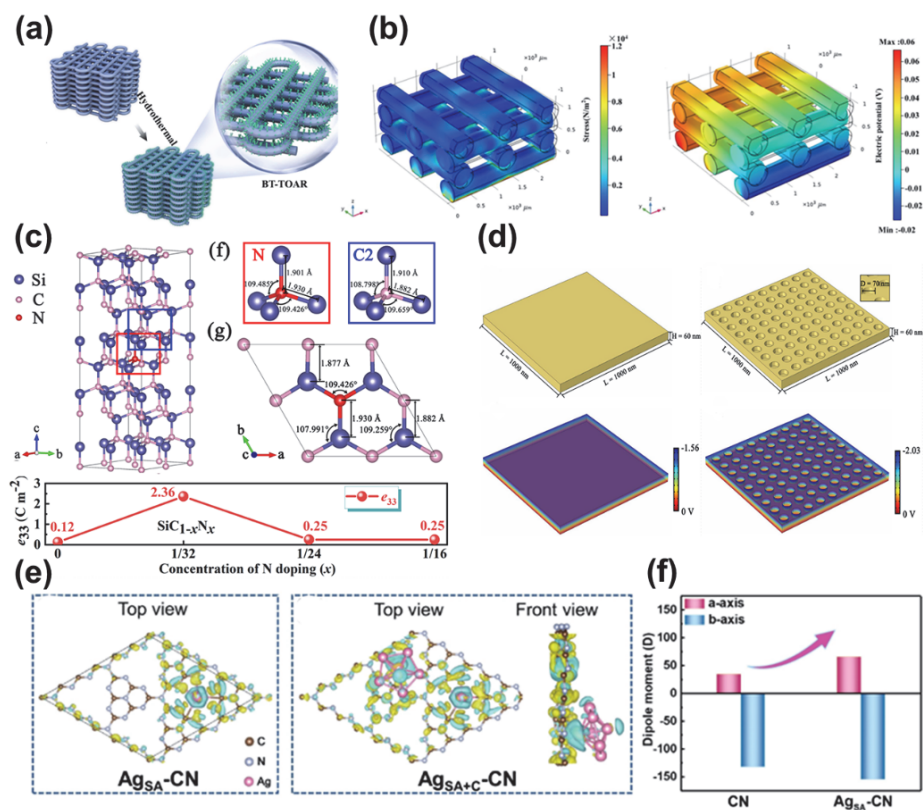


图2 形貌和极性调控

Fig. 2 Morphology and polarity modulation.

(a) The morphology and (b) piezoelectric potential distribution in BaTiO₃ scaffold. The (c) piezoelectric performance and crystal structure, (d) piezoelectric potential distribution of N doped 4H-SiC. The (e) charge distribution and (f) dipole moment of Ag_{SA}-CN. (a, b) Adapted with permission from Ref. 33, Copyright 2022, Elsevier publisher. (c, d) Adapted with permission from Ref. 41, Copyright 2022, Elsevier publisher. (e, f) Adapted with permission from Ref. 43, Copyright 2022, John Wiley and Sons.

应和纳米孔阵列的三维结构使得其自由电荷在压电场的作用下迅速分离和转移, 促进了光电催化水分解的效率(图2d)。

值得注意的是, 作为外来原子的单原子和载体之间的强相互作用使得其调节载体的电子结构和晶体极性成为可能⁴²。我们课题组通过Ag单原子在g-C₃N₄ (CN)结构空腔中的锚定实现了电荷在七嗪结构单元上的重新排布, 诱导局部极化态发生变化, 增加了面内压电极化⁴³。由DFT计算的CN沿a轴方向的偶极矩可知, 锚定Ag单原子后偶极矩增加了约1倍, 进一步证实了单原子锚定是一种新颖有效的极性增强策略(图2d,f)。

3.2.2 畴结构调控

作为压电体的子类, 铁电体由具有不同方向和大小的铁电畴组成。固有偶极子在宏观晶体中无序排列, 电介质中偶极矩矢量之和为零。施加外电场极化和退火处理可以促进偶极子的定向排列, 增强铁电体的宏观极化。因此, 经过畴结构调控后, 铁电体的压电性将大幅提高, 为光生电荷的分离提供充足的驱动力⁴⁴⁻⁴⁶。

电晕极化是对铁电体粉末催化剂进行电极化处理的简单有效的方法⁴⁷。Wu等人构建了极化的BiFeO₃/TiO₂核壳异质结并展现出优异的压电光催化降解活性, 相比于未极化的样品性能提高了235%。在光照和超声辐照下, 铁电极化增强的压电电场使得界面能带进一步弯曲, 促进了电子和空穴的界面转移⁴⁸。同样的, Vaish等人在BaTiO₃陶瓷上实现了电极化增强的压电光催化灭菌活性。极化的BaTiO₃具有更高的电荷分离效率和表面电势, 使其在机械振动和光照下驱动氧活性物种(ROS)的快速生成⁴⁹。此外, Wang等人进一步将极化的BaTiO₃/TiO₂阵列和Au纳米颗粒(NPs)结合, 通过协同压电极化和局域表面等离子体共振(LSPR)促进了光动力灭菌活性⁵⁰。电场增强的压电极化和铁电剩余极化促进了三元异质结界面处的电荷连续迁移, 产生了大量ROS并用于细菌灭活。

单畴铁电体具有均一的偶极子排列, 在没有外电场极化的条件下也能保持较高的自发极化强度^{51,52}。Hu等人通过溶胶-凝胶辅助的电纺丝法和退火处理制备了具有单畴结构的BaTiO₃纳米纤维

(图3a), 并通过PFM证实了单畴结构由高度结晶的电偶极子组成(图3b,c)⁵³。得益于偶极增强促进的压电-光电子效应, 一维纳米纤维丰富的表面活性位点和界面电荷的快速迁移, BaTiO₃纳米纤维与TiO₂组成的核壳结构表现出较高的压电光催化降解速率常数, 达到0.06 min⁻¹。因此, 调控铁电畴的方向和大小可以有效地增强自发极化, 进而促进光生电荷的分离和转移。

此外, 极性晶体沿着极化方向定向生长有利于宏观极化的增强, 进一步产生更大的压电电势促进光催化活性。例如, ZnO沿着*c*轴方向生长为更长的棒状结构增强了压电极化。我们课题组也证实了BiOIO₃单晶纳米带沿[001]方向的定向生长导致IO₃多面体的偶极矩叠加, 增强了宏观极化强度⁵⁴。

3.2.3 相结构调控

理论和实验研究表明, 构建两相共存和相边界是提高压电响应的有效策略。一方面, 由于两相的相互作用, 压电体的晶格畸变会进一步增大⁵⁵。另一方面, 多相共存提供了更多的自发极化方向, 在变晶相界(MPB)处较低的吉布斯自由能有利于畴切换和极化反转⁵⁶。

Bao等人以Ba_{1-x}Ca_xTiO₃为模型研究了相结构对压电光催化活性的影响⁵⁷。结果表明, 得益于富Ba的铁电四方相和富Ca的介电正交相的相互作用, 接近溶解度极限的两相Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃固溶体相比于单相的BaTiO₃具有更强的压电性, 为光生电荷的分离提供了更强的驱动力。同时, 两相之间的能带排列也进一步促进了载流子的有效分离。此外, Ding等人构建了六方CdS (H-CdS)和立方

CdS (C-CdS)所组成的相结, 提高了压电光催化产氢性能(图3d)⁵⁸。在有助催化剂和牺牲剂的条件下CdS相结的产氢速率分别是H-CdS和C-CdS的1.4和5.3倍。DFT和SHG证明了相结中增强的宏观极化来源于H-CdS和C-CdS界面处CdS₄四面体单元的畸变, 进一步促进了光生电子和空穴的分离(图3e)。类似的, Liu等人通过H-CdS和C-CdS之间存在的相变残余应力增强了CdS的自发极化, 提高了压电-光电化学活性⁵⁹。

构建MPB也能显著提高催化剂的压电响应。Xu等人将BiFeO₃纳米纤维的A位点和B位点分别用Pr离子和Mn离子掺杂取代, 在抑制氧空位浓度和Fe离子的稳定性的同时, 引入了菱形相到四方相的MPB, 从而获得了更好的铁电性能和更低的漏电流⁶⁰。因此共掺杂的BiPrFeMnO₃在磁力搅拌下能产生更大的压电电势, 促进光生载流子的快速分离, 从而高效地催化降解染料。

3.3 异质结构建

构建异质结是促进电荷空间分离的有效途径。此外, 同时具有光电响应和压电性的催化材料数量有限, 构建异质结极大地拓展了压电光催化剂的选择。将不同材料的优点相结合, 也能进一步提高了催化转换的效率。目前, 基于电荷分离的异质压电光催化系统主要有II型结、p-n结、Z型异质结和其他压电复合物等。

3.3.1 II型结

对于II型异质结, 一个半导体的导带(CB)和价带(VB)位置始终负于另一个半导体, 形成了相互交错的能带排列, 可实现光生电子和空穴在不同半导体上的空间分离⁶¹。构建具有压电响应的II型

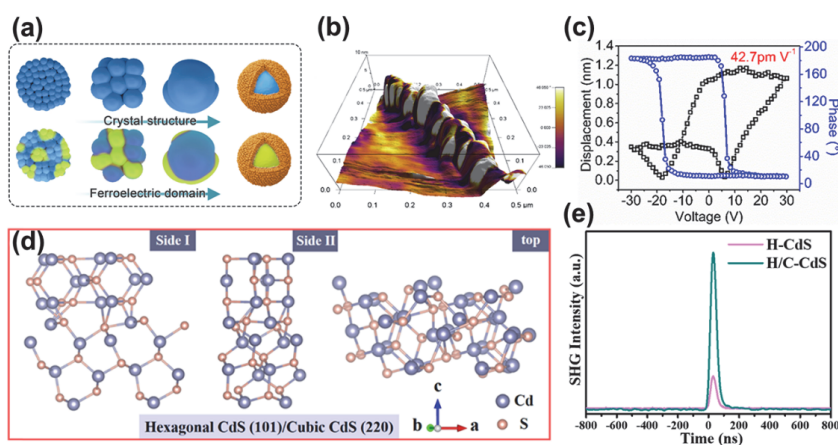


图3 畴和相结构调控

Fig. 3 Domain and phase structure regulation.

The (a) evolution of the crystal structure and (b, c) piezoelectricity of BaTiO₃ nanofibers. The (d) phase structure and (e) SHG of H-CdS/C-CdS. (a–c) Adapted with permission from Ref. 53, Copyright 2022, Elsevier publisher. (d, e) Adapted with permission from Ref. 58, Copyright 2021, Elsevier publisher.

异质结不仅加速了体相电荷的快速分离,也进一步促进了电荷的界面转移和空间分离。一些典型的II型异质结已被证明是优秀的压电光催化剂,如ZnO/BaTiO₃, TiO₂/BaTiO₃和BaTiO₃/KNbO₃等⁶²⁻⁶⁴。

Yang等人通过DFT研究了应力诱导的压电电场对BaTiO₃和TiO₂界面电荷密度分布和界面电荷转移的影响(图4a)⁶⁵。结果表明,由于BaTiO₃的CB位置负于TiO₂,电子被激发到BaTiO₃的Ba 4d轨道后会迁移到TiO₂的Ti 3d轨道,而VB中的空穴则从TiO₂的O 2p轨道转移到BaTiO₃的O 2p轨道,促进了载流子的分离(图4b)。随着压电电场的施加,电荷重新分布使得电子进一步在TiO₂的O原子附近聚集。此外,无论施加正电压还是负电压,界面处TiO₂一侧的电子云密度都会增加,意味着压电场的存在可以增强电子的传递,但可能不足以改变电子迁移的方向。类似的,Zhai等人通过构建BiOX/BaTiO₃压电异质结实现了界面化学电势差和压电电势差的良好协同,极大地抑制了光生载流子的复合,显著提高了压电光催化活性⁶⁶。Liu等人将单畴PbTiO₃和CdS结合构建了II型异质结,利用周期性应力产生的交变压电电场抑制了铁电极化场的屏蔽效应,进一步促进了电荷有效分离⁶⁷。此外,形成异质结可以同时促进光吸收和电荷分离。Xue等人制备了CuS/ZnO异质结并在太阳光和超声辐照下实现了快速的亚甲基蓝(MB)降解⁶⁸。CuS优异的可见光吸收、ZnO纳米线提供的压电极化电场和II型结界面的内建电场共同促进了光生电子和空穴对的产生和分离,提高了压电光催化效率。

3.3.2 p-n结

尽管II型异质结可以实现电荷的空间分离,但克服半导体上超快的电子-空穴复合仍需要更强的驱动力。当p型半导体和n型半导体接触后,电子和空穴将持续扩散直到系统达到费米能级平衡,从而在界面区域内形成内部电场,即空间电荷区域。因此,由于内部电场和能带排列之间的协同作用,p-n结中光生电子和空穴的分离效率相较于II型结更高。压电极化电场和内部电场的相互作用将进一步促进电荷分离,提高表面氧化还原反应活性⁶⁹。

Qin等人在n型环状Ti₃₂氧团簇和p型CuS之间插入压电BaTiO₃中间层形成了三层异质结,协同压电极化和半导体光激发性质实现了高效的四环素降解⁷⁰。BaTiO₃在机械振动下产生的极化电场抑制了CuS和Ti₃₂氧团簇界面处光生载流子的复合,提高了光催化活性。具有层状晶体结构的p型BiOBr和n型Bi₂MoO₆更有利于形成紧密的p-n结。

BiOBr在超声激发下产生的压电极化电荷进一步强化了界面内建电场,促进了光生电荷的分离和界面转移,提高了压电光催化活性⁷¹。此外,Chang等人通过压电极化调控p型BiFeO₃和n型ZnO的界面能带弯曲和肖特基势垒,使其具有合适的能带位置和延长的载流子寿命,结合p-n结增强的压电响应实现了多功能应用⁷²。通过协同Ag₃PO₄和ZnO界面处形成的化学电势以及ZnO纳米线中机械力诱导的压电电势,Yao等人将染料的降解效率提高了4.13倍,进一步证实了紧密界面的构建是提高压电光催化活性的有效途径⁷³。

3.3.3 Z型结

尽管上述异质结都能有效地促进电荷分离,但由于还原和氧化反应分别发生在具有较低还原和氧化电位的半导体上,牺牲了电子和空穴的氧化还原能力。直接Z型结使得催化剂具有高效电荷分离的同时保持较强的氧化还原活性,提高了催化效率。压电极化电荷诱导的能带弯曲能进一步促进Z型结界面电子和空穴的复合,同时抑制体相电荷的快速复合,优化了光催化活性⁷⁴⁻⁷⁶。

Lan等人通过共价键将共价有机框架(COFs)和压电材料结合形成了Z型核壳异质结。BiFeO₃纳米片产生的压电极化场有效地调控了界面能带弯曲,协同界面电场和压电电场促进了电子和空穴分别在TpPa-1-COF和BiFeO₃上的空间分离,实现了优异的压电光催化水分解性能(图4c)⁷⁷。此外,DFT结果表明,在析氧反应过程中*OOH的形成具有最高的吉布斯自由能(ΔG),是反应的决速步。在BiFeO₃@TpPa-1-COF异质结中引入极化电场可以为电荷载流子分离提供有效的驱动力,降低了形成*OOH的 ΔG ,提高了析氧反应速率(图4d,e)。

有趣的是,Xue等人发现压电场的引入会改变电子在界面的迁移方向⁷⁸。由于功函数的差异,ZnO和MoS₂接触导致其能带分别在异质界面处向下和向上弯曲,形成典型的II型异质结构,使得光生电子转移到ZnO上而空穴流向MoS₂。ZnO纳米棒在水流剪切力的作用下产生弯曲变形,产生的压电极化电场有效调控了界面能带弯曲,显著降低了ZnO的CB和MoS₂的VB之间的势垒高度,有利于ZnO的CB电子和MoS₂的VB空穴直接复合,显现出典型的直接Z型异质结特性。因此,水流驱动的压电电场调节了ZnO/MoS₂界面的电荷迁移方式从II型转变为Z型,改变了电子和空穴的转移方向。

3.3.4 其他压电复合物

虽然一些不具备半导体性质的压电体无法与光催化剂之间形成有利的能带排列,但其高效的

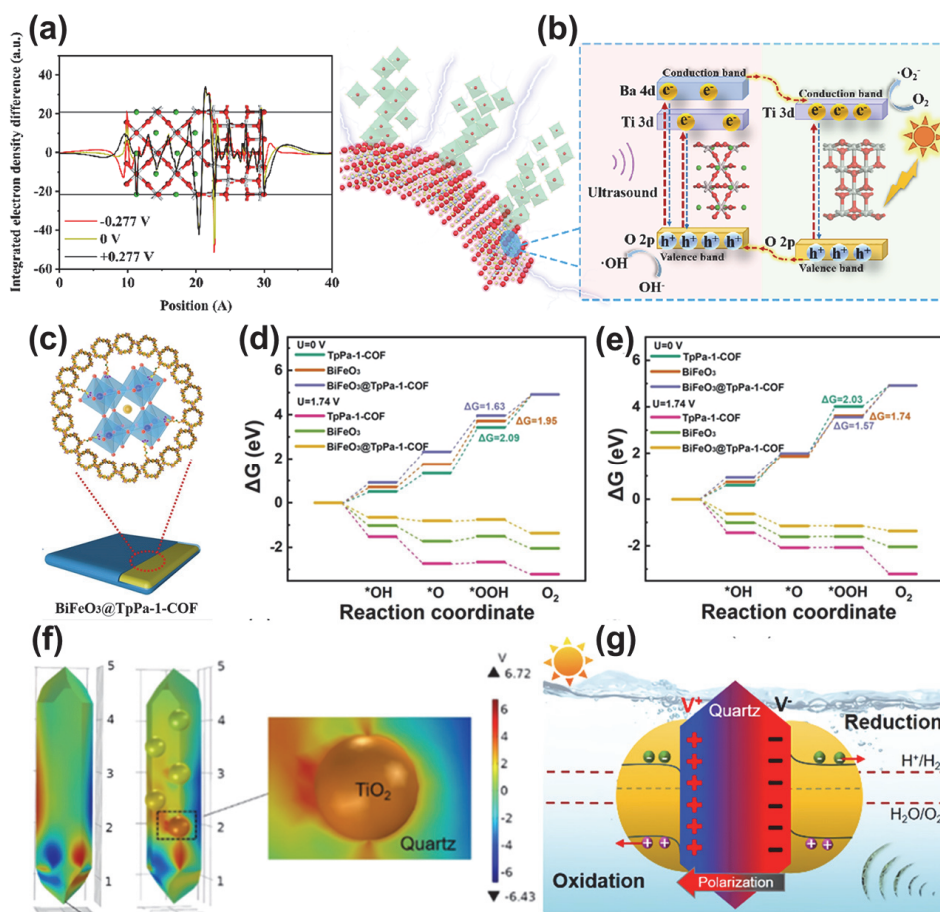


图4 异质结和压电复合物构建

Fig. 4 Heterostructure and piezoelectric composites construction.

The (a) electron density difference and (b) interfacial charge transfer of $\text{BaTiO}_3@\text{TiO}_2$. The (c) core-shell structure and ΔG changes of intermediate states in OER (d) without and (e) with piezoelectric effect. The (f) piezoelectric potential distribution and (g) working mechanism of quartz/ TiO_2 . (a, b) Adapted with permission from Ref. 65, Copyright 2022, Elsevier publisher. (c–e) Adapted with permission from Ref. 77, Copyright 2022, John Wiley and Sons.

(f, g) Adapted with permission from Ref. 81, Copyright 2022, Elsevier publisher.

压电势输出仍然可以为光催化剂提供额外的电场，驱动光生载流子分离，促进光催化太阳能转换^{79,80}。

石英是一种稳定高效的压电晶体。Wu等人利用石英晶体在机械力作用下产生的压电势作为内部偏压，调节 TiO_2 的能带结构，促进光生电子和空穴的分离。最后，一种自供电的光电化学微系统得以形成，其通过压电势辅助的光催化过程对有机染料降解和析氢反应表现出显著的催化作用⁸¹。FEM结果表明，石英上 TiO_2 颗粒的数量与压电势的大小呈正相关，表明机械应力诱导的压电势可以在界面区域进一步富集，进一步延长了载流子的寿命(图4f,g)。此外，聚四氟乙烯(PTFE)中的电荷捕获位点可以存在于链上的电负性基团、相邻分子以及无定形和结晶PTFE的界面区域之间，使得其可以通过多空隙的空间电荷驻极体产生压电效应⁸²。当PTFE和 TiO_2 形成核壳结构时，

压电势促进了PTFE和 TiO_2 界面的能带弯曲，加速电子从PTFE上的氟原子转移到 TiO_2 的氧原子上。

3.4 表面工程

催化剂的表面原子组成和电子结构对催化反应的活性和选择性至关重要，表面电荷分离和反应活性位点调控使得光催化剂的表面工程受到了广泛关注^{83–85}。压电极化电场以及其诱导的表面能带弯曲促进了体相和表面的电荷分离。然而，受限于空间电荷区域的宽度和屏蔽效应，表面能带弯曲提高的电荷分离效率仍然不足以克服快速的表面电荷复合，进一步加快载流子在表面的迁移和构建合适的反应性位点是改善压电光催化活性的关键。

3.4.1 表面空位

空位是晶体中的一种点缺陷，代表了原子在晶格位置中的缺失，通常属于材料的固有缺陷，如肖特基缺陷或弗伦克尔缺陷。表面空位可以调节

电子结构,从而调节半导体光催化剂的物理性质,如光吸收、电荷分离、载流子寿命、电导率和功函数等。通过热处理、化学还原和刻蚀、离子掺杂、机械化学过程和原子层沉积等方法可以形成丰富多样的空位类型,促进表面反应动力学。

Wu等人通过热还原法在铁电 ZnSnO_3 纳米线中构建合适浓度的氧空位提高了压电光催化产氢性能,7 h的产氢量达到 $6000 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (图5a,b)⁸⁶。虽然氧空位的存在削弱了 ZnSnO_3 的自发极化强度,但适量的氧空位可以作为施主能级延长载流子的寿命,提高载流子的浓度(图5c)。光激发的电子和空穴在压电极化场的作用下高效分离,为催化反应提供了更多的活性载流子。类似的,Liu等人通过葡萄糖辅助的水热法在 BaTiO_3 表面引入了大量氧空位,并将过量的葡萄糖进一步在表面碳化形成了 $\text{BaTiO}_3@\text{C}$ 核壳结构⁸⁷。尽管氧空位抑制了 BaTiO_3 的压电极化,但其为污染物分子的吸附和活化提供了更多的活性位点,增强了表面反应动力学。不同的是,Wang等人通过实验和理论计算

证明了 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 在 $\{001\}$ 晶面上的氧空位增强了内部极化和压电响应,进一步抑制了光生电荷的复合,增强了压电光催化氧还原活性⁸⁸。

此外,有研究表明 H_2O_2 刻蚀 CdS 产生的表面S空位不仅增加了载流子的浓度,还更容易成为应力集中点诱导压电极化电场的产生,促进光生电荷的快速分离,为水分解反应提供了充足的活性位点^{89,90}。Li等人利用 NaOH 刻蚀将 Bi_2WO_6 中的类钙钛矿 $(\text{WO}_4)^{2-}$ 层部分去除,导致了更高程度的多面体畸变和氧空位的产生,从而增强了内部压电极化,进一步改善了载流子的分离和迁移行为⁹¹。因此,表面空位的构建不仅可以为催化过程提供更多的活性载流子和表面活性位点,其对晶体结构的调控还能增强内部极化,为电荷的体相和表面分离提供更强大的驱动力。

3.4.2 晶面

催化剂的不同晶面具有不同的表面原子组成、表面态、能带结构、载流子迁移率和吸附特征,对催化反应的活性和选择性具有较大的影响。通

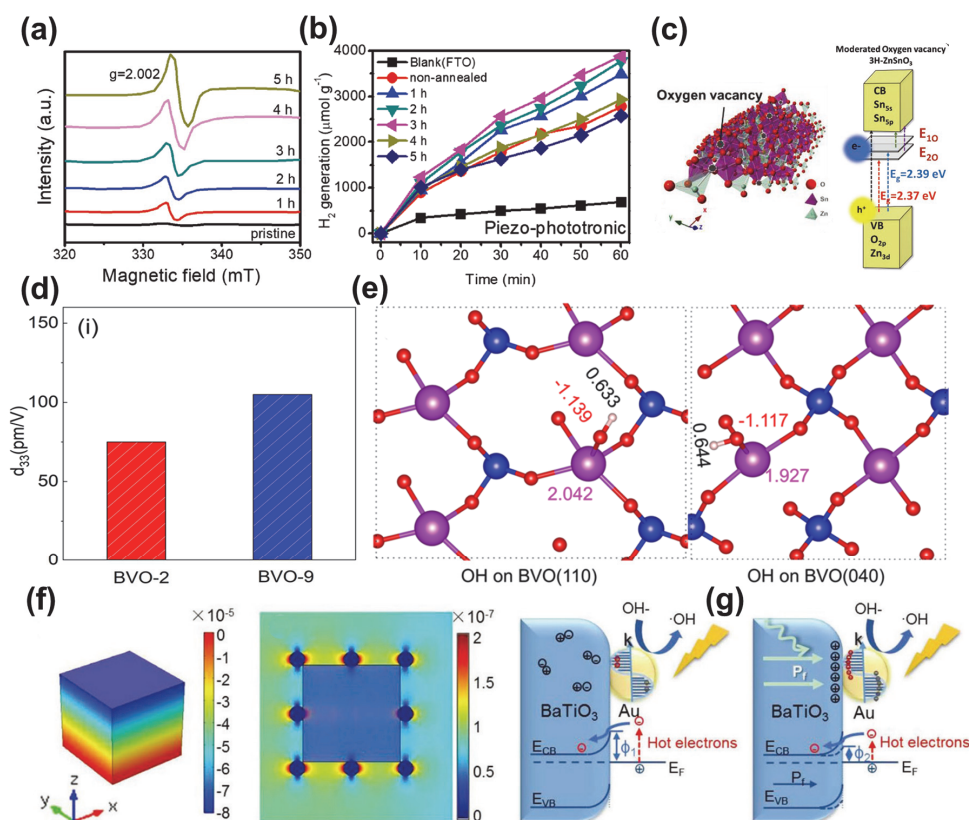


图5 表面空位、晶面和活性位点调控

Fig. 5 Modulation of the surface vacancies, facets and active sites.

(a) EPR spectra, (b) the amount of hydrogen evolution and (c) electron transition mechanism of oxygen vacancies enriched ZnSnO_3 . The corresponding (d) d_{33} values and (e) adsorption structures of the adsorbed OH on the different facets of BiVO_4 . (f) The local electric field of Au NPs and (g) interfacial charge transfer of Au NPs/ BaTiO_3 . (a–c) Adapted with permission from Ref. 86, Copyright 2019, John Wiley and Sons. (d, e) Adapted with permission from Ref. 92, Copyright 2022, Elsevier publisher. (f, g) Adapted with permission from Ref. 96, Copyright 2019, John Wiley and Sons.

常来说, 暴露具有高活性的晶面是促进表面电荷分离和反应活性的有效策略。

Liu等人以 BiVO_4 为模型研究了晶面对压电光催化活性的影响⁹²。结果表明, 与 BiVO_4 的 $\{110\}$ 面相比, $\{040\}$ 面不仅具有更窄的带隙和更高的载流子浓度, 而且具有更高的电荷分离效率, 使得其成为光催化活性晶面。相反的, PFM和DFT证明了 BiVO_4 在 $[110]$ 方向上产生更大的压电极化电场, 且 $\{110\}$ 面对OH具有更强的吸附活性, 有助于提高压电催化性能(图5d,e)。耦合光催化和压电催化能进一步提高催化活性, 而 $\{110\}$ 面相对较低的电荷分离效率可以通过强大的压电极化场来改善, 致使具有最优的压电光催化性能。

此外, 铁电极化电场促使单畴铁电体的极化电荷空间分布在对立的晶面上, 使得调控压电光催化反应的选择性成为可能。Bian等以 PbTiO_3 单晶为载体将铁电极化场和压电极化场协同, 导致电子和空穴分别在正极化晶面和负极化晶面富集, 促进不同晶面对污染物分子的选择性降解⁹³。 PbTiO_3 的负极化晶面吸附阳离子染料, 如RhB和MB, 压电增强的极化电场促进了空穴对染料的氧化分解。而甲基橙(MO)等阴离子染料吸附在 PbTiO_3 的正极化晶面, 导致反应活性物种(空穴)与反应物的分离, 增强的压电极化场进一步抑制了降解活性。

3.4.3 金属负载

金属共催化剂的负载不仅可以增强光催化剂的光吸收, 促进载流子的产生和界面转移, 还能显著降低表面反应的活化能垒, 提高表面反应效率。其中, 诸如Au、Ag和Pt等具有较高表面电荷载流子浓度的金属通过LSPR效应与入射光发生强烈的相互作用, 使得其在可见光或近红外光范围内表现出可调谐的吸收率, 同时产生高能热电子。因此, LSPR效应和肖特基结的形成导致等离子体光催化剂具有更高的载流子浓度和电荷分离效率^{94,95}。然而, 热电子通常具有飞秒至皮秒范围内的短暂寿命, 严重阻碍了它们在催化反应中的有效利用。压电极化电荷能有效调节催化剂和金属之间的能带结构, 进一步改善界面的电子转移, 协同LSPR效应和压电光电子学效应进一步提高了等离子体光催化剂的活性。

Wang等人通过在 BaTiO_3 纳米立方体上修饰Au NPs将异质结构中的表面热电子和压电光电子学效应相耦合, 提高了光催化降解性能⁹⁶。Au NPs周围的电磁场有助于光生热电子的产生并越过肖特基势垒转移到 BaTiO_3 上, 导致热空穴在Au上富

集(图5f)。超声诱导的压电极化电场进一步抑制了热电子-空穴对的复合, 降低了界面的肖特基势垒, 致使更多LSPR激发的热空穴进入Au NPs和溶液的界面发生氧化反应, 提高了压电光催化降解活性(图5g)。类似的, Li等人引入压电电势降低了ZnO纳米阵列和Au NPs的肖特基势垒, 提高了热电子从Au NPs到ZnO的注入效率, 实现了压电极化促进的全光谱光催化染料降解⁹⁷。Zhang等人利用异质结中的压电极化电场将高能LSPR热电子从Au NPs转移到相邻的 AgNbO_3 中, 有效促进了载流子分离⁹⁸。此外, 非贵金属等离子体催化剂展示了更广阔的应用前景。Wang等人将 Al@BaTiO_3 负载在Ti网上实现了优异的压电光催化水分解性能。内置的压电场在光催化过程中发挥着重要作用, 进一步促进了光生电子和空穴的分离⁹⁹。

3.4.4 表面活性位点

电荷载流子从体相迁移到表面后, 在表面活性位点进行反应物分子的吸附和活化。因此, 表面活性位点的构建不仅改变了催化剂表面的电子结构, 促进载流子的表面分离, 还进一步促进了反应物的吸附和活化, 是提高压电光催化活性的重要手段。

在表面进行亲水官能团修饰可以有效提高亲水性, 促进光生电子和空穴的分离, 从而提高催化制氢效率。Cao等人在 SrTiO_3 表面修饰OH官能团实现了增强的压电光催化产氢性能¹⁰⁰。OH修饰不仅可以提高亲水性, 促进催化剂和水分子的接触, 而且还在表面产生了氧缺陷, 加速电荷分离和转移。此外, 酸化处理会对催化剂的表面和边缘产生轻微腐蚀, 为质子的吸附提供丰富的活性位点。Jing等人利用酸化的 La_2NiO_4 将压电催化和光催化相结合, 大大提高了海水分解的析氢活性¹⁰¹。光生载流子在压电极化场的作用下有效地分离并迁移到表面活性位点, La_2NiO_4 表面上的活性位点随着酸浓度的增加而增加, 促进了海水中质子的吸附和活化。

4 能源应用

传统化石燃料的过度使用不仅加速了不可再生资源的枯竭, 还造成了严重的环境污染和加剧了全球变暖。压电光催化将太阳能和机械能高效地转换为化学能, 为缓解能源问题提供了新的途径。此外, 压电极化不仅提高了电荷分离效率, 还能有效调节催化剂的能带结构以满足目标反应的热力学限制, 使得其广泛应用于能源领域, 如水分解产氢、 H_2O_2 合成、 CO_2 还原和有机合成等, 我们

将其能源应用总结在表1中。

4.1 水分解产氢

化石燃料的大量消耗和严重的环境污染进一步推动了清洁能源的开发。氢气作为一种二次能源具有较高的能量密度，且在空气中燃烧后的产物只有水，是代替传统碳氢燃料的一种清洁高效的能源¹⁰²。以太阳能和机械能等自然界中广泛存在的能量形式为激发源诱导半导体进行高效的水分解反应是解决制氢效率不足的有效途径，压电催化促进的光催化和光电催化水分解也受到了越来越广泛的关注。

一些具有光电活性和压电响应的半导体有利于实现光催化和压电催化的耦合，展现出优异的压电光催化水分解活性，如CdS、MoS₂、ZnO、La₂NiO₄、NaNbO₃、SrTiO₃、Bi₂WO₆和BiFeO₃等^{103–111}。我们课题组制备了具有可见光吸收的一维Cd_{0.4}Zn_{0.6}S纳米棒，在光照和超声激发下实现了较高的产氢速率，远超单独在超声或光照下的产氢性能¹¹²。固溶体的形成同时优化了光吸收和压电响应，促进了光生电荷的产生和分离(图6e)。同时，一维棒状结构提高了催化剂对应力的敏感性，诱导还原和氧化反应分别发生在Cd_{0.4}Zn_{0.6}S纳米棒的尖端和

表 1 压电光催化的能源应用总结

Table 1 Summary of the energy applications of piezo-photocatalysis.

Catalysts	Design strategy	Reaction solution	Reaction conditions	Activities	Ref.
Water Splitting H ₂ production					
Cd _x Zn _{1-x} S nanorods	Morphology modulation	Lactic acid, 1% (wt) Pt	300 W Xe lamp, 150 W ultrasonic	H ₂ : 4.45 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	112
Bi _{0.5} Na _{0.5} TiO ₃	Polarization modulation	Triethanolamine, 1% (wt) Pt	300 W Xe lamp, 150 W ultrasonic	H ₂ : 158 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	113
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Polarization modulation	HI solution	500 W tungsten-halogen lamp, 90 W ultrasonic	H ₂ : 23.30 μmol·h ⁻¹	114
CN nanosheets	Morphology modulation	Glucose	300 W Xe lamp, 280 W ultrasonic	H ₂ : 12.16 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	115
Cyano groups grafted CN nanosheets	Surface engineering	Na ₂ SO ₃ , Pt	300 W Xe lamp, 40 kHz ultrasonic	H ₂ : 13.53 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	116
CdS nanosheets	Morphology modulation	0.1 mol·L ⁻¹ Na ₂ S and Na ₂ SO ₃	300 W Xe lamp, 100 W ultrasonic	H ₂ : 633 μL·h ⁻¹	105
CdS nanorod arrays	Morphology modulation	Pure water	300 W Xe lamp, 100 W ultrasonic	H ₂ : 20 μL·h ⁻¹	106
La ₂ NiO ₄ nanoplates	Morphology modulation	Pure water	300 W Xe lamp, 100 W ultrasonic	H ₂ : 1.09 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	107
SrTiO ₃	Polarization modulation	CH ₃ OH, 1% (wt) Pt	300 W Xe lamp, 60 W ultrasonic	H ₂ : ~70 μmol·h ⁻¹	109
Co-doped MoS ₂	Polarization modulation	0.05 mol·L ⁻¹ ammonium borate	50 W NIR light, 200 W ultrasonic	H ₂ : 1.53 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	111
BaTiO ₃ @MoSe ₂	Heterojunction	CH ₃ OH solution	150 W Xe lamp, 300 W ultrasonic	H ₂ : 4.53 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	126
KNbO ₃ @MoS ₂	Heterojunction	Triethanolamine, 1% (wt) Pt	300 W Xe lamp, 110 W ultrasonic	H ₂ : 96 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	127
Au@MoS ₂	Surface engineering	CH ₃ OH solution	200 W Xe lamp, 300 W ultrasonic	H ₂ : 2.98 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	117
TiO ₂ @ZnO	Heterojunction	CH ₃ OH solution	50 W Xe lamp, 50 W ultrasonic	H ₂ : 3.05 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	122
ZnO@ZnS@MoS ₂	Heterojunction	5 mmol·L ⁻¹ Na ₂ S and Na ₂ SO ₃	100 W Xe lamp, 200 W ultrasonic	H ₂ : 10.42 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	124
ZnS-V _S @Bi ₂ S ₃ @PVDF	Heterojunction	1 mol·L ⁻¹ Na ₂ S and Na ₂ SO ₃	300 W Xe lamp, 100 W ultrasonic	H ₂ : 10.07 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	125
Ti ₃ C ₂ T _x @ZnO	Heterojunction	Triethanolamine solution	300 W Xe lamp, 200 W ultrasonic	H ₂ : ~16 μmol·h ⁻¹	121

to be continued

continued Table 1

Catalysts	Design strategy	Reaction solution	Reaction conditions	Activities	Ref.
H ₂ O ₂ synthesis					
Bi ₄ NbO ₈ Br nanosheets	Polarization modulation	Ethanol solution	300 W Xe lamp, 240 W ultrasonic	792 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	129
Nb-doped BaTiO ₃ @C	Polarization modulation	Ethanol solution	300 W Xe lamp, 150 W ultrasonic	1.36 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	130
BiFeO ₃ @BiOCl@BiVO ₄	Heterojunction	Ethanol solution	50 W Xe lamp, 100 W ultrasonic	1.13 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	134
BiVO ₄ @BaTiO ₃	Heterojunction	Ethanol solution	300 W Xe lamp, 150 W ultrasonic	4.68 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	135
ZnS@In ₂ S ₃ @BaTiO ₃	Heterojunction	Ethanol solution	300 W Xe lamp, 150 W ultrasonic	3.78 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	136
LaFeO ₃ @ZnFe ₂ O ₄ @La ₂ O ₃	Heterojunction	Pure water	300 W Xe lamp, 180 W ultrasonic	403 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	137
CN@PDI-CN	Homojunction	Pure water	300 W Xe lamp, 200 W ultrasonic	$\sim 10.43 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	138
V-BiOIO ₃ @FTCN	Heterojunction	Pure water	300 W Xe lamp, 200 W ultrasonic	$\sim 0.96 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	132
CO ₂ reduction					
ZnO nanorods	Morphology modulation	Pure water	300 W Xe lamp, ultrasonic	CO: 0.32 $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ CH ₄ : 0.03 $\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$	142
BiVO ₄ @PDMS-PZT	Heterojunction	Pure water	300 W Xe lamp, loading mass of ~ 9 g	CO: 1.37 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ CH ₄ : 2.41 $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	141
Organic synthesis					
Ag@Bi ₅ O ₇ I	Surface engineering	CH ₃ OH solution, N ₂	300 W Xe lamp, 60 W ultrasonic	NH ₄ ⁺ : 240.30 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	145
CuS@KTa _{0.75} Nb _{0.25} O ₃	Heterojunction	CH ₃ OH solution, N ₂	300 W Xe lamp, 60 W ultrasonic	NH ₄ ⁺ : 36.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	144
Bi ₄ NbO ₈ Br-V ₂ O ₅ nanosheets	Surface engineering	Acetonitrile, benzylamine, O ₂	300 W Xe lamp, ultrasonic	Conversion rate: 56.25% Selectivity: 90%	146
BaTiO ₃ @ZnIn ₂ S ₄	Heterojunction	Acetonitrile, benzylamine, H ₂ O	300 W Xe lamp, ultrasonic	C-N coupling products: 5.59 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	147

侧边, 空间分离的反应位点有利于催化活性的进一步提升(图6f)。Zhang等人利用高电导率的Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃实现了优异的压电光催化产氢性能, 并提出了电导率而非压电系数是决定压电催化和压电光催化的主要因素¹¹³。有机卤化铅钙钛矿, 如CH₃NH₃PbI₃, 具有丰富的光电特性, 包括可调谐的直接带隙、宽带吸收、高双极迁移率等, 使其在太阳能电池和光电探测器中广泛应用。通过能带调控满足水分解的热力学条件, 有机卤化铅钙钛矿成为了一种优秀的压电光催化产氢的候选材料¹¹⁴。

值得注意的是, 由于反常压电效应, 一些非压电体展现出了令人意想不到的催化产氢活性。我们课题组制备了超薄的CN纳米片并在未使用助催化剂和牺牲剂的条件下实现了超高的光压电催化产氢性能, 产氢速率可达12.16 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ (图6a)¹¹⁵。DFT和FEM结果表明, CN的强压电性来源

于极性七噁单元在 a 轴方向上的叠加和结构中三角形空腔引发的挠曲电效应, 为水的还原反应提供了强大的电化学驱动力(图6b–d)。此外, 光增强的电荷转移使得CN纳米片能够保留更多的活性载流子, 并迅速迁移到力致缺陷所诱导的表面活性位点进行催化反应。为了进一步拓宽CN纳米片的光吸收范围, Wang等人通过氟化和脱氟策略将氟基和N缺陷引入CN的结构框架和边缘, 在维持高压电性的同时促进了对可见光的吸收, 进一步改善了光生电荷的产生和分离, 实现了高效的压电光催化析氢¹¹⁶。

异质结的构建使得在光催化析氢反应中引入压电极化电场变得便捷高效, 许多异质结构已被运用在压电光催化水分解反应中, 如Au/MoS₂、Bi₂WO₆/BiOBr、CuS/ZnO、Ti₃C₂T_x/ZnO、TiO₂/ZnO、WO₃/CdS和ZnO/ZnS/MoS₂等^{117–125}。Wu等人构建

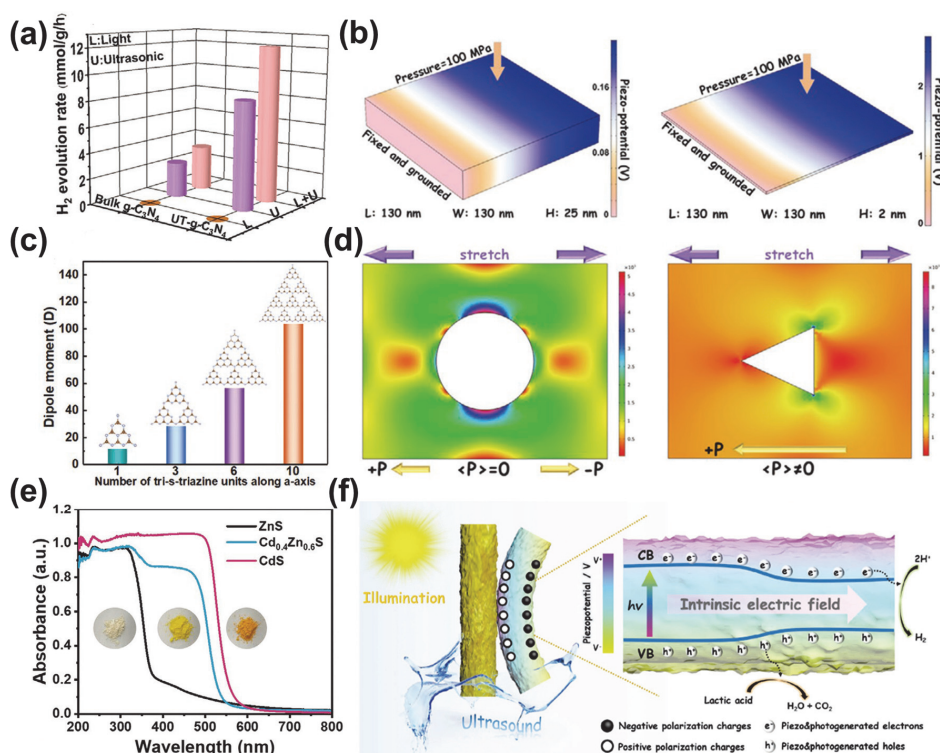


图6 压电光催化水分解制氢

Fig. 6 Piezo-photocatalytic water splitting for hydrogen generation.

The (a) hydrogen evolution, (b) piezoelectric potential distribution, (c) dipole moment and (d) polar distribution of ultrathin CN.

The (e) UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) spectra and (f) piezo-photocatalytic mechanism of $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ nanorods. (a–d) Adapted with permission from Ref. 115, Copyright 2021, John Wiley and Sons. (e, f) Adapted with permission from Ref. 112, Copyright 2022, John Wiley and Sons.

了 $\text{BaTiO}_3/\text{MoSe}_2$ 铁电异质结, 利用压电光电子学效应实现了超高的催化产氢效率¹²⁶。 BaTiO_3 在应力作用下产生的压电势为 MoSe_2 活性位点提供了内部电场, 抑制电子和空穴的复合, 有效调节了电催化氧化还原反应。Li等人通过构建 $\text{KNbO}_3/\text{MoS}_2$ 异质结将界面化学电势和压电极化电场相结合, 促进了光生载流子的有效分离, 增强了异质结的压电光催化产氢活性¹²⁷。

4.2 过氧化氢合成

过氧化氢(H_2O_2)常用于纸张漂白、纺织加工、废水处理、有机合成和消毒, 是一种具有多功能应用的氧化剂。此外, H_2O_2 更便于运输和储存, 是化石燃料的潜在替代品。光催化为合成 H_2O_2 提供了一条绿色高效的途径, 压电半导体在光催化 H_2O_2 合成中的广泛使用进一步提高了催化合成效率。

我们课题组制备了具有树枝状结构的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 固溶体, 促进了机械能的捕获和转化, 提高了载流子的浓度, 在纯水和空气条件下实现了较高的压电催化和光催化ORR产 H_2O_2 活性¹²⁸。此外, 具有层状晶体结构的 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ 纳米片展现出优异的可见光吸收和压电响应, 是耦合压电催化和光催化的良好载体(图7a,d)¹²⁹。得益于压电极

化电场及其诱导的表面能带弯曲, 光生电子和空穴在体相和表面快速分离, 促进了电子和氧气发生氧还原反应(图7b,c)。值得注意的是, 压电极化场不仅抑制了电荷复合, 还改变了电子的迁移路径, 使得电子同时迁移到 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ 纳米片中空穴富集的 $\{001\}$ 晶面和电子富集的 $\{110\}$ 晶面, 增加了ORR的表面活性位点(图7e)。Zhai等人利用碳量子点敏化Nb掺杂的 BaTiO_3 提高可见光吸收和载流子浓度¹³⁰。光敏剂将电子注入半导体的CB, 而压电极化进一步将电子迁移到半导体表面, 从而实现 H_2O_2 的快速合成, 速率可达 $1360 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。此外, 负载金属助催化剂和引入缺陷也被认为是提高压电光催化氧活化的有效策略^{131–133}。

异质结结构的构建使得调控催化剂的能带结构简单易行, 有利于基于催化反应设计高效的压电光催化剂。Jang等人在 $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4/\text{BiFeO}_3$ 上通过调控能带电位实现了对载流子界面转移的操控, 促进了 H_2O_2 的产生和积累¹³⁴。异质结界面形成的SBH随 BiFeO_3 的表面极性变化而变化。 BiFeO_3 的负极化电荷降低了SBH, 促进了电子从 BiVO_4 迁移到 BiFeO_3 并进行高效的 H_2O_2 合成; 而正极化电荷引发了向下的能带弯曲, 增加了SBH, 阻断了电子从

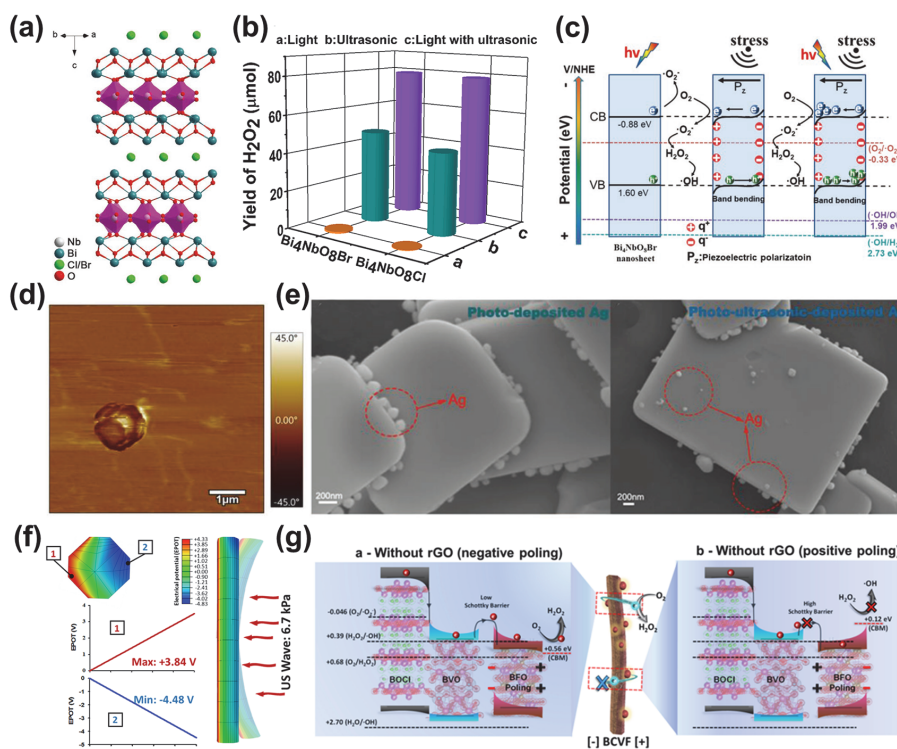


图7 压电光催化过氧化氢合成

Fig. 7 Piezo-photocatalytic H_2O_2 synthesis.

The (a) crystal structure, (b) H_2O_2 production, (c) surface band bending, (d) PFM image and (e) distribution of reduction sites of $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ nanosheets.

The (f) piezoelectric potential output and (g) SBH modulation of $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4/\text{BiFeO}_3$. (a–e) Adapted with permission from Ref. 129, Copyright 2020, John Wiley and Sons. (f, g) Adapted with permission from Ref. 134, Copyright 2022, Elsevier publisher.

BiVO_4 迁移到 BiFeO_3 进行 H_2O_2 的分解反应, 有利于 H_2O_2 的积累(图7f,g)。Zhai等人在I掺杂 $\text{BiVO}_4/\text{BaTiO}_3$ 异质结上光沉积Ag/Cu实现了压电光电子学效应和LSPR的良好协同, 促进了ORR活性¹³⁵。类似的, $\text{ZnS}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{BaTiO}_3$ 异质结构的形成不仅提高了催化剂的可见光活性, 还提供了压电极化电场促进光发电荷载流子的分离, 促进了 H_2O_2 的高效产出¹³⁶。Liu等人通过多相形成过程中的自建界面在半导体 LaFeO_3 和压电 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{La}_2\text{O}_3$ 相之间提供了紧密的晶粒间接触, 通过压电势的产生促进载流子的空间分离, 增强了光催化ORR活性¹³⁷。此外, Li等人合成了CN/PDI-CN同质结实现了高效的压电光催化 H_2O_2 合成¹³⁸。均苯四甲酸二亚胺(PDI)的引入诱导了 π - π 相互作用, 促进了电子的转移, 并将CN的平面弯曲成更具极性的多孔结构, 增强了压电响应。结合同质结和压电极化场促进的电荷分离和转移, 光电子在表面的ORR活性得以大幅提高。

4.3 CO_2 还原

大气中的 CO_2 浓度的不断增加导致全球平均气温持续上升, 如何有效降低大气中的 CO_2 水平并进一步将其转化已成为世界范围内的一个重要研

究课题。由于 CO_2 是一种热力学稳定的分子, 通过光化学方法将 CO_2 进行多步还原比水分解更具挑战性, 并且面临许多技术障碍。压电极化电场的引入为提高光催化 CO_2 转化效率和选择性提供了一条新的途径。然而, 目前该方面的研究仍处于起步阶段, 少量的研究证明了压电极化场对光催化 CO_2 还原活性和选择性的有效调控^{139,140}。

Han等人将(010)面暴露的 BiVO_4 纳米线生长在聚二甲基硅氧烷绝缘的压电换能器(PDMS-PZT)基底上, 通过压电静电场增强了 BiVO_4 光催化 CO_2 还原的活性和选择性¹⁴¹。结果表明, PZT在压力作用下产生的静电场在 BiVO_4 层形成了电势梯度, 促进了光生载流子的分离和转移, 并增加了载流子能量(图8a,c)。此外, DFT结果显示, 在静电场存在时, CO 之类的极性分子在 BiVO_4 表面的吸附能提高约30%, 意味着电场促进了极性分子或基团在光催化剂表面的吸附, 极大地提高产物的选择性(图8d)。因此, 当加载在PZT上的质量约为9 g时, 光催化 CO_2 还原的效率提高了5.5倍, 产物中 CH_4 的含量从29%提高到了64%(图8b)。同样的, Liu等人利用 ZnO 纳米棒的力致压电势提高了光生电子在表面的局部密度, 促进了 CH_4 的生成¹⁴²。

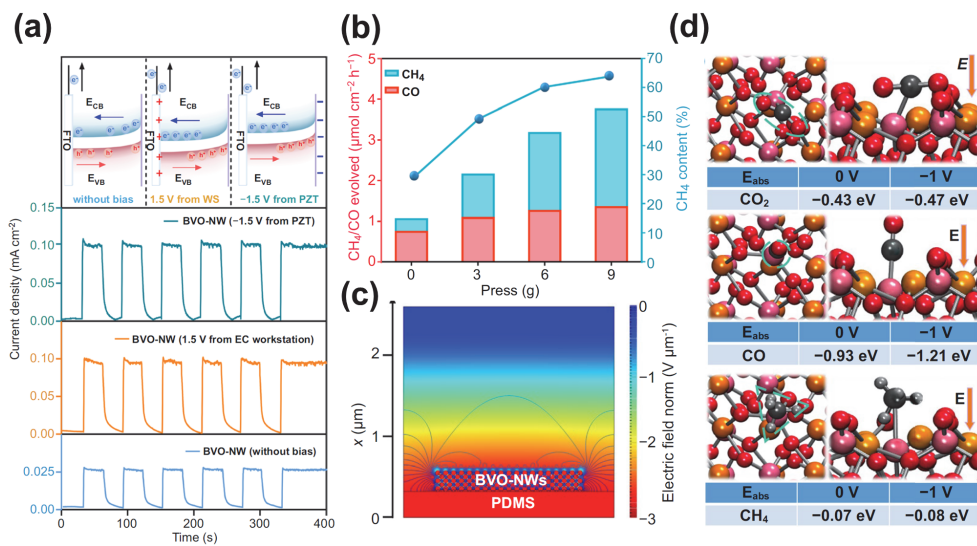
图8 压电光催化CO₂还原

Fig. 8 Piezo-photocatalytic CO₂ reduction.

(a) $I-t$ curves under electrostatic field. (b) CO_2 reduction over $\text{BiVO}_4/\text{PDMS-PZT}$. (c) The influence range of piezoelectric induced electrostatic field.

(d) Adsorption energy of CO₂, CO, and CH₄ on BiVO₄. Adapted with permission from Ref. 141, Copyright 2021, Springer publisher.

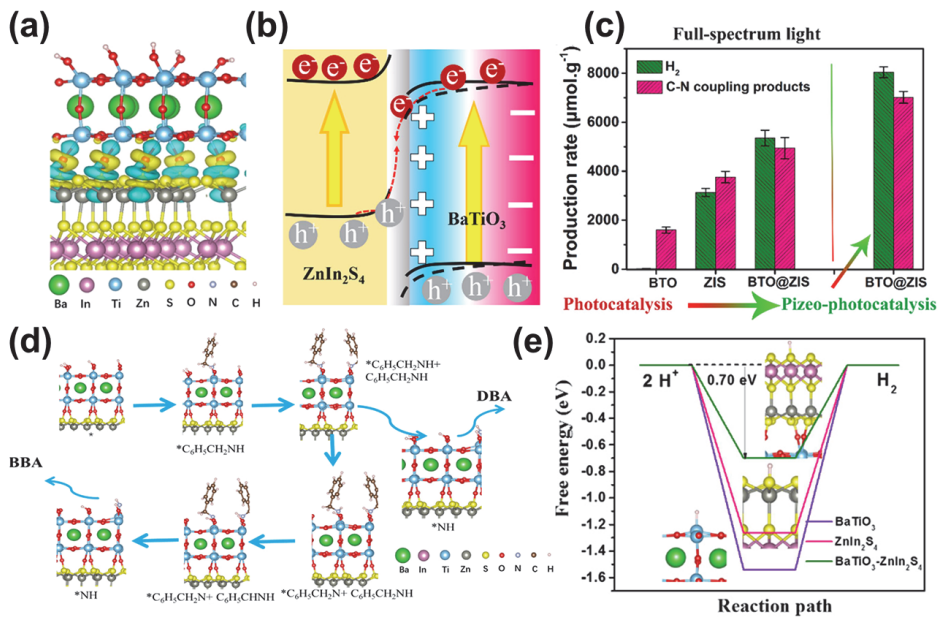


图9 压电光催化有机合成

Fig. 9 Piezo-photocatalytic organic synthesis.

The (a) Charge density difference, (b) schematic of Z-scheme system and (c) selective oxidation of benzylamine and H₂ evolution of BaTiO₃/ZnIn₂S₄.

(d) The process of benzylamine oxidation and (e) energy profile for H₂ production on BaTiO₃/ZnIn₂S₄. Adapted with permission from Ref. 147,

Copyright 2021, Elsevier publisher.

此外, Cao等人将CN与双功能ZnS相结合, 通过压电光催化将CO₂高选择性地还原为CH₄。ZnS的引入不仅作为助催化剂捕获了CN的光生电子, 还提供了压电极化电场, 驱动光生电荷从体相到表面的快速分离和转移。通过优化ZnS/CN的质量比, 进一步实现了CH₄选择性的提高^[43]。

4.4 有机合成

传统的有机合成步骤繁琐，所用的强氧化剂

往往具有毒性和腐蚀性，且其合成环境通常需要高温高压，造成了能源的过度消耗和严重的环境污染。光催化有机合成使得在温和条件下的有机物高效转化成为可能，然而，其效率仍未满足实际生产的需要。得益于压电光电子学的发展，协同环境中的机械能极大地促进了光催化能源转换的效率，为温和条件下的有机物合成提供了新的思路。近年来，压电光催化合成氨和一些小分子化合物

陆续被报道。

He等人通过水热法制备了 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ II型结,在超声波振动与模拟太阳光照射下实现了增强的固氮性能, NH_3 生成率达到了 $225.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。异质结的界面电场和压电极化电场促进了光生载流子的体相分离和界面转移,增强了氮还原活性¹⁴⁴。类似的, $\text{Ag}/\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 等离子体光催化剂也展现出压电极化增强的光催化固氮性能¹⁴⁵。

此外,机械力诱导的压电极化场促进了有机小分子的光催化选择性转化。Li等人通过在 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ 纳米片上构筑氧空位和协同压电极化促进了光催化苄胺选择性氧化制备*N*-亚苄基苄胺。氧空位和压电极化场可以协同促进光生电子和空穴的分离,优化 O_2 和苄胺分子的吸附和活化,提高光催化氧化的活性和选择性¹⁴⁶。此外,压电 $\text{BaTiO}_3@ \text{ZnIn}_2\text{S}_4$ Z型异质结的构建实现了产氢半反应和有机分子氧化反应的耦合,避免了牺牲剂的使用¹⁴⁷。DFT结果表明,Z型结的构建促使更多的电子通过界面S—O键从 BaTiO_3 转移到 ZnIn_2S_4 ,导致光生电子和空穴分别在 ZnIn_2S_4 和 BaTiO_3 上空穴分离,同时维持了较强的氧化还原能力(图9a,b)。此外,异质结具有最低的产氢能垒和*N*-苄基苄胺脱氢能垒,更有利于高效的质子还原和*N*-亚苄基苄胺合成(图9d,e)。同时,机械力引发的压电极化电场进一步加速了Z型结的电荷分离和转移,使其展现出增强的产氢($8041 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)和C—N偶联活性($5593 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) (图9c)。

5 结论与展望

太阳能的直接催化转换是缓解化石能源危机和环境恶化的一个重要和不可或缺的研究分支,机械能和太阳能的良好耦合将光催化技术发展到了一个多学科交叉的全新领域,同时为催化效率的提高创造了新的途径。机械振动诱导具有非中心对称晶体结构的压电体发生极化现象,并在两端产生电性相反的极化电荷,为光生载流子的高效分离提供了强大的驱动力。同时,压电极化电荷诱导的表面和界面能带弯曲不仅抑制了表面电荷的快速复合,还能进一步调控载流子在空间电荷区域的迁移,影响异质结界面的电荷传导动力学,实现了界面化学电势和压电电势的协同。由此,更多的活性电荷迁移到催化剂的表面活性位点,发生一系列的氧化还原反应,如水分解产氢、 H_2O_2 合成、 CO_2 还原和有机合成等能源领域的重要反应。尽管最近压电极化促进光催化反应的活性和选择

性取得了显著的进展,但它仍处于发展的早期阶段,关于这一研究领域的一些基本问题仍然存在。

首先,压电光催化反应的具体作用机制仍不明确,许多催化过程中的关键问题亟待解决。例如,机械力诱导的压电极化电荷不仅促进了光生载流子的有效分离,其是否参与氧化还原反应仍存在争议。有研究表明,压电束缚电荷不会溢出催化剂表面发生反应,只为自由载流子和光生电荷的分离和转移提供驱动力。然而,压电效应产生的极化电势可以直接驱动电化学氧化还原反应,不需要光激发的电子和空穴。尽管能带理论和屏蔽效应对机械力诱导的化学反应进行了解释,但活性载流子的类型仍不明确,对压电光催化的机理仍需进一步的研究。此外,压电极化场促进的界面电荷转移依赖于能带弯曲的方向,通过机械力精确诱导合适的能带弯曲仍然无法实现,开发可控的机械力作用装置或设计高效的催化剂界面是进一步提高压电光催化活性的有效途径。同时值得注意的是,压电光催化过程中还伴随着其他的力致化学作用,如机械力引发的机械化学效应和超声空化效应导致的声化学活性,它们同样对催化活性的提高有着不可忽略的作用。如何在压电光催化反应中将压电极化的贡献和机械化学效应的作用区分开来是研究反应机制和开发高效的催化系统所必须解决的问题。然而,以上问题却经常的研究中被忽略。因此,设计相关的实验进一步证实压电极化对光催化活性的增强作用是设计压电光催化系统的必要环节。

纳米材料由于其较大的比表面积和丰富的活性位点,被认为是固体催化剂理想的尺寸。然而,极性氧化物的粒径减小常常伴随着非中心对称性的衰减,制备具有强极性的纳米催化材料是压电光催化所面临的重要课题。元素掺杂是增强催化剂极性的有效策略,杂原子的引入加剧了晶体结构中多面体的畸变,增加了局部的不对称性从而增大晶体偶极矩。其中,大小合适的镧系元素的取代或间隙掺杂能增强钙钛矿氧化物的内部极性,有望进一步提高压电光催化活性。其次,充分利用铁电体的强自发极化是设计高效压电光催化剂的有效途径。精确调控铁电体的极性生长方向、施加外电场、退火处理和制备单畴铁电体能极大地增强内部极化电场,促进载流子的高效分离和转移。此外,基于高性能压电材料中的大极性单元进行合理的结构设计,并通过DFT进行预测有利于开发新型的压电材料并用于压电光催化反应中。

最后,设计高效的催化剂充分利用自然界中

相对温和的低频机械能(风能、水流和潮汐能)有助于推进光电催化的实际应用。

References

- (1) Colmenares, J. C.; Luque, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 765. doi: 10.1039/C3CS60262A
- (2) Bai, S.; Jiang, J.; Zhang, Q.; Xiong, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2893. doi: 10.1039/C5CS00064E
- (3) Wang, Z. L. *Nano Today* **2010**, *5*, 540. doi: 10.1016/j.nantod.2010.10.008
- (4) Qin, Y.; Wang, X.; Wang, Z. L. *Nature* **2008**, *451*, 809. doi: 10.1038/nature06601
- (5) Pan, L.; Sun, S.; Chen, Y.; Wang, P.; Wang, J.; Zhang, X.; Zou, J.-J.; Wang, Z. L. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2000214. doi: 10.1002/aenm.202000214
- (6) Liu, Z.; Yu, X.; Li, L. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 534. doi: 10.1016/S1872-2067(19)63431-5
- (7) Wang, M.; Wang, B.; Huang, F.; Lin, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7526. doi: 10.1002/anie.201811709
- (8) Li, S.; Zhao, Z.; Zhao, J.; Zhang, Z.; Li, X.; Zhang, J. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 1063. doi: 10.1021/acsanm.0c00039
- (9) Hu, C.; Tu, S.; Tian, N.; Ma, T.; Zhang, Y.; Huang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16309. doi: 10.1002/anie.202009518
- (10) Shi, J.; Starr, M. B.; Wang, X. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4683. doi: 10.1002/adma.201104386
- (11) Pan, C.; Zhai, J.; Wang, Z. L. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 9303. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00599
- (12) Dai, B.; Biesold, G. M.; Zhang, M.; Zou, H.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Lin, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 13646. doi: 10.1039/D1CS00506E
- (13) Wu, W.; Wang, Z. L. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 16031. doi: 10.1038/natrevmats.2016.31
- (14) Wang, Z. L. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4632. doi: 10.1002/adma.201104365
- (15) Liang, Z.; Yan, C.-F.; Rtimi, S.; Bandara, J. *Appl. Catal. B* **2019**, *241*, 256. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.09.028
- (16) Chen, F.; Ma, T.; Zhang, T.; Zhang, Y.; Huang, H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005256. doi: 10.1002/adma.202005256
- (17) Wu, J.; Qin, N.; Bao, D. *Nano Energy* **2018**, *45*, 44. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.034
- (18) Xue, X.; Zang, W.; Deng, P.; Wang, Q.; Xing, L.; Zhang, Y.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2015**, *13*, 414. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.02.029
- (19) Tan, C. F.; Ong, W. L.; Ho, G. W. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7661. doi: 10.1021/acs.nano.5b03075
- (20) Lv, T.; Li, J.; Arif, N.; Qi, L.; Lu, J.; Ye, Z.; Zeng, Y.-J. *Matter* **2022**, *5*, 2685. doi: 10.1016/j.matt.2022.06.004
- (21) Wang, Z.; Li, Y.; Wu, C.; Tsang, S. C. E. *Joule* **2022**, *6*, 1798. doi: 10.1016/j.joule.2022.06.018
- (22) Dues, C.; Schmidt, W. G.; Sanna, S. *ACS Omega* **2019**, *4*, 3850. doi: 10.1021/acsomega.8b03271
- (23) Meroni, D.; Bianchi, C. L. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2022**, *36*, 100639. doi: 10.1016/j.cogsc.2022.100639
- (24) Panda, D.; Manickam, S. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *36*, 481. doi: 10.1016/j.ultrasonch.2016.12.022
- (25) Theerthagiri, J.; Lee, Seung, J.; Karuppasamy, K.; Arulmani, S.; Veeralakshmi, S.; Ashokkumar, M.; Choi, M. Y. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *412*, 125245. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125245
- (26) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234. doi: 10.1039/C4CS00126E
- (27) Moniz, S. J. A.; Shevlin, S. A.; Martin, D. J.; Guo, Z.-X.; Tang, J. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 731. doi: 10.1039/C4EE03271C
- (28) Cheng, C.; He, B.; Fan, J.; Cheng, B.; Cao, S.; Yu, J. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2100317. doi: 10.1002/adma.202100317
- (29) Xu, Q.; Zhang, L.; Cheng, B.; Fan, J.; Yu, J. *Chem* **2020**, *6*, 1543. doi: 10.1016/j.chempr.2020.06.010
- (30) Yu, D.; Liu, Z.; Zhang, J.; Li, S.; Zhao, Z.; Zhu, L.; Liu, W.; Lin, Y.; Liu, H.; Zhang, Z. *Nano Energy* **2019**, *58*, 695. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.01.095
- (31) Hu, J.; Yu, C.; Li, C.; Lan, S.; Zeng, L.; Zhu, M. *Nano Energy* **2022**, *101*, 107583. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107583
- (32) Zhou, X.; Sun, Q.; Zhai, D.; Xue, G.; Luo, H.; Zhang, D. *Nano Energy* **2021**, *84*, 105936. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105936
- (33) Liu, Q.; Li, Z.; Li, J.; Zhan, F.; Zhai, D.; Sun, Q.; Xiao, Z.; Luo, H.; Zhang, D. *Nano Energy* **2022**, *98*, 107267. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107267
- (34) Xie, Z.; Tang, X.; Shi, J.; Wang, Y.; Yuan, G.; Liu, J.-M. *Nano Energy* **2022**, *98*, 107247. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107247
- (35) Chen, F.; Huang, H.; Guo, L.; Zhang, Y.; Ma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10061. doi: 10.1002/anie.201901361
- (36) Chang, S. C.; Chen, H.-Y.; Chen, P.-H.; Lee, J.-T.; Wu, J. M. *Appl. Catal. B* **2023**, *324*, 122204. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122204
- (37) Huang, H.; Tu, S.; Zeng, C.; Zhang, T.; Reshak, A. H.; Zhang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11860. doi: 10.1002/anie.201706549
- (38) Yu, C.; He, J.; Tan, M.; Hou, Y.; Zeng, H.; Liu, C.; Meng, H.; Su, Y.; Qiao, L.; Lookman, T.; et al. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2209365. doi: 10.1002/adfm.202209365
- (39) Lan, S.; Yu, C.; Sun, F.; Chen, Y.; Chen, D.; Mai, W.; Zhu, M. *Nano Energy* **2022**, *93*, 106792. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106792
- (40) Yuan, J.; Huang, X.; Zhang, L.; Gao, F.; Lei, R.; Jiang, C.; Feng, W.; Liu, P. *Appl. Catal. B* **2020**, *278*, 119291. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119291

- (41) Zhou, L.; Yang, T.; Fang, Z.; Zhou, J.; Zheng, Y.; Guo, C.; Zhu, L.; Wang, E.; Hou, X.; Chou, K.-C.; *et al. Nano Energy* **2022**, 104, 107876. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107876
- (42) Lan, S.; Jing, B.; Yu, C.; Yan, D.; Li, Z.; Ao, Z.; Zhu, M. *Small* **2022**, 18, 2105279. doi: 10.1002/smll.202105279
- (43) Hu, C.; Hu, J.; Zhu, Z.; Lu, Y.; Chu, S.; Ma, T.; Zhang, Y.; Huang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202212397. doi: 10.1002/anie.202212397
- (44) Yu, H.; Chen, F.; Li, X.; Huang, H.; Zhang, Q.; Su, S.; Wang, K.; Mao, E.; Mei, B.; Mul, G.; *et al. Nat. Commun.* **2021**, 12, 4594. doi: 10.1038/s41467-021-24882-3
- (45) Tu, S.; Zhang, Y.; Reshak, A. H.; Auluck, S.; Ye, L.; Han, X.; Ma, T.; Huang, H. *Nano Energy* **2019**, 56, 840. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.12.016
- (46) Zhang, Y.; Luo, N.; Zeng, D.; Xu, C.; Ma, L.; Luo, G.; Qian, Y.; Feng, Q.; Chen, X.; Hu, C.; *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 22313. doi: 10.1021/acsami.2c04408
- (47) Sun, H.; Xu, Z.; Xie, X.; Niu, J.; Wang, M.; Zhang, X.; Chen, X.; Han, J. *J. Alloys Compd.* **2021**, 882, 160609. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160609
- (48) Liu, Y.-L.; Wu, J. M. *Nano Energy* **2019**, 56, 74. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.11.028
- (49) Kumar, S.; Sharma, M.; Kumar, A.; Powar, S.; Vaish, R. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, 77, 355. doi: 10.1016/j.jiec.2019.04.058
- (50) Yu, X.; Wang, S.; Zhang, X.; Qi, A.; Qiao, X.; Liu, Z.; Wu, M.; Li, L.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2018**, 46, 29. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.01.033
- (51) Wan, G.; Yin, L.; Chen, X.; Xu, X.; Huang, J.; Zhen, C.; Zhu, H.; Huang, B.; Hu, W.; Ren, Z.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 20342. doi: 10.1021/jacs.2c08177
- (52) Liu, Y.; Ye, S.; Xie, H.; Zhu, J.; Shi, Q.; Ta, N.; Chen, R.; Gao, Y.; An, H.; Nie, W.; *et al. Adv. Mater.* **2020**, 32, 1906513. doi: 10.1002/adma.201906513
- (53) Fu, B.; Li, J.; Jiang, H.; He, X.; Ma, Y.; Wang, J.; Hu, C. *Nano Energy* **2022**, 93, 106841. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106841
- (54) Chen, F.; Ma, Z.; Ye, L.; Ma, T.; Zhang, T.; Zhang, Y.; Huang, H. *Adv. Mater.* **2020**, 32, 1908350. doi: 10.1002/adma.201908350
- (55) He, T.; Cao, Z.; Li, G.; Jia, Y.; Peng, B. *J. Adv. Ceram.* **2022**, 11, 1641. doi: 10.1007/s40145-022-0637-8
- (56) Wu, L.; Podpirka, A.; Spanier, J. E.; Davies, P. K. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 4184. doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00996
- (57) Lin, E.; Wu, J.; Qin, N.; Yuan, B.; Kang, Z.; Bao, D. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 6863. doi: 10.1039/C9CY01713E
- (58) Zhang, M.; Nie, S.; Cheng, T.; Feng, Y.; Zhang, C.; Zheng, L.; Wu, L.; Hao, W.; Ding, Y. *Nano Energy* **2021**, 90, 106635. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106635
- (59) Zhao, Q.; Zou, Y.; Liu, Z. *J. Catal.* **2022**, 416, 398. doi: 10.1016/j.jcat.2022.11.024
- (60) You, D.; Liu, L.; Yang, Z.; Xing, X.; Li, K.; Mai, W.; Guo, T.; Xiao, G.; Xu, C. *Nano Energy* **2022**, 93, 106852. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106852
- (61) Low, J.; Yu, J.; Jaroniec, M.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A. A. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1601694. doi: 10.1002/adma.201601694
- (62) Zhou, X.; Wu, S.; Li, C.; Yan, F.; Bai, H.; Shen, B.; Zeng, H.; Zhai, J. *Nano Energy* **2019**, 66, 104127. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104127
- (63) Liu, Q.; Zhai, D.; Xiao, Z.; Tang, C.; Sun, Q.; Bowen, C. R.; Luo, H.; Zhang, D. *Nano Energy* **2022**, 92, 106702. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106702
- (64) Zhang, Y.; Shen, G.; Sheng, C.; Zhang, F.; Fan, W. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 562, 150164. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150164
- (65) Liu, Q.; Zhan, F.; Luo, H.; Zhai, D.; Xiao, Z.; Sun, Q.; Yi, Q.; Yang, Y.; Zhang, D. *Appl. Catal. B* **2022**, 318, 121817. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121817
- (66) Zhou, X.; Yan, F.; Wu, S.; Shen, B.; Zeng, H.; Zhai, J. *Small* **2020**, 16, 2001573. doi: 10.1002/smll.202001573
- (67) Huang, X.; Lei, R.; Yuan, J.; Gao, F.; Jiang, C.; Feng, W.; Zhuang, J.; Liu, P. *Appl. Catal. B* **2021**, 282, 119586. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119586
- (68) Hong, D.; Zang, W.; Guo, X.; Fu, Y.; He, H.; Sun, J.; Xing, L.; Liu, B.; Xue, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 21302. doi: 10.1021/acsami.6b05252
- (69) Liu, Z.; Wang, L.; Yu, X.; Zhang, J.; Yang, R.; Zhang, X.; Ji, Y.; Wu, M.; Deng, L.; Li, L.; *et al. Adv. Funct. Mater.* **2019**, 29, 1807279. doi: 10.1002/adfm.201807279
- (70) Zhou, L.; Dai, S.; Xu, S.; She, Y.; Li, Y.; Leveneur, S.; Qin, Y. *Appl. Catal. B* **2021**, 291, 120019. doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120019
- (71) Yao, Z.; Sun, H.; Xiao, S.; Hu, Y.; Liu, X.; Zhang, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 560, 150037. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150037
- (72) Nhan Nguyen, T. N.; Chang, K.-S. *Renew. Energy* **2022**, 197, 89. doi: 10.1016/j.renene.2022.07.095
- (73) Yu, Y.; Yao, B.; He, Y.; Cao, B.; Ren, Y.; Sun, Q. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 528, 146819. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.146819
- (74) Xiong, S.; Zeng, H.; Deng, Y.; Feng, C.; Tang, R.; Zhou, Z.; Li, L.; Wang, J.; Gong, D. *Chem. Eng. J.* **2023**, 451, 138399. doi: 10.1016/j.cej.2022.138399
- (75) Kang, Z.; Ke, K.; Lin, E.; Qin, N.; Wu, J.; Huang, R.; Bao, D. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 607, 1589. doi: 10.1016/j.jcis.2021.09.007
- (76) Han, Q.; Du, S.; Wang, Y.; Han, Z.; Li, H.; Xu, H.; Fang, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 622, 637. doi: 10.1016/j.jcis.2022.04.139
- (77) Xu, M.-L.; Lu, M.; Qin, G.-Y.; Wu, X.-M.; Yu, T.; Zhang, L.-N.; Li, K.; Cheng, X.; Lan, Y.-Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61,

- e202210700. doi: 10.1002/anie.202210700
- (78) Fu, Y.; Ren, Z.; Wu, J.; Li, Y.; Liu, W.; Li, P.; Xing, L.; Ma, J.; Wang, H.; Xue, X. *Appl. Catal. B* **2021**, *285*, 119785. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119785
- (79) Li, H.; Sang, Y.; Chang, S.; Huang, X.; Zhang, Y.; Yang, R.; Jiang, H.; Liu, H.; Wang, Z. L. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2372. doi: 10.1021/nl504630j
- (80) Feng, Y.; Li, H.; Ling, L.; Yan, S.; Pan, D.; Ge, H.; Li, H.; Bian, Z. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 7842. doi: 10.1021/acs.est.8b00946
- (81) Lin, M.-C.; Lai, S.-N.; Le, K. T.; Wu, J. M. *Nano Energy* **2022**, *91*, 106640. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106640
- (82) Jhang, S.-R.; Lin, H.-Y.; Liao, Y.-S.; Chou, J.-P.; Wu, J. M. *Nano Energy* **2022**, *102*, 107619. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107619
- (83) Batzill, M. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3275. doi: 10.1039/C1EE01577J
- (84) Bai, S.; Wang, L.; Li, Z.; Xiong, Y. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600216. doi: 10.1002/advs.201600216
- (85) Tu, W.; Guo, W.; Hu, J.; He, H.; Li, H.; Li, Z.; Luo, W.; Zhou, Y.; Zou, Z. *Mater. Today* **2020**, *33*, 75. doi: 10.1016/j.mattod.2019.09.003
- (86) Wang, Y.-C.; Wu, J. M. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1907619. doi: 10.1002/adfm.201907619
- (87) Zheng, H.; Li, X.; Zhu, K.; Liang, P.; Wu, M.; Rao, Y.; Jian, R.; Shi, F.; Wang, J.; Yan, K.; *et al.* *Nano Energy* **2022**, *93*, 106831. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106831
- (88) Zhu, Q.; Dar, A. A.; Zhou, Y.; Zhang, K.; Qin, J.; Pan, B.; Lin, J.; Patrocinio, A. O. T.; Wang, C. *ACS EST Eng.* **2022**, *2*, 1365. doi: 10.1021/acsestengg.1c00479
- (89) Zhao, Q.; Liu, Z.; Guo, Z.; Ruan, M.; Yan, W. *Chem. Eng. J.* **2022**, *433*, 133226. doi: 10.1016/j.cej.2021.133226
- (90) Chen, P.; Ni, J.; Liang, Y.; Yang, B.; Jia, F.; Song, S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 589. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c08465
- (91) Ma, H.; Yang, W.; Gao, S.; Geng, W.; Lu, Y.; Zhou, C.; Shang, J. K.; Shi, T.; Li, Q. *Chem. Eng. J.* **2022**, 140471. doi: 10.1016/j.cej.2022.140471
- (92) Wang, F.; Zhang, J.; Jin, C.-C.; Ke, X.; Wang, F.; Liu, D. *Nano Energy* **2022**, *101*, 107573. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107573
- (93) Feng, Y.; Xu, M.; Liu, H.; Li, W.; Li, H.; Bian, Z. *Nano Energy* **2020**, *73*, 104768. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104768
- (94) Hu, J.; Chen, Y.; Zhou, Y.; Zeng, L.; Huang, Y.; Lan, S.; Zhu, M. *Appl. Catal. B* **2022**, *311*, 121369. doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121369
- (95) Liu, H.; Zhu, R.; Shi, N.; Zhang, L.; Li, S.; Zhang, J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 55548. doi: 10.1021/acsami.2c15965
- (96) Xu, S.; Guo, L.; Sun, Q.; Wang, Z. L. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1808737. doi: 10.1002/adfm.201808737
- (97) Xiang, D.; Liu, Z.; Wu, M.; Liu, H.; Zhang, X.; Wang, Z.; Wang, Z. L.; Li, L. *Small* **2020**, *16*, 1907603. doi: 10.1002/sml.201907603
- (98) Li, S.; Zhao, Z.; Liu, M.; Liu, X.; Huang, W.; Sun, S.; Jiang, Y.; Liu, Y.; Zhang, J.; Zhang, Z. *Nano Energy* **2022**, *95*, 107031. doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107031
- (99) Guo, L.; Zhong, C.; Cao, J.; Hao, Y.; Lei, M.; Bi, K.; Sun, Q.; Wang, Z. L. *Nano Energy* **2019**, *62*, 513. doi: 10.1016/j.nanoen.2019.05.067
- (100) Jiang, Y.; Xie, J.; Lu, Z.; Hu, J.; Hao, A.; Cao, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *612*, 111. doi: 10.1016/j.jcis.2021.10.170
- (101) Ma, X.; Gao, Y.; Yang, B.; Lou, X.; Huang, J.; Ma, L.; Jing, D. *Mater. Today Nano* **2023**, *21*, 100289. doi: 10.1016/j.mtnano.2022.100289
- (102) Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503. doi: 10.1021/cr1001645
- (103) Nguyen, T. N. N.; Chang, K.-S. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10*, 107213. doi: 10.1016/j.jece.2022.107213
- (104) You, J.; Liu, Z.; Guo, Z.; Ruan, M.; Yan, W. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 11472. doi: 10.1021/acsaem.2c01917
- (105) Zhao, Y.; Huang, X.; Gao, F.; Zhang, L.; Tian, Q.; Fang, Z.-B.; Liu, P. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9085. doi: 10.1039/C9NR01676G
- (106) Zhao, Y.; Fang, Z.-B.; Feng, W.; Wang, K.; Huang, X.; Liu, P. *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3397. doi: 10.1002/cctc.201800666
- (107) Ma, X.; Gao, Y.; Yang, B.; Lou, X.; Huang, J.; Ma, L.; Jing, D. *Nanoscale* **2022**, *14*, 7083. doi: 10.1039/D2NR01202B
- (108) Singh, S.; Khare, N. *Nano Energy* **2017**, *38*, 335. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.029
- (109) Jiang, Y.; Li, M.; Mi, Y.; Guo, L.; Fang, W.; Zeng, X.; Zhou, T.; Liu, Y. *Nano Energy* **2021**, *85*, 105949. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105949
- (110) Shi, J.; Starr, M. B.; Xiang, H.; Hara, Y.; Anderson, M. A.; Seo, J.-H.; Ma, Z.; Wang, X. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5587. doi: 10.1021/nl203729j
- (111) Liu, S.-Q.; Huang, K.-Z.; Liu, W.-X.; Meng, Z.-D.; Luo, L. *New J. Chem.* **2020**, *44*, 14291. doi: 10.1039/D0NJ01053G
- (112) Lin, S.; Li, S.; Huang, H.; Yu, H.; Zhang, Y. *Small* **2022**, *18*, 2106420. doi: 10.1002/sml.202106420
- (113) Zhao, Z.; Wei, L.; Li, S.; Zhu, L.; Su, Y.; Liu, Y.; Bu, Y.; Lin, Y.; Liu, W.; Zhang, Z. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 16238. doi: 10.1039/C9TA14007G
- (114) Wang, M.; Zuo, Y.; Wang, J.; Wang, Y.; Shen, X.; Qiu, B.; Cai, L.; Zhou, F.; Lau, S. P.; Chai, Y. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901801. doi: 10.1002/aenm.201901801
- (115) Hu, C.; Chen, F.; Wang, Y.; Tian, N.; Ma, T.; Zhang, Y.; Huang, H. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2101751. doi: 10.1002/adma.202101751
- (116) Wang, Y.; Guo, Y.; Zeng, C.; Yang, D.; Zhang, Y.; Wu, L.; Wu, Y.; Hao, J.; Wang, J.; Yang, R. *Nano Energy* **2022**, *104*, 107983.

- doi: 10.1016/j.nanoen.2022.107983
- (117) Tu, C.-Y.; Wu, J. M. *Nano Energy* **2021**, *87*, 106131.
doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106131
- (118) You, J.; Liu, Z.; Guo, Z.; Meng, Y.; Li, J. *Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, *47*, 38609. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.045
- (119) Zhao, T.; Wang, Q.; Du, A. *Mater. Lett.* **2021**, *294*, 129752.
doi: 10.1016/j.matlet.2021.129752
- (120) Singh, S.; Khare, N. *Nano Energy* **2017**, *42*, 173.
doi: 10.1016/j.nanoen.2017.10.061
- (121) Wu, Y.; Yang, D.; Zhang, Y.; Jiao, S.; Tang, W.; Wang, Z.; Wu, N.; Wang, Y.; Zhong, W.; Zhang, A.; *et al.* *Chem. Eng. J.* **2022**, *439*, 135640. doi: 10.1016/j.cej.2022.135640
- (122) Wang, Z.; Hu, T.; He, H.; Fu, Y.; Zhang, X.; Sun, J.; Xing, L.; Liu, B.; Zhang, Y.; Xue, X. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10162.
doi: 10.1021/acssuschemeng.8b01480
- (123) Zhao, Q.; Liu, Z.; Li, J.; Yan, W.; Ya, J.; Wu, X. *Int. J. Hydrog. Energy* **2021**, *46*, 36113. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.123
- (124) Lee, G.-C.; Lyu, L.-M.; Hsiao, K.-Y.; Huang, Y.-S.; Perng, T.-P.; Lu, M.-Y.; Chen, L.-J. *Nano Energy* **2022**, *93*, 106867.
doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106867
- (125) Li, M.; Sun, J.; Chen, G.; Yao, S.; Cong, B. *Appl. Catal. B* **2022**, *301*, 120792. doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120792
- (126) Guo, S.-L.; Lai, S.-N.; Wu, J. M. *ACS Nano* **2021**, *15*, 16106.
doi: 10.1021/acsnano.1c04774
- (127) Jia, S.; Su, Y.; Zhang, B.; Zhao, Z.; Li, S.; Zhang, Y.; Li, P.; Xu, M.; Ren, R. *Nanoscale* **2019**, *11*, 7690. doi: 10.1039/C9NR000246D
- (128) Lin, S.; Wang, Q.; Huang, H.; Zhang, Y. *Small* **2022**, *18*, 2200914.
doi: 10.1002/sml.202200914
- (129) Hu, C.; Huang, H.; Chen, F.; Zhang, Y.; Yu, H.; Ma, T. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1908168. doi: 10.1002/adfm.201908168
- (130) Zhou, X.; Yan, F.; Lyubartsev, A.; Shen, B.; Zhai, J.; Conesa, J. C.; Hedin, N. *Adv. Sci.* **2022**, *9*, 2105792. doi: 10.1002/advs.202105792
- (131) Yein, W. T.; Wang, Q.; Liu, Y.; Li, Y.; Jian, J.; Wu, X. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103626. doi: 10.1016/j.jece.2019.103626
- (132) Wu, T.; Liang, Q.; Tang, L.; Tang, J.; Wang, J.; Shao, B.; Gong, S.; He, Q.; Pan, Y.; Liu, Z. *J. Hazard. Mater.* **2023**, *443*, 130251.
doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.130251
- (133) Zhou, X.; Yan, F.; Shen, B.; Zhai, J.; Hedin, N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 29691. doi: 10.1021/acsaami.1c06912
- (134) Wong, K. T.; Choong, C. E.; Nah, I. W.; Kim, S.-H.; Jeon, B.-H.; Yoon, Y.; Choi, E. H.; Jang, M. *Appl. Catal. B* **2022**, *315*, 121581.
doi: 10.1016/j.apcatb.2022.121581
- (135) Zhou, X.; Shen, B.; Zhai, J.; Hedin, N. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2009594. doi: 10.1002/adfm.202009594
- (136) Zhou, X.; Shen, B.; Zhai, J.; Conesa, J. C. *Small Methods* **2021**, *5*, 2100269. doi: 10.1002/smt.202100269
- (137) Zhang, L.; Wang, K.; Jia, Y.; Fang, L.; Han, C.; Li, J.; Shao, Z.; Li, X.; Qiu, J.; Liu, S. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2205121.
doi: 10.1002/adfm.202205121
- (138) Tang, R.; Gong, D.; Zhou, Y.; Deng, Y.; Feng, C.; Xiong, S.; Huang, Y.; Peng, G.; Li, L. *Appl. Catal. B* **2022**, *303*, 120929.
doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120929
- (139) Ma, J.; Jing, S.; Wang, Y.; Liu, X.; Gan, L.-Y.; Wang, C.; Dai, J.-Y.; Han, X.; Zhou, X. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12*, 2200253.
doi: 10.1002/aenm.202200253
- (140) Ren, Z.; Chen, F.; Zhao, Q.; Zhao, G.; Li, H.; Sun, W.; Huang, H.; Ma, T. *Appl. Catal. B* **2023**, *320*, 122007.
doi: 10.1016/j.apcatb.2022.122007
- (141) Yue, S.; Chen, L.; Zhang, M.; Liu, Z.; Chen, T.; Xie, M.; Cao, Z.; Han, W. *Nano-Micro Lett.* **2021**, *14*, 15.
doi: 10.1007/s40820-021-00749-6
- (142) Wang, K.; Fang, Z.; Huang, X.; Feng, W.; Wang, Y.; Wang, B.; Liu, P. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9765. doi: 10.1039/C7CC05112C
- (143) Hu, C.; Sun, H.-Y.; Jia, X.-M.; Lin, H.-L.; Cao, J.; Chen, S.-F. *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, e202200150.
doi: 10.1002/cptc.202200150
- (144) Chen, L.; Wang, J.; Li, X.; Zhang, J.; Zhao, C.; Hu, X.; Lin, H.; Zhao, L.; Wu, Y.; He, Y. *Green Energy Environ.* **2023**,
doi: 10.1016/j.gee.2022.03.007
- (145) Chen, L.; Zhang, W.; Wang, J.; Li, X.; Li, Y.; Hu, X.; Zhao, L.; Wu, Y.; He, Y. *Green Energy Environ.* **2021**, *8*, 283.
doi: 10.1016/j.gee.2021.04.009
- (146) Wang, P.; Li, X.; Fan, S.; Yin, Z.; Wang, L.; Tadé, M. O.; Liu, S. *Nano Energy* **2021**, *83*, 105831. doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105831
- (147) Wang, P.; Fan, S.; Li, X.; Wang, J.; Liu, Z.; Bai, C.; Tadé, M. O.; Liu, S. *Nano Energy* **2021**, *89*, 106349.
doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106349