

[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202208033

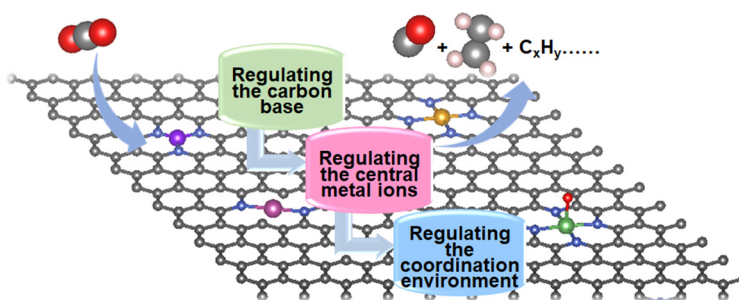
www.whxb.pku.edu.cn

## Electronic Structure Regulation of Single-Site M-N-C Electrocatalysts for Carbon Dioxide Reduction

Tianmi Tang, Zhenlu Wang, Jingqi Guan\*

Institute of Physical Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China.

**Abstract:** The current global population and economy depends on fossil fuel consumption; however, the uncontrolled exploitation of fossil fuels has caused a series of energy crises and environmental problems, such as energy exhaustion, annual temperature rise, climate deterioration, and ocean acidification, which have already threatened the sustainable development of all living organisms. Therefore, finding renewable and reliable energy sources as well as reducing carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions have become the key focus in recent years. During the electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR) under relatively mild conditions, CO<sub>2</sub> is converted into valuable products, such as C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, and C<sub>2+</sub> hydrocarbons, which is an effective strategy towards realizing "carbon neutrality". Electrocatalytic CO<sub>2</sub>RR is complex as it involves multiple electron/proton transfer processes. The reaction mechanism is also complex and involves many intermediates, which ultimately affects product selectivity. The large-scale application of the CO<sub>2</sub>RR requires the development of cheap and efficient electrocatalysts. Atomically dispersed metal and nitrogen co-doped carbon (M-N-C) materials, with large surface areas, 100% atomic availability, unsaturated coordination, and relatively uniform active sites, are promising catalysts for the CO<sub>2</sub>RR. M-N-C materials also have adjustable properties. For example, tuning the coordination environment of the central metal ions changes the electronic properties and atomic structures of the metal ions, which provides a new way for designing catalysts with high CO<sub>2</sub>RR performances. Therefore, it is of great significance to investigate the effect of regulating the electronic structure of M-N-C materials at the atomic level on catalytic activity and selectivity during the CO<sub>2</sub>RR. Additionally, the reduction potentials of the half reactions of most CO<sub>2</sub>RR products are within ±0.2 V of the hydrogen evolution reaction (HER), and most catalysts that bind CO<sub>2</sub> are rich in electrons and active for the HER. Therefore, it is also necessary to design catalysts that can kinetically inhibit the competitive HER during the CO<sub>2</sub>RR. In this review, we discuss the synthesis methods of M-N-C materials, the reaction pathways of CO<sub>2</sub> reduction to C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, and C<sub>2+</sub> hydrocarbons, and the main factors affecting the CO<sub>2</sub>RR. Specifically, three strategies for regulating the electronic structures and geometric configurations of M-N-C materials are systematically reviewed, namely, the modification of the carbon base surface of M-N-C materials, selection of appropriate central metal ions, and regulation of the coordination environment of the central metal ions. The effects of different active sites on the selectivity towards various products during the catalytic CO<sub>2</sub>RR are also discussed in detail. Finally, we highlight the current challenges and future development directions of M-N-C materials for the electrocatalytic CO<sub>2</sub>RR.



**Key Words:** M-N-C material; Single-atom catalyst; Electronic structure; Coordination environment; Gibbs free energy

Received: August 24, 2022; Revised: September 5, 2022; Accepted: September 8, 2022; Published online: September 14, 2022.

\*Corresponding author. Email: guanjq@jlu.edu.cn.

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (22075099) and the Education Department of Jilin Province, China (JKH20220967KJ, JJKH20220968CY).

国家自然科学基金(22075099)与吉林省教育厅(JJKH20220967KJ, JJKH20220968CY)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

# 调控单位点M-N-C电催化剂的电子结构提升二氧化碳还原性能

唐甜蜜, 王振旅, 管景奇\*

吉林大学化学学院, 物理化学研究所, 长春 130021

**摘要:** 全球的动力来源主要依靠化石能源, 然而无节制地开采引起了一系列的能源危机和环境问题, 例如, 能源枯竭、气温逐年升高、气候恶化和海洋酸化等, 这已经威胁了人类的可持续发展, 因此寻找可再生能源和减缓二氧化碳的排放成为目前的关键问题, 反应条件相对温和的电催化二氧化碳还原反应(CO<sub>2</sub>RR)可将CO<sub>2</sub>转化为具有工业价值的产品, 例如C1、C2和C2+, 这是解决“碳中和”的一种有效措施。电催化CO<sub>2</sub>RR是一个复杂的多个电子/质子转移过程, 反应机理相对复杂, 涉及很多反应中间体, 影响产物的选择性, CO<sub>2</sub>RR的大规模应用需要开发低成本和高效的电催化剂。具有大比表面积、100%的原子利用率、不饱和配位、相对均匀的活性位点的原子分散的金属和氮共掺杂碳(M-N-C)材料是一种很有前途的催化剂。M-N-C材料具有可调变性, 通过调节中心金属离子或中心金属离子的配位环境, 中心金属离子的电子性质和原子结构将会发生变化, 这为设计具有高效催化CO<sub>2</sub>性能的催化剂提供了新的途径。因此, 探讨在原子水平上调控M-N-C材料的电子结构对其在催化CO<sub>2</sub>RR活性和选择性的影响上具有重要意义。此外, CO<sub>2</sub>的大多数产物的半反应的还原电位在析氢反应的±0.2 V范围内, 而且大多数与CO<sub>2</sub>结合的催化剂都富含电子, 对析氢反应有活性。因此在设计催化剂时还需要考虑抑制竞争性析氢反应的进行。本文我们总结了M-N-C材料合成方法、CO<sub>2</sub>还原成C1、C2和C2+的反应路径以及影响CO<sub>2</sub>RR的主要因素。主要系统地总结了三种调控M-N-C材料电子结构和几何构型的策略, 即修饰M-N-C材料的碳基面、选择合适的中心金属离子和调节中心金属离子的配位环境, 并详细的讨论了在不同活性位点上对催化CO<sub>2</sub>RR中各种产物选择性的影响。最后, 我们提出了目前M-N-C材料在电催化CO<sub>2</sub>RR中的应用所面临的挑战和未来的发展方向。

**关键词:** M-N-C材料; 单位点催化剂; 电子结构; 配位环境; 吉布斯自由能

**中图分类号:** O643

## 1 前言

大气中的二氧化碳是植物生长和其他生物发挥作用的不可或缺的资源, 为保持自然的健康演化, 二氧化碳的生成和消耗理应保持一种平衡状态<sup>1-5</sup>。然而随着全球工业化发展化石燃料的急剧燃烧, 释放的大量二氧化碳破坏了环境中的碳平衡, 导致二氧化碳的过量排放和积累, 随之而来的是温室效应, 冰川融化, 海平面上升<sup>6</sup>。为降低大气中CO<sub>2</sub>含量, 有效且可行的办法是控制其排放, 也可以捕获、储存大气中的CO<sub>2</sub>, 利用可再生能源将环境中多余的CO<sub>2</sub>转化为可重复使用的碳物质<sup>7-13</sup>。

CO<sub>2</sub>气体是一种线性分子, 具有相对稳定的性质, 其结构中的两个等效碳氧键的键长为1.12 Å (1 Å = 0.1 nm), C=O双键键能为750 kJ·mol<sup>-1</sup>, 远高于C-C (336 kJ·mol<sup>-1</sup>)、C-O (327 kJ·mol<sup>-1</sup>)和C-H (411 kJ·mol<sup>-1</sup>), 因此在反应过程中很难转化为含有C-C、C-O和C-H的物质<sup>11,14</sup>。利用传统的高温高压转化会进一步损耗大量热量。近年来, 研究主要集中在利用生物催化, 热催化, 电催化和光催化转化CO<sub>2</sub><sup>15-24</sup>。其中电催化CO<sub>2</sub>因其操作条

件温和而广受欢迎。电催化二氧化碳还原反应(CO<sub>2</sub>RR)将电能转化为化学能, 可视为一种可再生能源的储存形式<sup>25-27</sup>。而在电催化CO<sub>2</sub>RR中要激活具有高键能的C=O需要几百毫伏的过电位, 因此, 寻找合适的催化剂成为了关键。

具有大比表面积、高导电率、修饰性强的碳材料被广泛作为基底材料研究, 不管是自下而上修饰还是自上而下合成的碳骨架都是很好的电催化剂。其中M-N-C材料具有较高的电催化活性, 可将CO<sub>2</sub>还原为C1和C2, 成为近年来研究的热门催化剂。M-N-C材料作为催化剂可最大限度地利用金属离子, 金属离子在碳骨架上高度分散, 有效活性位点增多, 此外, 在碳骨架中金属离子可以很好与氮配位, 提高活性中心的催化能力<sup>28-30</sup>。通过调配M-N-C材料的碳基面、中心金属离子和中心金属离子的配位环境可以优化M-N-C材料的电子结构和几何构型, 进而提高CO<sub>2</sub>还原产物的选择性。由于M-N-C材料优异的催化性能, 目前已广泛应用于电催化CO<sub>2</sub>RR领域。

本文综述了M-N-C材料作为电催化剂研究CO<sub>2</sub>还原反应的最新进展。首先介绍了M-N-C材料

催化CO<sub>2</sub>RR的机理, M-N-C材料的合成、表征和影响M-N-C材料电催化CO<sub>2</sub>RR活性的因素。重点介绍了调节M-N-C材料中的电子结构, 即通过修饰碳基面、选择合适的中心金属离子和调节中心金属离子的配位环境。最后总结了M-N-C材料中目前面临的挑战和未来的发展前景。

## 2 M-N-C材料的合成, 表征及催化性能的影响因素

### 2.1 合成方法

在M-N-C材料中, 利用金属的最大弥散理论可保证活性位点的充分暴露和原子利用率达到百分百的程度。然而中心金属原子因配位不饱和具有高表面能很容易迁移和团聚形成簇或者纳米粒子。为避免此现象合成高度分散的单金属位点的催化剂, 选择合适的载体十分重要。一般载体的选择应满足以下特点, 其一, 具有可以容纳金属原子的高比表面积, 其二, 在基面上应含有用于锚定金属的丰富缺陷或O/N/S官能团, 其三, 需要合适可行的反应条件和方法。近年来已经开发了多种合成高度金属分散的M-N-C材料, 例如热解、原子层沉积、电沉积、水热法、化学气相沉积、湿化学、微波加热和球磨技术等<sup>31-33</sup>。

目前热解法广泛应用于合成具有较高金属负载的M-N-C材料。高温热解需要寻找最佳热解温度和选择合适的前驱体, 一般热解温度在500-1000 °C之间, 气氛通常为N<sub>2</sub>、Ar或NH<sub>3</sub>, 前驱体主要包括石墨烯、炭黑、碳纳米管(CNT)、金属有

机骨架(MOF)、金属盐混合物和含模板混合物等<sup>34</sup>。而热解形成的催化剂通常存在金属纳米颗粒, 因此在热解后会将催化剂经过酸浸处理。M-N-C材料中M-N-C结构多数源自卟啉和酞菁等大分子杂环化合物, 通过对它们处理合成具有催化CO<sub>2</sub>RR活性的催化剂。Peng等人将乙炔基钴(II)卟啉共轭聚合物(PCP)修饰在碳纳米管上, 合成了双金属中心电催化剂(CoCoPCP/CNTs), 在CO<sub>2</sub>RR中将CO<sub>2</sub>还原成CO的法拉第效率达到94%<sup>35</sup>。Manthiram等人在碳纸上制备了分散性良好的酞菁钴催化剂, 并揭示了在低催化剂负载量下还原CO<sub>2</sub>具有较高的周转率(2.6 s<sup>-1</sup>)<sup>36</sup>。而对于石墨烯、炭黑、碳纳米管等碳材料利用退火策略可合成金属和氮共掺杂的碳材料, 在高温下氮源提供氮原子与碳结合, 形成具有不同化学功能的结构, 例如吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮; 无机金属盐转化成金属原子分散在碳骨架上, 最终形成具有活性的M-N<sub>x</sub>结构。Tour等人以氧化石墨烯为前驱体通过退火策略合成了金属铁和氮共掺杂石墨烯(Fe/NG), 实现了高负载单原子铁掺杂石墨烯(图1a)<sup>37</sup>。X射线光电能谱(XPS)分析显示在碳骨架上存在吡啶氮、吡咯氮和石墨氮, 其中活性位点为Fe-N<sub>4</sub>结构。

MOFs由于其可调变的分子结构和化学拓扑结构的多样性, 通常被作为热解前驱体制备金属原子分散的M-N-C材料。其中使用锌基MOF作为前驱体时, 在高温热解温度下, 锌离子被还原成金属而挥发, 锌元素所在位置可被其他金属原子(例

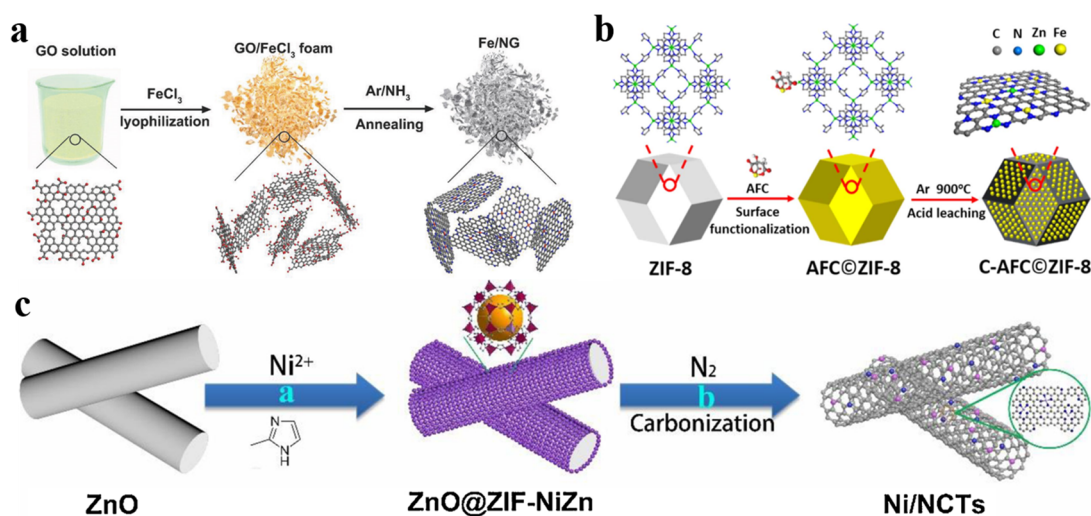


图1 (a) Fe/NG 催化剂合成示意图, (b) ZnO@ZIF-8 合成示意图, (c) ZnO@ZIF-NiZn 核壳纳米棒合成示意图

Fig. 1 (a) Schematic of the synthesis process of the Fe/NG catalyst, (b) Schematic illustration of synthesis of C-AFC@ZIF-8, (c) Schematic of the synthesis process of ZnO@ZIF-NiZn core-shell nanorods.

(a) Reproduced with permission<sup>37</sup>. Copyright 2018, Wiley-VCH. (b) Reproduced with permission<sup>38</sup>. Copyright 2017, Elsevier Ltd.

(c) Reproduced with permission<sup>40</sup>. Copyright 2020, Elsevier B.V.

如Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Sn、Sb、Bi、In、Pt、Ru和Ir等金属原子)占据,最后形成不同金属原子分散的M-N-C材料。Bao等人将柠檬酸铁铵(AFC)修饰的沸石咪唑酯骨架-8(ZIF-8)纳米粒子利用热解策略合成了具有高度分散的铁和氮位点的碳材料(C-AFC@ZIF-8)<sup>38</sup>。其中ZIF-8具有较高的氮比例(17.7%,质量分数)和高表面积<sup>39</sup>。此外,AFC作为铁源对ZIF-8纳米粒子的表面进行功能化修饰,柠檬酸盐可与ZIF-8表面的Zn节点配位,而不影响其内部配位结构(图1b)。Cao等人通过热解ZnO@ZIF-8核壳纳米棒和酸洗策略成功地合成了多孔金属和氮掺杂纳米管<sup>40</sup>。在ZIF-8的Zn节点中引入主族或过渡金属,可以获得均匀分布的双金属ZIF<sup>41</sup>。在热解的过程中,大量氮的引入可以稳定金属离子,而当温度超过970 °C后,Zn物种可以很容易的被去除<sup>42</sup>。最后获得金属锚定的氮掺杂碳材料(图1c)。

## 2.2 表征方法

单原子催化剂随着近年来表征技术的发展才得以被人们广泛研究,目前许多表征方法可清晰地观察催化剂的形貌和结构、分析配位环境、识别活性中心、观察反应中间体和研究动态催化反应的机理。利用高分辨率透射显微镜(HR-TEM)和球差校正扫描透射电子显微镜(AC-STEM)可以直观地观察到孤立的金属原子。高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)可用于识别催化剂中原子序数相差较大的金属元素和非金属元素。在HAADF-STEM中,原子核和电子束之间存在较高的静电作用,在高角度处原子序数较大的单原子更容易获得散射电子,相比于非金属元素,金属元素可以观察到较为清晰的亮点。在M-N-C材料中,N和C的原子序数远小于金属原子,利用HAADF-STEM就可以很好的识别孤立的金属原子<sup>43</sup>。Wu等人合成了原子分散的Co-N<sub>2</sub>催化剂,利用HAADF-STEM可直接观察到呈现原子色散的Co原子(图2a,b)<sup>44</sup>。扫描隧道显微镜(STM)与HAADF-STEM相比的优点是可以识别原子序数相近的元素,例如M-N-C材料中的N和C,它可以用来分析催化剂表面单原子的电子和几何构型(图2c,d)<sup>45</sup>。先进的表征技术可以在原子尺度上研究催化剂结构与性能之间的关系,为了解催化机理和反应动力学提供支撑,进而设计出更优的催化剂。

此外利用能量色散X射线光谱(EDX)或电子能量损失光谱(EELS)也可检测不同的元素,EDX通常用于检测重元素,EELS则对轻元素更灵敏<sup>46</sup>。

XPS经常用于分析催化剂表面的元素组成和化学价态<sup>47</sup>。X射线吸收结构光谱(XAS)是研究催化剂电子结构和几何构型的重要方法,比显微技术具有更高的分辨率,分为扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)和X射线吸收近边缘结构(XANES)两部分,EXAFS可以提供金属原子的配位信息和结构信息,利用键长和配位数分析出金属与非金属元素的平均配位环境。XANES光谱主要提供配体和中心金属原子的排列信息以及化学状态。XANES可通过与已知物质的氧化态作对比评估待检测单个金属元素的价态<sup>48</sup>。利用Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe之间的Fe K边近边吸收阈值,Zeng等人确定Fe的价态为0+3<sup>49</sup>。Tour等人合成了铁原子分散的氮掺杂石墨烯(Fe/NG),具有不错的CO<sub>2</sub>RR催化活性,FE可高达80%。通过调变Fe含量证实了在Fe/NG催化剂中活性位点是原子Fe而非Fe纳米颗粒(图2e)。根据图2f-h分析可得Fe/NG得活性位点是Fe-N<sub>4</sub>构型。利用理论计算又进一步分析了在吡啶Fe-N<sub>4</sub>结构上CO<sub>2</sub>RR机理,证实在Fe-N<sub>4</sub>位点上有利于CO<sub>2</sub>RR的进行<sup>37</sup>。Zhu等人利用XAS表明了制备的FeSAs/CNF-900中铁是以原子分散的形式与吡啶氮形成四配位(Fe-N<sub>4</sub>)<sup>50</sup>。目前随着原位表征的发展,可以利用原位技术分析反应过程中状态变化,原位XAS不需要超高真空条件,表征相对容易。原位TEM可以观察到1 ms内发生的催化反应,此外原位拉曼,原位红外等为表征单原子催化剂提供了更多信息<sup>33,51,52</sup>。

## 2.3 M-N-C材料催化性能的影响因素

在电催化CO<sub>2</sub>RR中M-N-C材料的催化活性受多种因素影响,其中M-N-C材料中的金属活性中心发挥着重要作用,活性中心的金属离子和其配位环境对产物的选择性有着决定性作用。除此之外,催化剂的结构、组成和反应条件是影响催化性能的主要因素<sup>53-57</sup>。催化剂的稳定性是一项重要指标,决定着催化剂的寿命。反应条件中的pH值以及局部pH值会影响产物的选择性。在CO<sub>2</sub>RR中,pH值不仅影响溶液中CO<sub>2</sub>的溶解度,还影响CO<sub>2</sub>还原的热力学,根据Nernst方程可知在反应中氢离子不断被消耗,电位平衡将改变。在酸性条件下,随着pH值的升高,竞争性HER被抑制,CO的选择性升高<sup>58-60</sup>。pH值对CO<sub>2</sub>还原为CO的影响主要是解耦质子/电子转移受到限制,而影响甲烷的生成是来自对质子转移步骤的控制。在铜基催化剂上,较低碱性环境下,可将CO进一步还原为CH<sub>4</sub>,而随着pH的升高可进一步还原为C<sub>2</sub>或C<sub>2</sub>+产物<sup>61,62</sup>。此外,提高材料的导电性可提高其电催化性能,通过



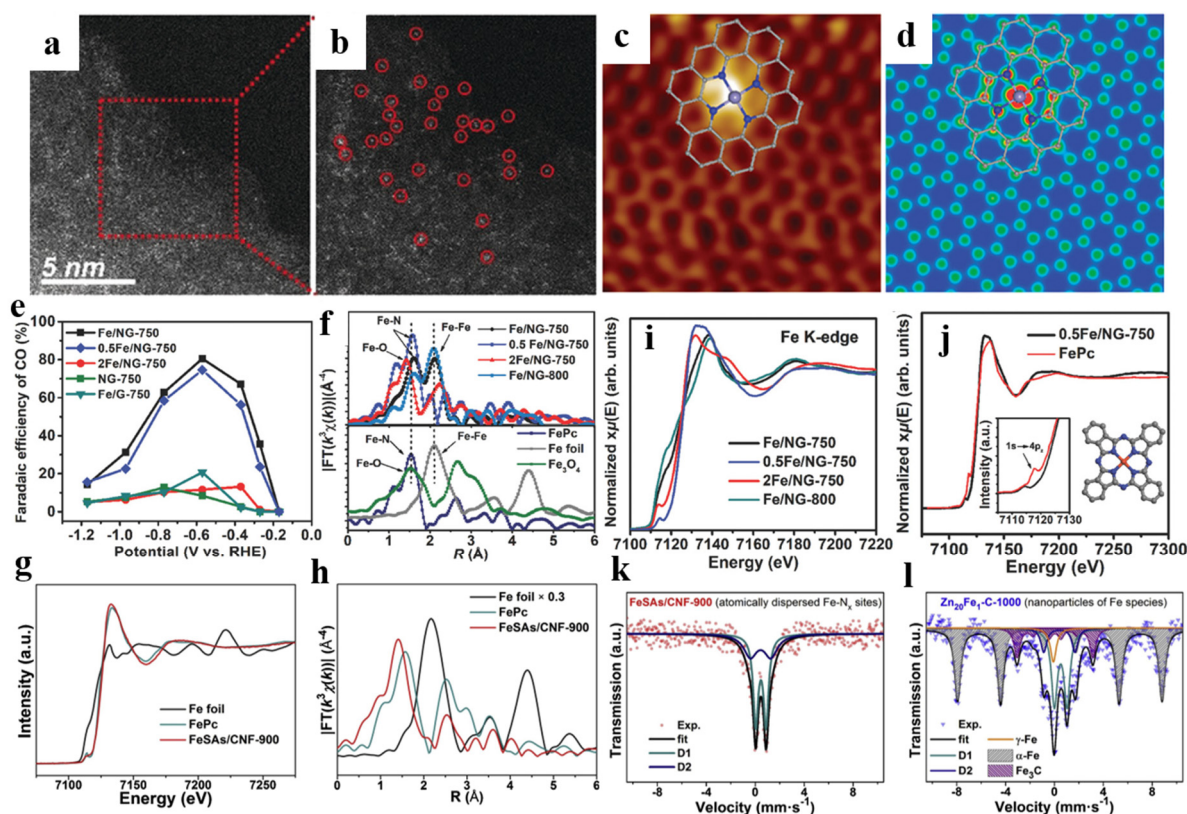


图2 (a, b) Co-N<sub>2</sub>的放大 HAADF-STEM 图像, (c) FeN<sub>4</sub>/GN-2.7 的低温 STM 图像, (d) (c)图的模拟 STM 图像, (e)电化学 CO<sub>2</sub>RR 中 CO 的法拉第效率, (f)实验 Fe K 边 EXAFS 傅里叶变换光谱, (g) Fe/NG 对照样品归一化 Fe K 边 XANES 光谱, (h) Fe K 边 XANES 光谱, Fe K 边 XANES (i)和(j) FeSAs/CNF-900 的傅里叶变换 EXAFS 光谱, FeSAs/CNF-900 (k)和 Zn<sub>20</sub>Fe<sub>1</sub>-C-1000 (l)的 <sup>57</sup>Fe Mössbauer 透射光谱

Fig.2 (a, b) Magnified HAADF-STEM images of Co-N<sub>2</sub>, (c) Low temperature STM image of FeN<sub>4</sub>/GN-2.7, (d) Simulated STM image for (c), (e) FE of CO for electrochemical CO<sub>2</sub>RR, (f) Fourier transform magnitudes of the experimental Fe K-edge EXAFS spectra, (g) The normalized Fe K-edge XANES spectra of Fe/NG control samples, (h) Normalized Fe K-edge XANES spectra, (i) Fe K-edge XANES and (j) Fourier transformed EXAFS spectra of FeSAs/CNF-900, The <sup>57</sup>Fe Mössbauer transmission spectra measured for (k) FeSAs/CNF-900 and (l) Zn<sub>20</sub>Fe<sub>1</sub>-C-1000.

(a-d) Reproduced with permission<sup>52</sup>. Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (e-h) Reproduced with permission<sup>37</sup>.

Copyright 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (i-l) Reproduced with permission<sup>50</sup>. Copyright 2020, Elsevier B.V.

选择合适的基底材料可增强M-N-C材料的催化性能。高度分散的单原子与基底材料之间存在的强金属-载体相互作用可抑制金属原子的聚集,此外基底还可以起到调节活性位点的电子结构和几何构型的作用。例如以石墨烯作为基底可提高催化剂的导电性,有利于电子传输,同时具有较大比表面积的石墨烯为负载金属原子提供了空间<sup>63-65</sup>。

### 3 电催化CO<sub>2</sub>RR的机理

电催化CO<sub>2</sub>RR是一个多电子-质子转移耦合过程,因此在动力学上反应是缓慢的。在电催化CO<sub>2</sub>RR中,不同的催化剂表面CO<sub>2</sub>可失去2、4、6、8、12、14和18等多个电子,最终还原为C1 (CO、HCOOH、HCHO、CH<sub>4</sub>和CH<sub>3</sub>OH)、C2 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、CH<sub>3</sub>CHO、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)和少数的C2+ (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH和

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)产物(图3a,b)。在催化剂上CO<sub>2</sub>被吸附并与表面的活性位点作用形成\*CO<sub>2</sub><sup>-</sup>,随后借助质子和电子转移步骤形成反应中间体,最后解吸得到产物。其中电子转移从CO<sub>2</sub>生成\*CO<sub>2</sub><sup>-</sup>步骤是多数催化剂的速率控制步骤,因为CO<sub>2</sub>得到电子需要跨越高能垒,而\*CO<sub>2</sub><sup>-</sup>的反应活性又决定着最终产物的类型。在高过电位下由于催化路径的不同可得到不同的产物,影响产物的法拉第效率。目前研究表明可以通过调节催化剂的电子结构和几何构型降低反应速度控制步骤的能垒,进而提高催化剂的催化性能。

#### 3.1 电催化CO<sub>2</sub>生成C1产物机理

C1产物一般有CO、HCOOH、HCHO、CH<sub>4</sub>和CH<sub>3</sub>OH。第一个质子耦合电子转移(PCET)过程在各种催化剂上均形成中间产物COOH\*,随后针对

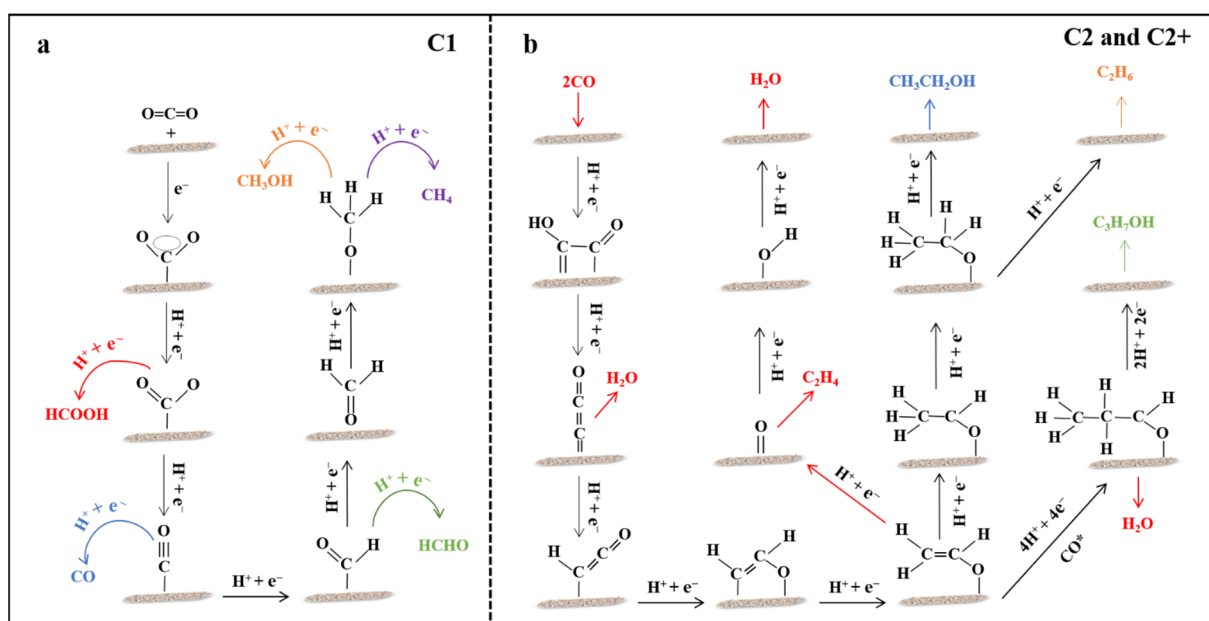


图3 (a, b) C1、C2 和 C2+产物的反应路径

Fig. 3 (a, b) Reaction pathway for C1, C2 and C2+ products.

不同催化剂类型有两条路径分别生成 $\text{*CO}$ 和 $\text{*HCOOH}$ ，最后解吸生成 $\text{CO}$ 或 $\text{HCOOH}$ <sup>66-68</sup>。而一般认为 $\text{*CO}$ 是形成 $\text{HCHO}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{CH}_4$ 的必要中间体，随后经过加氢形成 $\text{*CHO}$ 、 $\text{*CH}_2\text{O}$ 和 $\text{*CH}_3\text{O}$ ，最终脱附得到相应产物和水<sup>69,70</sup>。过渡金属元素Fe、Co、Ni和Zn等形成的M-N<sub>4</sub>-C催化剂具有较高的CO选择性，Zhu等人将酞菁钴负载到吡啶功能化的碳纳米管上，生成CO的法拉第效率超过98%，转换频率(TOF)高达 $34.5 \text{ s}^{-1}$ <sup>71</sup>。而p区金属元素(例如Sn和Sb)形成的催化剂具有不错的甲酸或甲酸盐的选择性。Wallace等人利用静电纺丝技术和热解工艺合成了Sn锚定氮掺杂碳纳米纤维催化剂，该催化剂可以有效地催化二氧化碳还原为甲酸盐，法拉第效率为62%<sup>72</sup>。

### 3.2 电催化CO<sub>2</sub>生成C2或C2+产物机理

相对于C1产物，C2和C2+产物更难形成，选择性更低。通常情况下C2和C2+产物，像 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_3\text{CHO}$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 是特定的C1中间体在较高浓度下二聚或偶联形成的<sup>73,74</sup>。其中C-C键的形成有两种途径，其中一种途径是 $\text{*CO}$ 先加氢，随后是 $\text{*CHO}$ 的质子转移。另一种途径是 $\text{*CO}$ 先二聚，形成耦合的C-C，随即在低过电位下生成 $\text{*OCCO}$ 中间体<sup>75-78</sup>。研究表明， $\text{CO}_2$ 在金属Cu表面容易还原为C2产物。Fontecave等人利用热解技术合成了具有CuN<sub>4</sub>活性位点的Cu-N-C催化剂。在-1.2 V (vs. RHE)下，乙醇的法拉第效率达到55%，乙醇和乙烯产物的法拉第效率高达80%<sup>79</sup>。Chen等人合成了单原子铜包裹的氮掺杂多孔碳催化剂，在电催化

CO<sub>2</sub>RR中，丙酮的法拉第效率达到36.7%<sup>80</sup>。

## 4 调节M-N-C材料的电子结构

M-N-C材料作为单原子催化剂的一个分支，通过调节中心金属离子和中心金属离子的配位环境，可优化M-N-C材料的电子结构，有利于提高M-N-C材料的电催化CO<sub>2</sub>RR活性，针对不同的产物表现出较高的选择性。在M-N-C材料中，通过调节缺陷或具有杂原子掺杂的碳基面的电子结构进一步影响中心金属活性位点的电子结构。改变中心金属离子的种类或在金属中心引入轴向配体，以及改变中心金属离子的配位环境都可调节M-N-C材料电子结构。缺陷基面的独特电子结构，具有不同电负性和原子半径的杂原子、不同中心金属离子的d轨道、轴向配体和金属离子的配位环境都会影响M-N-C材料的催化活性。在本章主要讨论修饰碳基面、选择合适的中心金属离子(Fe、Co、Ni、Mn、Cu、Zn、Sn、Sb和Bi等中心金属离子)和调节中心金属离子的配位环境三种策略对M-N-C材料电子结构的影响，并详细阐明电子结构与催化性能之间的关系。

### 4.1 调节M-N-C材料中的碳基面

根据M-N-C材料的结构特点，碳基面上的活性位点M-N<sub>x</sub>依靠共价连接，在碳基面上具有离域π键，因此基面上的电子云可影响中心金属离子的d轨道，从而影响M-N<sub>x</sub>活性位点的电子结构。因此通过定向对碳基面进行修饰可使M-N<sub>x</sub>活性位点的电子结构朝向更有利于电催化CO<sub>2</sub>RR的方向发

展<sup>81</sup>。目前修饰措施主要是在碳基面上引入缺陷和在碳基面上掺杂杂原子。在合成过程中可首先处理碳基面，对表面进行等离子刻蚀或煅烧等策略处理，在碳基面上引入不同程度的点缺陷、线缺陷和面缺陷，随后再在基面上引入不同种类的中心金属离子，寻找出具有最佳催化活性的催化剂<sup>82</sup>。

Kim利用软模板技术制备了Ni原子分散的缺陷N掺杂石墨烯(Ni-NG)，其中Ni与吡咯N形成四配位结构。Ni-NG在CO<sub>2</sub>RR中生成CO法拉第效率高达94%。实验结果和理论计算表明Ni-N<sub>4</sub>和N-C相互作用降低了反应中间体COOH\*和CO\*的能垒。此外，吡咯N优化了调节Ni-NG的电子结构，降低CO<sub>2</sub>吸附能，使CO<sub>2</sub>RR更容易进行<sup>83</sup>。Wang等人制备了具有Fe-N<sub>4</sub>位点和本征缺陷的催化剂(DNG-SAFE)，研究发现Fe-N<sub>4</sub>位点的存在可提高本征碳缺陷的活性，生成CO的法拉第效率高达90%。密度泛函理论(DFT)计算表明本征缺陷与Fe-N<sub>4</sub>耦合时可降低CO<sub>2</sub>RR的能垒，提高电子转移速率<sup>84</sup>。

在调节碳基面中，杂原子掺杂是一种常用的策略，以S和F掺杂为例，在碳基面中引入S原子后，由于S的半径远大于C，具有空间阻力的碳六边蜂窝型无法保持其完整性，不可避免地产生缺陷<sup>85</sup>。而F原子引入碳基面后，由于F原子的电负性大，可作为电子供体，显著影响基面上离域 $\pi$ 键的能带。

一般通过高温热解硫乙酰胺、硫脲、硫氰酸钾、硫粉、聚四氟乙烯等将S或F元素掺杂到碳基面上，与未掺杂相比其催化性显著提高，Li等人借助共聚物制备了Fe-NS-C材料，S原子的引入不仅调节了碳基面的结构还影响着活性位点Fe-N<sub>4</sub>的电子特性<sup>86</sup>。理论计算表明S原子的引入使半径不匹配，在结构中产生空位。在电催化CO<sub>2</sub>RR中，生成CO的法拉第效率达到98% (overpotential,  $\eta = 490$  mV)，其中质子耦合电子转移生成COOH\*为速度控制步骤。Zhao等人借助快速微波诱导等离子技术合成了N和S双杂原子锚定的镍催化剂(NiNG-S)<sup>82</sup>。具有较大原子半径和较低电负性的S原子的引入碳骨架调整了不饱和NiN<sub>2</sub>位点的局部电子密度，杂原子掺杂和结构演化产生的S空位导致金属原子周围电子结构高度变化，提高电催化CO<sub>2</sub>RR的活性和选择性。此外DFT计算揭示NiNG-S更容易发生CO<sub>2</sub>RR，而竞争性HER相对较弱。NiN<sub>2</sub>配位环境中掺杂的S原子和演化的S空位有助于降低CO<sub>2</sub>电还原成CO的能垒(图4a-e)。Zhu等人设计了一种具有超薄纳米片形态和高负载量Ni

锚定的氟和氮共掺杂单原子催化剂(Ni-SAs@FNC)<sup>87</sup>。含氟聚合物前驱体的引入可抑制高负载量的Ni的聚集，使Ni呈现原子级分散，F掺杂调配了Ni-N<sub>4</sub>的电子构型，显著提高了催化剂的催化能力，在宽电位范围内CO<sub>2</sub>还原为CO的法拉第效率超过95%。理论计算表明在F掺杂后降低了CO<sub>2</sub>活化的能垒，有利于关键\*COOH中间体的生成，此外竞争性HER得到有效抑制(图4f-i)。

增加反应物的传质能力和扩散速度可增加CO<sub>2</sub>RR中的电流密度，进而提高反应中间体的吸附能力。修饰催化剂的表面是一种有效的方式，在催化剂表面引入氨基基团，可调节催化剂表面的电子结构，提高活性位点对CO<sub>2</sub>的吸附能力和与反应中间体CO<sub>2</sub>\*的结合强度<sup>88</sup>。Liu等人通过高温热解合成了Ni-N<sub>4</sub>/C材料，随后将Ni-N<sub>4</sub>/C置于氨水中浸渍，水热反应合成Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub>催化剂<sup>89</sup>。该催化剂呈现菱形十二面体结构，在氨基官能化的Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub>表面Ni原子依然呈现原子分散状态，没有观察到聚集的Ni纳米粒子(图5a-f)。氨基修饰后，电流密度在Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub>上明显增强，并且不影响CO的选择性，在宽电流密度下CO的选择性大于90%。氨基改性后的Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub>催化剂降低了COOH\*的形成能(1.6 → 1.23 eV)，增加了H\*形成能(1.28 → 1.66 eV)，减弱竞争性HER的进行。氨基修饰后电荷重新分布，增加了电子迁移率并调节了反应中间体的吸附能。在Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub>上，反应中间体CO<sub>2</sub>\*和COOH\*具有更负的吸附能，表明在CO<sub>2</sub>RR中更有利于形成CO\*。Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub>与Ni-N<sub>4</sub>/C相比，CO<sub>2</sub>\* (61%)和COOH\* (111%)的吸附能的提高远高于CO\* (10%)，表明CO选择性的提高主要是调节了CO<sub>2</sub>\*和COOH\*中间体的吸附。氨基修饰后Ni 3d的d带中心发生正移(-2.30 eV)，有利于提高反应中间体的吸附强度(图5g-j)。实验和理论计算结果均表明氨基官能化的Ni-N<sub>4</sub>/C-NH<sub>2</sub>催化剂对CO<sub>2</sub>RR催化活性提高的原因是由于提高了电荷转移动力学以及调节了CO<sub>2</sub>和反应中间体吸附能<sup>89</sup>。Cheng等人有羟基修饰的蜂窝状碳材料上引入了Ni-N<sub>4</sub>结构，该催化剂在宽电压下生成CO的法拉第效率超过88.0%。理论计算表明羟基可从碳基面上获取电子，增加了活性位点的共轭电子系统，使CO<sub>2</sub>RR中局部范围内的电荷分离。不饱和Ni-N<sub>4</sub>活性位点和羟基物种之间的协同作用有效降低了CO<sub>2</sub>RR中速率控制步骤的能垒(+1.05 eV)<sup>90</sup>。

#### 4.2 调节M-N-C材料中的中心金属离子

M-N-C材料的电子结构与金属性质密切相



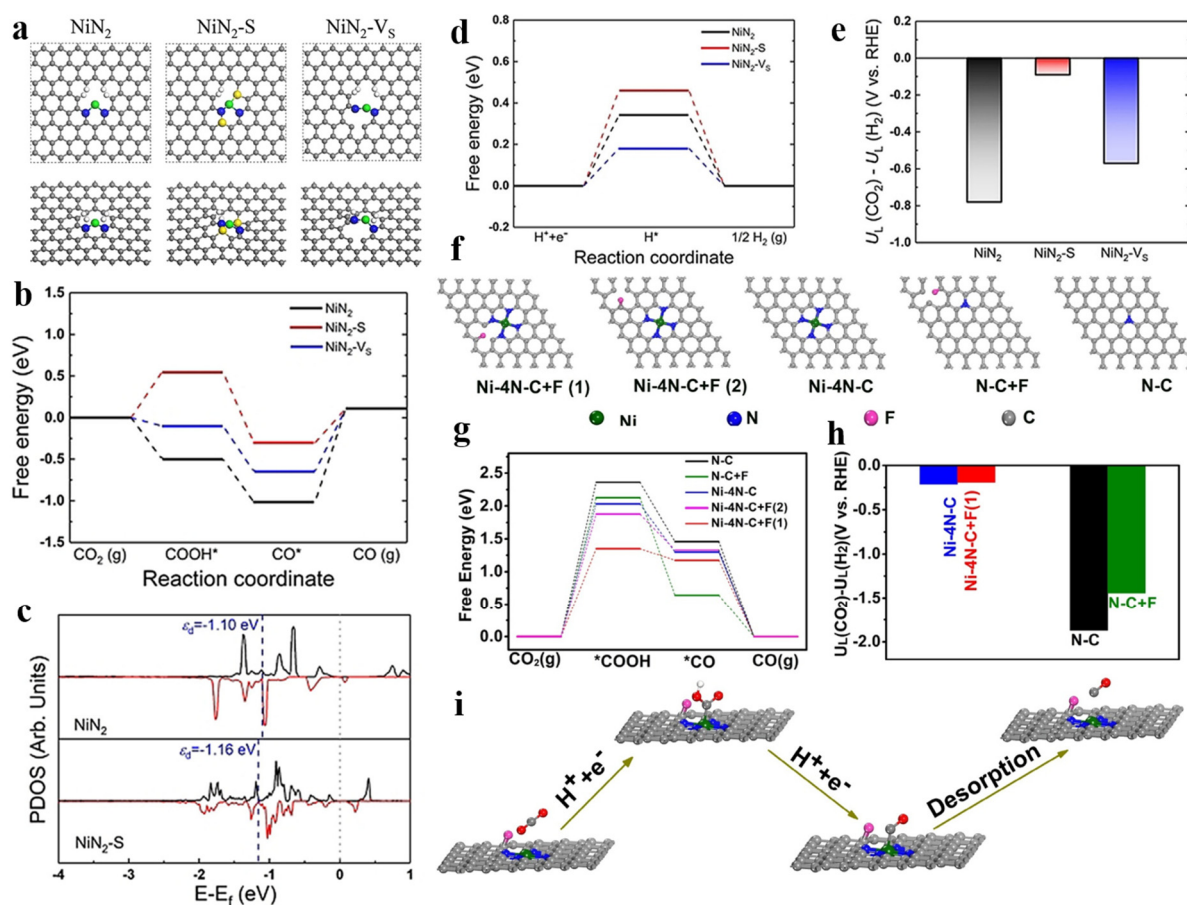


图 4 (a)  $\text{NiN}_2$ 、 $\text{NiN}_2\text{-S}$  和  $\text{NiN}_2\text{-Vs}$  催化剂的原子结构的俯视图和侧视图, (b)  $\text{ECO}_2\text{RR}$  到  $\text{CO}$  在不同催化剂上的自由能图, (c)  $\text{Ni}$  原子在  $\text{NiN}_2\text{-S}$  和  $\text{NiN}_2$  催化剂上的  $d$  轨道的部分态密度, (d) 不同催化剂上 HER 的自由能图, (e) 不同催化剂上  $\text{CO}_2$  还原和  $\text{H}_2$  析出的极限电位差, (f) 不同催化剂的模型结构, (g) 不同催化剂上的吉布斯自由能图, (h)  $\text{CO}_2$  还原和  $\text{H}_2$  析出的极限电位差, (i)  $\text{CO}_2\text{RR}$  在  $\text{Ni-SAs@FNC}$  上的反应途径

Fig. 4 (a) Top (upper) and side (lower) views of atomistic structures of  $\text{NiN}_2$ ,  $\text{NiN}_2\text{-S}$ , and  $\text{NiN}_2\text{-Vs}$  catalysts, (b) The calculated free energy diagrams for  $\text{ECO}_2\text{RR}$  to  $\text{CO}$  on different catalysts, (c) The projected density of states (PDOS) of  $d$  orbitals of  $\text{Ni}$  atoms on  $\text{NiN}_2\text{-S}$  and  $\text{NiN}_2$  catalysts, (d) The calculated free energy diagrams for HER on different catalysts, (e) Difference in limiting potentials for  $\text{CO}_2$  reduction and  $\text{H}_2$  evolution on different catalysts, (f) Different model structures of the catalysts, (g) Calculated Gibbs free energy diagrams for  $\text{CO}_2$ -to- $\text{CO}$  conversion on different catalysts, (h) The difference between the calculated limiting potentials for  $\text{CO}_2$  reduction and  $\text{H}_2$  evolution, (i) The proposed reaction pathways of  $\text{CO}_2\text{RR}$  over  $\text{Ni-SAs@FNC}$ .

(a–e) Reproduced with permission<sup>82</sup>. Copyright 2021, Wiley-VCH. (f–i) Reproduced with permission<sup>87</sup>. Copyright 2020, Elsevier B.V.

关, 不同的中心金属离子具有不同的电子结构、几何构型和  $d$  轨道能级, 所以选择合适的中心金属元素十分重要, 通过优化表面吸附提高  $\text{M-N-C}$  材料的电催化能力。其中过渡金属元素和主族元素在充当中心金属离子 ( $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}$  和  $\text{Sb}$ ) 时具有不错的电催化能力。近年来, 铁基催化剂不断被设计并广泛应用于生物传感、肿瘤和电催化领域<sup>91,92</sup>。  $\text{Fe-N-C}$  材料的制备也相对简单, 氮源的引入一般采用含氮小分子和含氮聚合物<sup>93</sup>, 受  $\text{Fe-N-C}$  材料在析氧反应和氧还原反应应用中的影响, 大量铁基催化剂不断被制备并广泛应用于电催化  $\text{CO}_2\text{RR}$  中。其中在  $\text{Fe-N-C}$  材料中,  $\text{Fe}$  和  $\text{N}$  通

常以四配位的形式存在于结构中, 在  $\text{CO}_2$  催化还原为  $\text{CO}$  过程中表现出较低的起始电位, 一定电压下法拉第效率可超过 90%<sup>94</sup>。Fontecave 等人合成了单原子铁中心和含铁纳米颗粒比例可变的  $\text{Fe-N-C}$  材料, 其中  $\text{Fe-N}_4$  位点充当反应活性位点, 生成  $\text{CO}$  的法拉第效率 ( $\text{FE}_{\text{CO}}$ ) 达到 91%<sup>55</sup>。Tour 等合成了原子铁分散的氮掺杂石墨烯 ( $\text{Fe/NG}$ ), 用于  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{CO}$ 。  $\text{Fe/NG}$  表现出较低的还原过电位,  $\text{FE}_{\text{CO}}$  为 80%。理论计算表明  $\text{Fe-N}_4$  是  $\text{CO}_2\text{RR}$  的催化活性中心<sup>37</sup>。Zhu 等人制备了具有  $\text{Fe-N}_x$  活性位点的介孔碳纳米框架。  $\text{Fe}$  原子分散在具有类金属卟啉  $\text{Fe-N}_4$  构型的纳米结构中, 在  $-0.47 \text{ V}$  时, 对  $\text{CO}$  的



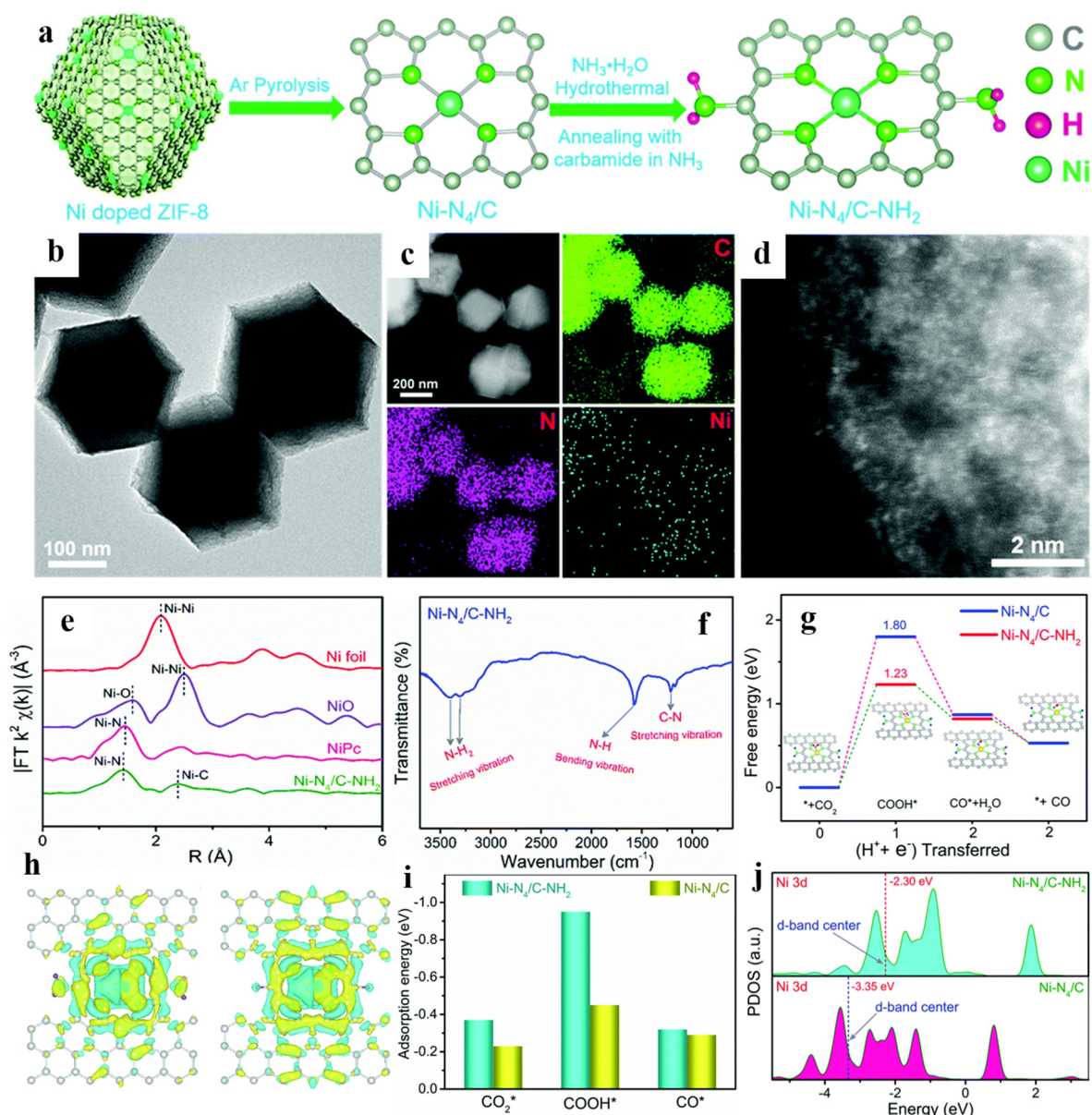


图5 (a)合成过程示意图, (b) TEM 图像, (c)低分辨率 HAADF-STEM 元素映射, (d)高分辨率 HAADF-STEM 图像, (e) Ni *K* 边缘的 EXAFS 光谱的傅里叶变换, (f) FT-IR 光谱, (g) CO<sub>2</sub> 电还原为 CO 的自由能图, (h)微分电荷图, (i)反应中间体的吸附能, (j) Ni 3*d* 的投影 DOS

Fig. 5 (a) Schematic of the synthesis process, (b) TEM images, (c) Low-resolution HAADF-STEM elemental mappings, (d) High-resolution HAADF-STEM images, (e) Fourier transformation of EXAFS spectra for the Ni *K*-edge, (f) FT-IR spectrum, (g) Free-energy diagram of CO<sub>2</sub> electroreduction to CO, (h) Differential charge diagrams, (i) Adsorption energies of reaction intermediates, (j) Projected DOS of Ni 3*d*.

Reproduced with permission<sup>89</sup>. Copyright 2021, The Royal Society of Chemistry.

选择性最佳, 最大  $FE_{CO}$  可达 86.9%。结果表明 Fe-N<sub>x</sub> 是 CO<sub>2</sub>RR 的有效活性位点<sup>50</sup>。Li 等人制备了具有 N 和 Fe 掺杂剂的碳纳米管/碳纳米片 (CNS) 结构的催化剂 (NFe-CNT/CNS)。该催化剂具有丰富的 Fe-N<sub>4</sub> 结构和 N 缺陷, 对 CO 表现出不错的选择性 ( $FE = 69\%$ ), 此外 CNT 和 CNS 的交联结构增强了电导率并加快了 CO<sub>2</sub>RR 的传质速率<sup>95</sup>。

Zhang 等人在碳纳米管上构建了 M-N<sub>4</sub> (M =

Fe、Co 和 Ni) 配位结构, DFT 计算表明产物的种类由 CO 与催化剂的相互作用决定。在 Ni-N<sub>4</sub>/CNT 催化剂上, CO 与底物之间的作用力较弱, 产物为 CO。而 Fe-N<sub>4</sub>/CNT 催化剂上, 生成的 CO 进一步加氢生成 CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>4</sub>, 但生成两者的极限电位相同。在 Co-N<sub>4</sub>/CNT 上, 生成 CO、CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>4</sub> 的极限电位分别为 0.43 V、0.56 V 和 0.87 V, 相比之下, 在 Co-N<sub>4</sub> 位点上更易还原为 CO<sup>96</sup>。Strasser 等人利用氮和

金属离子铁/锰对商业炭黑功能化, 研究显示合成的催化剂在电催化CO<sub>2</sub>RR中表现出高的CO选择性, 此外分析研究结果得当CO与金属存在强相互作用时可引起CO质子化形成烃。CH<sub>4</sub>的生成总是局限在含铁催化剂, 表明CO的质子化过程需要特殊金属离子的存在。在Mn-N-C催化剂上CO<sub>2</sub>还原成CO后, 很容易在表面解吸, 而在Mn-N-C催化剂上, 生成的CO会被重新吸收并被进一步还原生成CH<sub>4</sub><sup>97</sup>。

在CO<sub>2</sub>RR的应用中, 对钴基催化剂的研究主要集中在钴的大环配体上, 例如将酞菁钴(CoPc)和四苯基卟啉钴(CoTPP)锚定在导电碳材料上<sup>36</sup>。Co-N-C材料因基底良好的导电性和大环配体的引入对电子结构的调节改善了生成CO的法拉第效率<sup>98</sup>。Cheng等人合成了一种具有共价有机框架(COF)的钴卟啉催化剂, FE<sub>CO</sub>达到90%<sup>99</sup>。Shui等人合成了N掺杂酞菁酸钴多孔碳纳米棒, CO过电位低至180 mV, FE<sub>CO</sub>达到85.3%<sup>100</sup>。Zhu等人将酞菁钴负载到吡啶功能化的碳纳米管上, FE<sub>CO</sub>高于98%, TOF高达34.5 s<sup>-1</sup><sup>71</sup>。钴基催化剂在电催化中不仅可以CO<sub>2</sub>还原为CO, 还可以转化为乙醇。Roy等人制备了钴(II)三苯基膦甲氧基络合物, 在钴(II)还原为钴(I)的反应过程中, 轴向配体被除去, 得到方形的钴(I)络合物。其中固定化钴A<sub>3</sub>-corrole催化剂在pH = 6.0中, 还原为乙醇法拉第效率为48%。钴(I)是d<sub>8</sub>构型的金属中心, 其中两个电子占据并填充反键d<sub>z<sup>2</sup></sub>轨道, 在此轨道上对亲电子体表现出高亲和力, 因此有利于钴(I)与CO<sub>2</sub>反应<sup>101</sup>。Jiao等人利用非共价π-π相互作用在碳纳米管上锚定均相催化剂Co(qpy) (Co(qpy)/CNTs), 该复合材料在催化CO<sub>2</sub>RR中表现出不错的活性, CO法拉第效率在宽电压范围内超过98%。CO的电流密度在-0.9 V下高达到25 mA·cm<sup>-2</sup>, 显著高于qpy/CNTs催化剂。在CO<sub>2</sub>RR中生成CO的TOF与Co负载量有关, 当Co(qpy)/CNTs催化剂中Co的负载量为0.37%, 催化活性最佳(图6a-d)。XPS和XAS光谱分析表明Co(qpy)/CNTs催化剂的活性位点是四个吡啶N与Co连接的Co-N<sub>4</sub>结构。利用理论计算研究了一系列M(qpy) (M = Fe、Co、Ni和Cu)催化剂的CO<sub>2</sub>RR活性, CO<sub>2</sub>RR经历四个连续的步骤, 即CO<sub>2</sub> → \*CO<sub>2</sub> → \*COOH → \*CO → CO, 其中\*CO<sub>2</sub> → \*COOH是吸热的, 是整个反应的速率控制步。计算结果显示在Co(qpy) (0.394 eV)上速控步明显低于Fe(qpy) (0.592 eV)、Ni(qpy) (1.668 eV)和Cu(qpy) (1.985 eV)。通过对比M 3d轨道和C 2p的分波态密度(PDOS), 得在Co(qpy)催化剂上, 中

间体\*COOH与Co重叠程度大, 相互作用力强, 这可能由于吡啶N调节了Co 3d轨道的电子分布, 有利于金属活性中心与反应中间体的结合(图6e-g)。上述结果表明催化活性位点与反应中间体具有较大的电子重叠, 从而优化了反应中间体\*COOH形成能, 有利于CO<sub>2</sub>RR的进行。通过实验再次证实了四种不同金属催化剂中, Co(qpy)/CNTs具有最佳的CO<sub>2</sub>RR活性, CO的分电流密度远大于其他三种催化剂, 并表现出小的Tafel斜率和电荷转移电阻, 提高反应动力学(图6h-j)<sup>102</sup>。

过渡金属镍引入N-C材料同样显著提高CO<sub>2</sub>RR的催化能力。理论计算表明, 单原子Ni引入可降低CO<sub>2</sub>RR中的反应能垒<sup>103</sup>。原子分散的Ni锚定到碳材料后, 单原子Ni表现出最大的原子利用率, 增加了活性位点的密度, 进一步提高了CO<sub>2</sub>RR的催化能力<sup>104-106</sup>。Qiu等人制备了一系列具有不同比例的Ni-N<sub>x</sub>物质, 其中最佳比例下生成CO的法拉第效率可达到94.8%<sup>107</sup>。Wang等人合成了具有Ni-N<sub>4</sub>配位结构的单原子Ni-N-C材料, FE<sub>CO</sub>达到98%<sup>108</sup>。Wu等人利用拓扑化学转化策略成功地合成了具有丰富Ni-N<sub>4</sub>位点的催化剂<sup>30</sup>。该策略保留了Ni-N<sub>4</sub>结构, 有效减少Ni原子的团聚, 从而为催化反应提供丰富的活性位点。Ni-N<sub>4</sub>结构充当活性位点使催化剂表现出优异的CO<sub>2</sub>RR选择性。在-0.5--0.9 V范围内, FE<sub>CO</sub>可超过90%。通过DFT计算表明Ni-N<sub>4</sub>结构可以降低CO<sub>2</sub>还原中COOH\*的生成能, 加速电荷转移, 加快CO的生成, 从而提高CO<sub>2</sub>转化为CO的活性和选择性。Xu等人设计了一种金属与有机络合物前驱体衍生的镍氮共掺杂碳材料(Ni-N-C)。Ni-N-C催化剂表现出91.2%的高CO法拉第效率(-0.9 V)。理论计算表明, Ni-N<sub>4</sub>活性位点可以调节在催化剂表面反应中间体的吸附, 提高CO<sub>2</sub>RR催化活性的同时抑制HER的进行<sup>109</sup>。Daic等人设计了一种可大规模生产金属原子锚定N掺杂碳纳米片的多米诺骨牌策略(M-SA/NC), 将聚苯胺(PANI)和盐先球磨后热解处理, 在合成过程中NaCl和PANI颗粒作为牺牲模板和C/N源。HRTEM和HAADF-STEM图像呈现大量微孔的薄层, 且金属原子均匀分散, 没有纳米颗粒和团簇。这可能是由于金属原子Ni成功锚定到PANI骨架中, 并与N原子配位(图7a-c)。合成的Ni-SA/NC催化剂在催化CO<sub>2</sub>RR中, 具有213.2 mA·cm<sup>-2</sup>的高电流密度, 生成CO的法拉第效率为96.9%。DFT计算了单纯NiN<sub>4</sub>位点上CO<sub>2</sub>RR中CO转化为COOH\*中间体Ni位点和N位点上的自由能变化, 其中Ni位点吉布斯自由能(ΔG) (2.10 eV)低

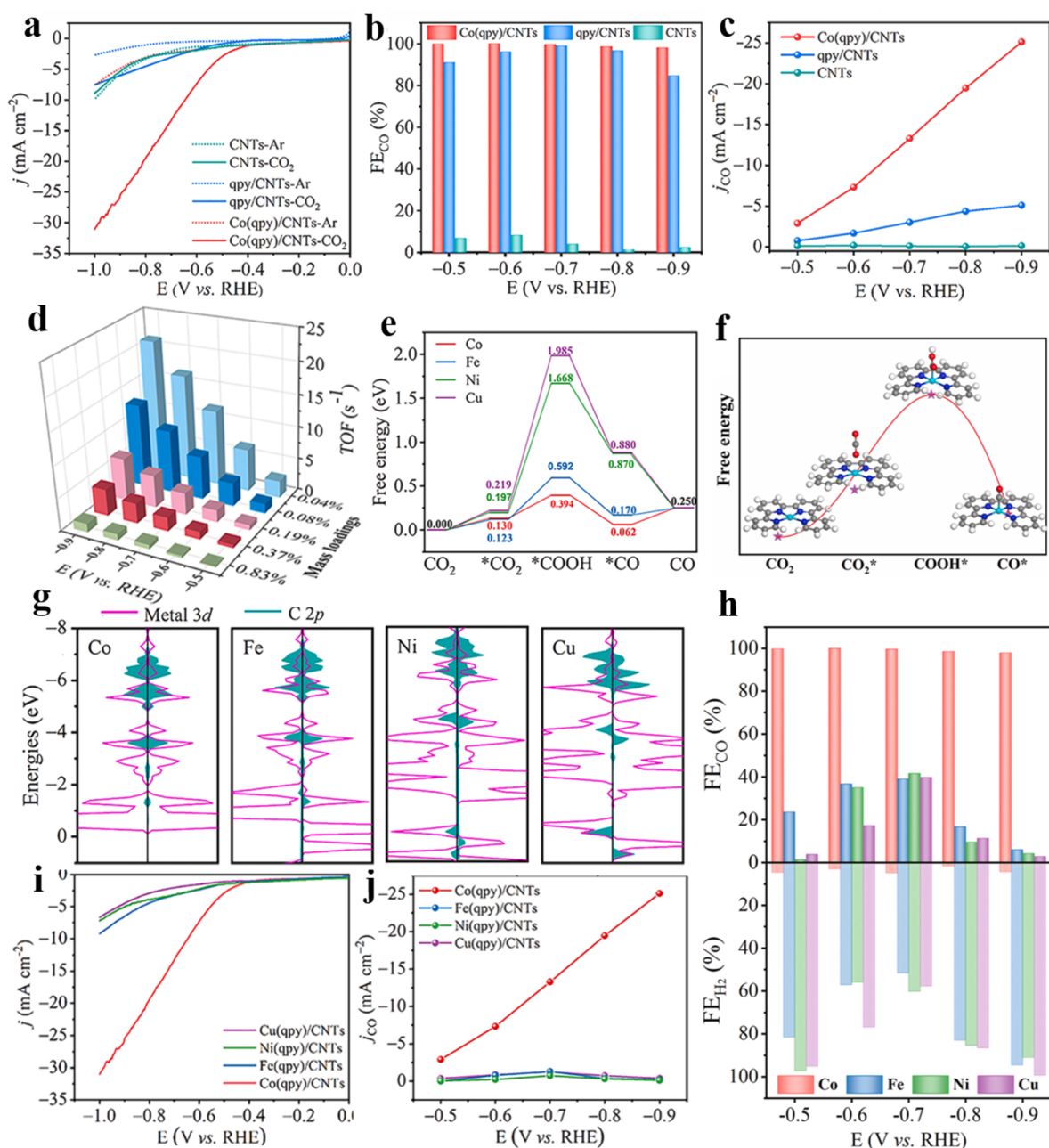


图 6 (a)不同样品在 Ar-和 CO<sub>2</sub>-饱和的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub> 中的 LSV 曲线, (b)法拉第效率和(c) CO 分电流密度, (d)不同 Co 负载量的 Co(qpy)/CNTs 的 TOF<sub>CO</sub> 值, (e)不同催化剂上 CO<sub>2</sub> 转化为 CO 的自由能图, (f) Co(qpy) 中间体的优化结构, (g) M 3d 轨道和 C 2p 轨道的 PDOS, (h) LSV 曲线, (i) FE<sub>CO</sub> 和 (j) j<sub>CO</sub>

Fig. 6 (a) LSV curves for different samples in Ar- and CO<sub>2</sub>-saturated 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KHCO<sub>3</sub>, (b) Faradaic efficiencies and (c) partial current densities of CO, (d) TOF<sub>CO</sub> values for Co(qpy)/CNTs with different Co loadings, (e) The free energy diagrams for the CO<sub>2</sub>-to-CO conversion over different catalysts, (f) Optimized structures for the intermediates on Co(qpy), (g) PDOS of M 3d orbitals and C 2p orbitals, (h) LSV curves, (i) FE<sub>CO</sub> and (j) j<sub>CO</sub>.

Reproduced with permission<sup>102</sup>. Copyright 2020, Elsevier Ltd.

于N位点(2.80 eV)。理论计算构建了NiN<sub>4</sub>相连氮结构, 结果显示N原子在CO<sub>2</sub>RR中充当活性位点, 这是由于相邻的吡咯N可诱导Ni 4s轨道上的电子转移到NiN<sub>4</sub>结构中的N 2s轨道上, 使得N 2s电子云密度增加, 有利于CO<sub>2</sub>转化为COOH\*, 从而提高CO<sub>2</sub>RR活性(图7d-i)<sup>110</sup>。

铜基催化剂不仅可以CO<sub>2</sub>还原为CO, 还可以还原为其他C1和C2产物, 在某些Cu-N<sub>4</sub>位点上CO<sub>2</sub>可以转化为CO, 当掺杂的N原子处于边缘时形成\*COOH时更容易发生质子化过程<sup>111</sup>。在Cu-N<sub>3</sub>位点上CO因具有很高的能垒而不易解吸, 在此结构上对CH<sub>4</sub>具有良好的活性和选择性<sup>112,113</sup>。催化



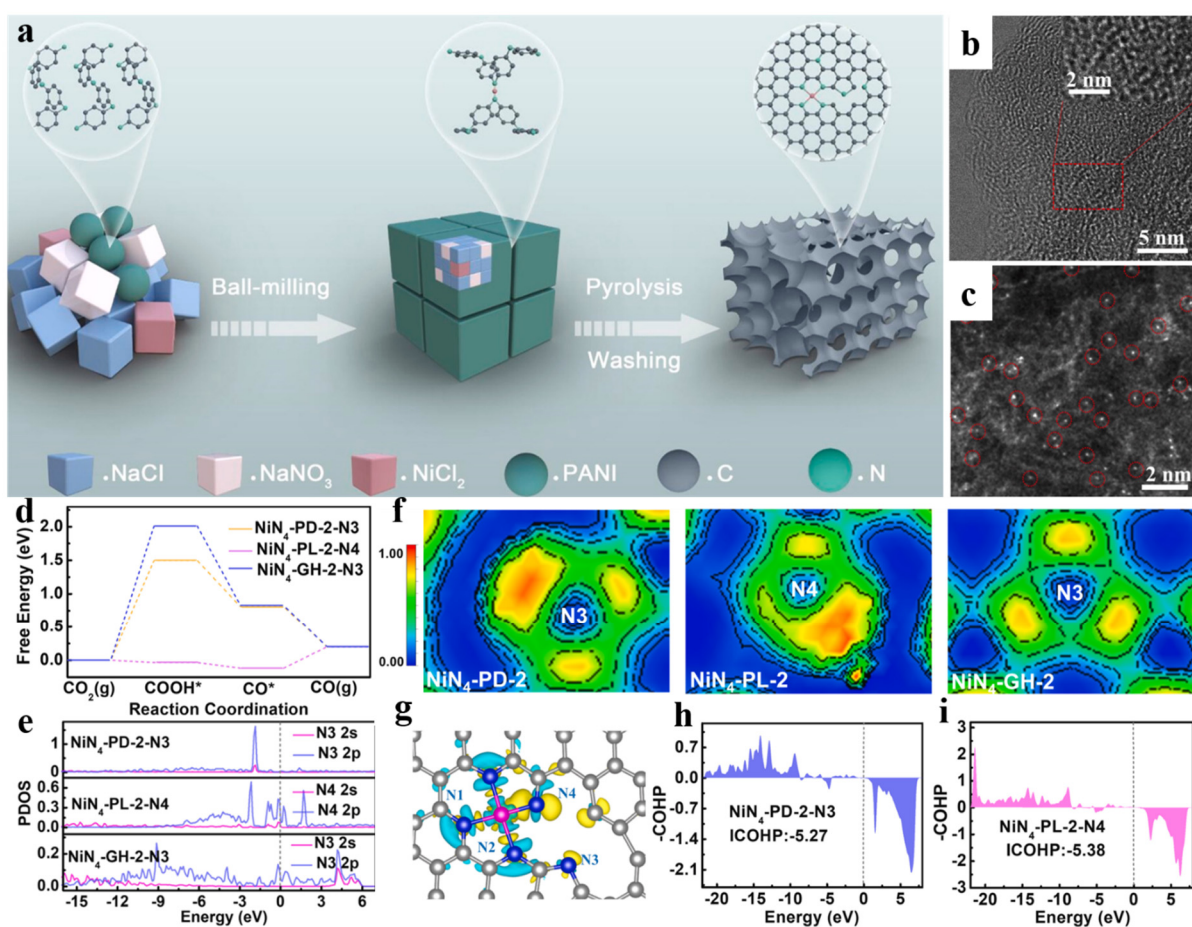


图7 (a) Ni-SA/NC 合成示意图, (b) HRTEM 图像, (c) HAADF-STEM 图像, (d)自由能图, (e) PDOS, (f)电子密度等值线图, (g)电荷密度差, (h, i)来自 COOH\*物种的 C 和位点之间的晶体轨道汉密尔顿种群

Fig.7 (a) Schematic illustration of the synthesis of Ni-SA/NC, (b) HRTEM images, (c) HAADF-STEM image, (d) The free energy diagrams, (e) The partial density of states, (f) Contour maps of the electronic densities, (g) Charge density difference configurations, (h,i) Crystal orbital Hamilton population (COHP) between C coming from COOH\* species and sites.

Reproduced with permission<sup>110</sup>. Copyright 2021, Elsevier B.V.

剂表面的活性位点决定着CO<sub>2</sub>RR的选择性, 设计不同结构的活性位点可以提高电催化CO<sub>2</sub>RR的选择性和效率。随着反应溶液pH值的增加, C—C键耦合反应增强, 有利于提高了C<sub>2</sub>产物的选择性<sup>76</sup>。Fontecave等人制备了一种单原子Cu锚定N掺杂碳材料, 对乙醇具有较高的选择性, 法拉第效率为55%<sup>79</sup>。He等人设计了一种简便大规模合成孤立铜锚定的通孔碳纳米纤维(CuSAs/TCNFs)策略(图8a)。独特的自支撑和通孔结构保证了Cu单原子的利用率, 在液相下生成甲醇的法拉第效率为44%<sup>114</sup>。DFT计算表明在Cu—N<sub>4</sub>活性位点上对\*CO中间体具有相对较高的结合能(1.17 eV), 而Ni—N<sub>4</sub> (−0.21 eV)和吡啶N (−0.54 eV)均表现出负结合能, 表明CO在这些催化剂表面容易生成, \*CO在Cu—N<sub>4</sub>上的脱附自由能为正(0.12 eV), 这一步骤需要吸收能量, 使\*CO中间体进一步还原为甲醇(图8b–e)。由于d轨道的不同, 在锚定到M-N-C材

料中催化CO<sub>2</sub>RR时, Zn和Cu产物不同, Zn-N-C材料主要是将CO<sub>2</sub>还原为CO。Wang等人在铜泡沫表面利用化学气相沉积和煅烧策略合成了铜和氮共掺杂石墨烯(Cu-NG)。该催化剂在催化CO<sub>2</sub>RR中可驱动C—C耦合生成C<sub>2</sub>产物, 生成乙醇的选择性为33.1%。对比催化剂Cu-G在CO<sub>2</sub>RR中则检测不到乙醇。理论计算表明石墨烯涂层可作为电荷转移通道, 提高电荷转移能力, 此外其大比表面积也为传质提供了更大的空间。N掺杂有利于CO<sub>2</sub>与活性位点的相互作用, 提高反应物的浓度, 驱动活性位点Cu—N上C—C耦合的进行。Cu-NG界面增强效应可稳定C—C耦合反应中的关键反应中间体\*HCCHOH<sup>115</sup>。Hou等人合成了锚定在氮化碳纳米片(Zn/NC NSs)上的原子分散的单价锌催化剂。由于独特的配位环境和原子分散性, Zn/NC NSs表现出优异的CO<sub>2</sub>RR性能, FE<sub>CO</sub>约为95%<sup>116</sup>。Zhou等人设计的锌原子分散氮掺杂层状多孔碳在催化



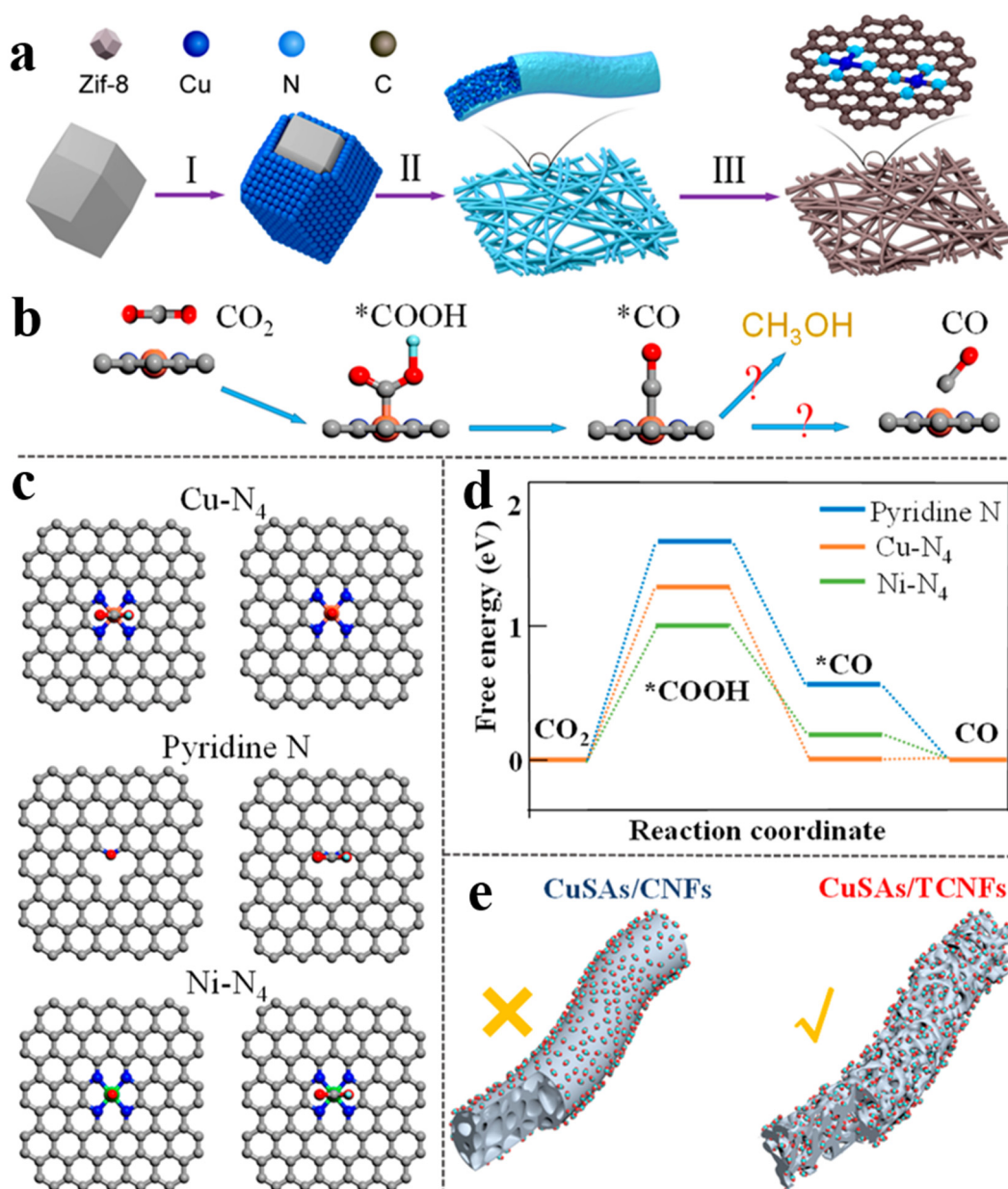


图 8 (a) CuSAs/THCF 的合成过程, (b)优化 CuSAs/TCNFs 的原子结构和  $\text{CO}_2$  电还原反应路径, (c, d)  $\text{CO}_2$  在吡啶 N、Ni-N<sub>4</sub>和 Cu-N<sub>4</sub>结构上生成 CO 的自由能图, (e)  $\text{CO}_2$  在两个样品上的扩散示意图

Fig. 8 (a) Synthesis procedure of CuSAs/THCF, (b) Optimized atomic structures of CuSAs/TCNFs and proposed reaction paths for  $\text{CO}_2$  electroreduction, (c, d) Free energy diagram of  $\text{CO}_2$  to CO on pyridine N, Ni-N<sub>4</sub>, and Cu-N<sub>4</sub> structure, (e) Illustration of  $\text{CO}_2$  diffusion on two samples.

Reproduced with permission<sup>114</sup>. Copyright 2019, American Chemical Society.

$\text{CO}_2$ 时 $\text{FE}_{\text{CO}}$ 达到96%<sup>117</sup>。

将p区金属Sn和Sb锚定到N掺杂的碳材料上,在 $\text{CO}_2$ RR中可将 $\text{CO}_2$ 还原为CO、甲酸或甲酸盐。当Sn固定到氮掺杂石墨烯材料后在催化 $\text{CO}_2$ RR中很容易给出电子,有利于 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}_2^-$ 的吸附,还原为甲酸<sup>118,119</sup>。Wallace等人借助直接静电纺丝和热解技术,合成了Sn改性的N掺杂碳纳米纤维混合催化剂(Sn-CF1000),在水溶液中还原为甲酸盐的法拉第效率达到62%<sup>72</sup>。Xie等人利用快速真空冷冻

干燥和煅烧制备了带有 $\text{Sn}^{\delta+}$ 的N掺杂石墨烯催化剂,该技术使Sn离子均匀分散在石墨烯氧化物中,单原子 $\text{Sn}^{\delta+}$ 和N共掺杂石墨烯生成甲酸盐的法拉第效率达到74.3%。金属原子上电荷密度不对称使金属带有正电荷( $\text{M}^{\delta+}$ ),电荷密度的不对称分布促进了电子吸附 $\text{CO}_2$ 。 $\text{Sn}^{\delta+}$ 能有效稳定中间产物 $\text{CO}_2^-*$ 和 $\text{HCOO}^*$ ,因而 $\text{CO}_2$ 的活化和质子化能够自发进行<sup>120</sup>。虽然块状Sb活性很差,但将原子分散的Sb锚定在石墨烯上可作为催化剂催化 $\text{CO}_2$ 还原

成CO或甲酸。Sun等人合成了Sb原子位点(Sb-NC)催化剂在催化CO<sub>2</sub>RR中表现出不错的催化活性,生成CO的法拉第效率高于82.0%<sup>121</sup>。Zhang等人制

备了Sb固定的N掺杂碳纳米片(Sb SA/NC),其中Sb-N<sub>4</sub>作为活性位点,在-0.8 V下生成甲酸的法拉第效率达到94.0%<sup>122</sup>。在表1中总结了Fe、Co、Ni、

表1 M-N-C 催化剂的 CO<sub>2</sub>RR 性能对比Table 1 Comparison of CO<sub>2</sub>RR performance of M-N-C catalysts.

Catalyst	Active site	Electrolyte	Product	FE (%)	TOF	Ref.
Fe/NG	Fe-N <sub>4</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	80	–	37
Fe-N-C	Fe-N <sub>4</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	91	–	55
Fe-N-C	Fe-N	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	65	–	105
FeSAs/CNF-900	Fe-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	86.9	639 h <sup>-1</sup>	50
Fe <sup>3+</sup> -N-C	Fe-N <sub>x</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	95	–	123
Fe-N-C	Fe-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	94	0.13 s <sup>-1</sup>	124
Fe-N <sub>4</sub> /CF	Fe-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	94.9	–	125
Fe-N-C	Fe-N <sub>2+2</sub> -C <sub>8</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	93	–	126
Co <sub>1</sub> -N <sub>4</sub>	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	82	1455 h <sup>-1</sup>	127
Co-N <sub>2</sub> sample	Co-N <sub>2</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaOH	CO	94	33000 h <sup>-1</sup>	44
CoPc-1	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	94	0.29 s <sup>-1</sup>	128
CoCoPCP/CNTs	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	94	2.4 s <sup>-1</sup>	35
CoTPP-CNT	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	> 90	2.75 s <sup>-1</sup>	129
CoPc-CN	Co-N <sub>4</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	CO	96	4.1 s <sup>-1</sup>	36
CoFPc	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	CO	93	2.1 s <sup>-1</sup>	130
CoPPc/CNT	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	CO	90	4900 h <sup>-1</sup>	131
CoPc-MWCNT	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	19.5	–	132
CoPc2	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	CO	95	2.7 s <sup>-1</sup>	133
Co-N <sub>5</sub> /HNPCSS	Co-N <sub>5</sub>	0.2 mol·L <sup>-1</sup> NaHCO <sub>3</sub>	CO	99	480.2 h <sup>-1</sup>	134
CoPc	Co-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	99	–	135
Ni-N-C	Ni-N	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	85	–	105
Ni-NG	Ni-N	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	95	2.1 × 10 <sup>5</sup> s <sup>-1</sup>	136
A-Ni-NG	Ni-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	97	14800 h <sup>-1</sup>	137
NC-CNTs(Ni)	Ni-N <sub>3</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	90	12000 h <sup>-1</sup>	138
Ni SAs/N-C	Ni-N <sub>3</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	71.9	5273 h <sup>-1</sup>	139
Cu-N-C-900	Cu-N	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	38.6	–	27
Cu-N-C-800	Cu-N <sub>2</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	24.8	–	27
CuPc	Cu-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	66	–	140
CuZnDTA	Cu-N <sub>2</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	54.8	–	141
CuSAs/TCNFs	Cu-N <sub>4</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH	44	–	114
CuZnDTA	Cu-N <sub>2</sub>	0.2 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	31.4	–	141
Cu-N-C	Cu-N <sub>4</sub>	0.1 mol·L <sup>-1</sup> CsHCO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	55	–	79
ZIF-8	Zn-N	0.25 mol·L <sup>-1</sup> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CO	81.0	–	142
SA-Zn/MNC	Zn-N <sub>4</sub>	1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	85	–	143
Zn-N-G-800	Zn-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	91	–	144
ZnN <sub>5</sub> /C	Zn-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	95	9969 h <sup>-1</sup>	145
Sn <sup>δ+</sup> /NG	Sn-N	0.25 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	HCOOH	74.3	11930 h <sup>-1</sup>	120
Sn-CF	Sn-N	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	CO	91	–	72
Sb SA/NC	Sb-N <sub>4</sub>	0.5 mol·L <sup>-1</sup> KHCO <sub>3</sub>	HCOOH	94	–	122

Cu、Zn、Sn和Sb作为M-N-C材料的中心金属离子时对CO<sub>2</sub>RR的催化能力，中心金属离子的改变导致不同的d轨道和电子构型，影响催化剂在CO<sub>2</sub>RR中对产物的选择性<sup>123-145</sup>。

### 4.3 调节M-N-C材料中心金属离子的配位环境

由配体场理论得，当金属离子被相邻的不同配体包围时，中心金属离子的d轨道能级会发生变化，根据它们与配体的相互作用强度表现出上升或者下降趋势。所以调节中心金属离子的配位环境可以调节M-N-C材料的电子结构。配位环境的改变可以通过改变氮原子的配位数，改变氮原子种类以及与其他原子或基团配位。在M-N-C材料中，金属离子一般与4个N形成M-N<sub>4</sub>结构，但M-N<sub>4</sub>结构并非适应所有催化反应中，多数M-N<sub>4</sub>结构在CO<sub>2</sub>RR中对CO的选择性较高<sup>146-149</sup>。同时其他M-N<sub>x</sub>结构如M-N<sub>2</sub>、M-N<sub>3</sub>、和M-N<sub>5</sub>对CO<sub>2</sub>RR也具有良好的催化活性<sup>126,150,151</sup>。Zhang等人合成了Fe、N共掺杂多孔碳线丝球(FeNPCN)，该结构具有高电导率和孔结构。FeNPCN表现出优异的CO<sub>2</sub>RR催化活性，生成CO的法拉第效率高达94%。DFT计算表明FeNPCN活性位点为Fe-C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>结构，在反应过程中，两个CO与Fe-C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>结合，第二个CO分子的解吸能减小(0.19 eV)，显著提高了CO的解吸效率，表明Fe-C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>结构对提高CO的选择性起着关键性作用<sup>152</sup>。Wang等人利用共沉积策略合成了具有FeN<sub>5</sub>活性位点的单原子铁石墨炔电催化剂<sup>151</sup>。Wu等人通过控制温度调节Co原子与氮的配位数(Co-N<sub>4</sub>、Co-N<sub>3</sub>和Co-N<sub>2</sub>)。DFT计算表明在Co-N<sub>2</sub>位点生成CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>能垒更低，因此在Co-N<sub>2</sub>位点上更容易生成CO，FE<sub>CO</sub>达到94%<sup>44</sup>。

在Ni单原子催化剂中，配位数显著影响催化剂的活性，合适的N配位数可直接影响CO<sub>2</sub>RR中产物的法拉第效率。Li等人借助MOF合成了Ni高度分散的催化剂(Ni SAs/NC)，Ni取代了MOF中Zn的位置，并与N形成三配位，CO<sub>2</sub>还原为CO的法拉第效率可达到71.9%。CO<sub>2</sub>RR催化性能的提高可能由于在镍的低配位点上具有低的吸附能和高的电导率，此外CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>与Ni SAs/NC催化剂表面的低配位活性位点存在强键合作用<sup>139</sup>。减少N原子的配位数可有利于促进CO<sub>2</sub>RR中\*COOH的形成，但是不利于\*CO的解吸过程。为研究N原子配位数对CO<sub>2</sub>RR的影响，Zhang等人等在石墨烯上构建了17种Ni SAC，其中Ni与三个氮和一个空位形成的Ni-N<sub>3</sub>-V结构具有优异的CO<sub>2</sub>RR催化活性，表现出低的过电位和高的选择性。根据自由能图得Ni-N<sub>3</sub>-V结构

可降低速度控制步骤中\*COOH中间体的形成。空位缺陷的存在抑制了HER并提高了CO<sub>2</sub>RR的选择性<sup>153</sup>。Su等人以单层g-C(CN)<sub>3</sub>为基底锚定过渡金属原子[TM-C(CN)<sub>3</sub>，TM = Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu和Zn]用于研究对CO<sub>2</sub>RR的催化活性。DFT计算表明TMN<sub>3</sub>活性位点对\*OCHO中间体具有优异的选择性和稳定性。其中在Sc-、Cu-和Zn-C(CN)<sub>3</sub>催化剂上，CO<sub>2</sub>主要还原为HCOOH，其他过渡金属主要还原为CH<sub>4</sub>。在上述研究的过渡金属中，在CO<sub>2</sub>RR中，Sc-(-0.28 V)、Co-(-0.42 V)和Ni-C(CN)<sub>3</sub>(-0.46 V)电催化剂，表现出较低的极限电位<sup>154</sup>。Cao等人制备得具有缺陷的单原子Ni-N<sub>3</sub>位点的有序微大孔N掺杂碳(Ni-N/OMC)表现出高的CO选择性和稳定性。理论计算表明，具有缺陷的Ni-N<sub>3</sub>位点能够降低\*COOH形成能，提高CO<sub>2</sub>RR的动力学<sup>155</sup>。

在M-N-C材料中，N掺杂由于其较高的自旋密度和电负性引起的电荷离域可显著提高CO<sub>2</sub>RR的电催化活性<sup>156</sup>。氮原子可形成吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮，不同类型的氮对M-N<sub>x</sub>位点的电子结构有影响。一般情况下过渡金属更易与吡啶氮和吡咯氮配位。Kang等人合成了具有大π共轭结构的钴配合物，其中三齿配体可引申出很多配位，而大基团的高空间位阻能够阻碍氢化物中间体的聚合，可将CO<sub>2</sub>还原成甲酸，法拉第效率为80%<sup>157</sup>。Jiang等人设计了一种主客体共同保护策略合成单原子催化剂，将聚吡咯(PPy)作为N源引入到金属有机框架中，其中具有最低M-N<sub>x</sub>配位数的Ni<sub>SA</sub>-N<sub>2</sub>-C催化剂FE<sub>CO</sub>为98%<sup>158</sup>。由XANES拟合得在Ni-N<sub>2</sub>中，Ni处于弱氧化状态，此外N的引入有效地稳定了Ni原子，避免Ni原子的团聚(图9a-d)。在设计三种催化剂中，生成COOH\*中间体速控步中在Ni-N<sub>2</sub>位点上自由能最小(1.42 eV)，因此在Ni<sub>SA</sub>-N<sub>2</sub>-C的Ni-N<sub>2</sub>位点上对CO<sub>2</sub>RR的催化能力最佳(图9e,f)。Feng等人等在石墨烯衬底上合成了具有高度分散的Cu-N<sub>2</sub>位点催化剂(Cu-N<sub>2</sub>/GN)，其中在-0.50 V下，FE<sub>CO</sub>最大为81%<sup>159</sup>。DFT计算表明CO<sub>2</sub>分子吸附在Cu-N<sub>2</sub>位点上的反应自由能较低，在Cu-N<sub>2</sub>位点上CO<sub>2</sub>活化能相对较强。此外Cu-N<sub>2</sub>上\*CO<sub>2</sub>到\*COOH和\*CO的自由能分别为0.960 eV和0.662 eV，表明在Cu-N<sub>2</sub>结构上有利于电子向\*CO<sub>2</sub>转移，从而促进\*COOH和\*CO的形成(图9g, h)。

吡咯-N/吡啶-N在CO<sub>2</sub>RR中降低CO<sub>2</sub>还原为COOH\*的能垒起着十分重要的作用<sup>160</sup>。Jaramillo等人制备了Ni掺杂的聚丙烯腈衍生的Ni和N掺杂

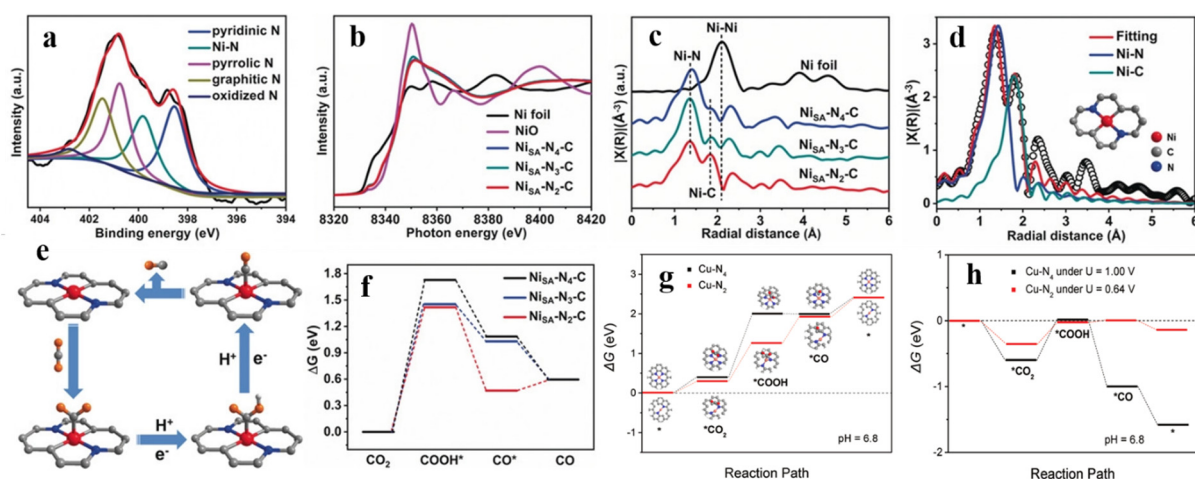


图 9 (a)  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_2\text{-C}$  的 N 1s 的 XPS 光谱, (b) 归一化 Ni K-edge XANES 光谱和 (c)  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_x\text{-C}$  和 Ni 箔的 FT-EXAFS 光谱, (d)  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_2\text{-C}$  的 EXAFS 拟合和优化模型, (e) 以  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_2\text{-C}$  为模型提出的  $\text{CO}_2\text{RR}$  反应路径, (f) 在  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_x\text{-C}$  催化剂上  $\text{CO}_2$  还原为 CO 的自由能图, (g) 在  $\text{CO}_2\text{ER}$  过程中基于 Cu-N<sub>2</sub> 和 Cu-N<sub>4</sub> 模型的 DFT 自由能分布, (h) 基于 Cu-N<sub>2</sub> 和 Cu-N<sub>4</sub> 模型在不同电压作用下的 DFT 自由能分布

Fig. 9 (a) XPS spectrum of N 1s for  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_2\text{-C}$ , (b) Normalized Ni K-edge XANES spectra and (c) FT-EXAFS spectra of  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_x\text{-C}$  and Ni foil, (d) EXAFS fitting and optimized model for  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_2\text{-C}$ , (e) Proposed reaction paths for  $\text{CO}_2\text{RR}$  with  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_2\text{-C}$  as a model, (f) Free-energy diagram of  $\text{CO}_2$  reduction to CO over  $\text{Ni}_{\text{SA}}\text{-N}_x\text{-C}$  catalysts, (g) DFT-based free energy profile for the optimized Cu-N<sub>2</sub> and Cu-N<sub>4</sub> models during the  $\text{CO}_2\text{ER}$ , (h) DFT-based free energy profile for the optimized Cu-N<sub>2</sub> and Cu-N<sub>4</sub> models during the  $\text{CO}_2\text{ER}$  under different applied voltages.

(a–f) Reproduced with permission<sup>158</sup>. Copyright 2019, Wiley-VCH. (g, h) Reproduced with permission<sup>159</sup>. Copyright 2019, Wiley-VCH.

电催化剂(Ni-PACN)。光谱分析得在催化剂中 Ni-N<sub>4</sub>结构充当活性位点,而且Ni原子是以扭曲得方形平面几何构型与吡啶氮和吡咯氮配位<sup>161</sup>。Hou等人设计了一系列金属-氮配位的三维分层交联的碳气凝胶,用于催化 $\text{CO}_2\text{RR}$ 。吡咯-N/吡啶-N的量对 $\text{CO}_2\text{RR}$ 中 $\text{CO}_2$ 还原为 $\text{COOH}^*$ 的吉布斯自由能具有调节作用。在五种过渡金属元素中(Ni、Fe、Co、Mn和Cu),Ni掺杂形成的CA/N-Ni气凝胶具有最佳的 $\text{CO}_2\text{RR}$ 催化活性,该催化剂具有独特的分层多孔结构以及高度暴露的Ni-N位点,CO的法拉第效率高达98%。XPS分析表明在CA/N-Ni气凝胶中吡咯-N/吡啶-N的量均高于其他金属形成的催化剂。吡咯-N/吡啶-N的含量与 $\text{CO}_2$ 还原成CO的法拉第效率具有相同的趋势,表明 $\text{CO}_2\text{RR}$ 中吡咯-N/吡啶-N发挥着关键作用。这可能归因于吡咯-N比吡啶-N更能诱导较高的电子密度,有利于 $\text{CO}_2$ 的吸附和提高电子转移能力,加快速率控制步 $^*\text{COOH}$ 中间体的形成<sup>162</sup>。

除N原子外,氧原子、硫原子、硼原子和卤原子等也可与中心金属离子配位,此外在中心金属离子上也可以引入轴向配体,这些都会影响M-N-C材料的电子结构和几何构型。Wu等人合成了具有Fe-N<sub>4</sub>O结构的铁基催化剂,其中氧原子位于面外垂直于碳基面,在 $\eta = 470$  mV下,FE<sub>CO</sub>为96%<sup>163</sup>。

理论计算表明在Fe-N<sub>4</sub>O位点上可抑制竞争反应HER的进行,有利于 $\text{CO}_2\text{RR}$ 。Chen等人利用两步策略合成了铁锚定的氮和氯共掺杂碳纳米片( $\text{FeN}_4\text{Cl/NC}$ ),XAS结果表明呈原子分散的铁在横向平面与2.02 Å处的四个N原子配位,在轴向上与2.26 Å处的Cl原子配位。 $\text{FeN}_4\text{Cl/NC}$ 在催化 $\text{CO}_2\text{RR}$ 中具有90.5%高的CO法拉第效率,10.8 mA·cm<sup>-2</sup>的高电流密度( $\eta = 490$  mV)和1566 h<sup>-1</sup>的高周转频率。DFT计算表明轴向氯原子的引入调节了金属活性位点FeN<sub>4</sub>的电子结构,有利于CO\*的解吸,并且可以有效抑制竞争性析氢反应的进行<sup>164</sup>。

Hou等人设计了一种轴向配位方式调节M-N<sub>4</sub>结构的电子分布。首先原位合成Ni-N<sub>4</sub>,再将O锚定到Ni-N<sub>4</sub>结构上,形成Ni-N<sub>4</sub>-O/C配位。Ni-N<sub>4</sub>-O/C是具有良好的孔隙率的气泡状纳米结构,比表面积高达952 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。AC-STEM显示原子直径约为0.21 nm,表明Ni-N<sub>4</sub>-O/C催化剂中Ni是以原子形式分散而非纳米团簇(图10a–e)。由于独特的电子结构和高表面积,Ni-N<sub>4</sub>-O/C催化剂表现出优异的 $\text{CO}_2\text{RR}$ 活性和选择性,生成CO的法拉第效率最大为99.2%,TOF为11187 h<sup>-1</sup>。为证明轴向配位O对催化剂的影响,合成了去除O原子的Ni-N<sub>4</sub>-PRO/C催化剂,实验结果显示随着O原子含量的降低,Ni-N<sub>4</sub>-PRO/C催化剂对 $\text{CO}_2\text{RR}$ 的活性不断下降,表明



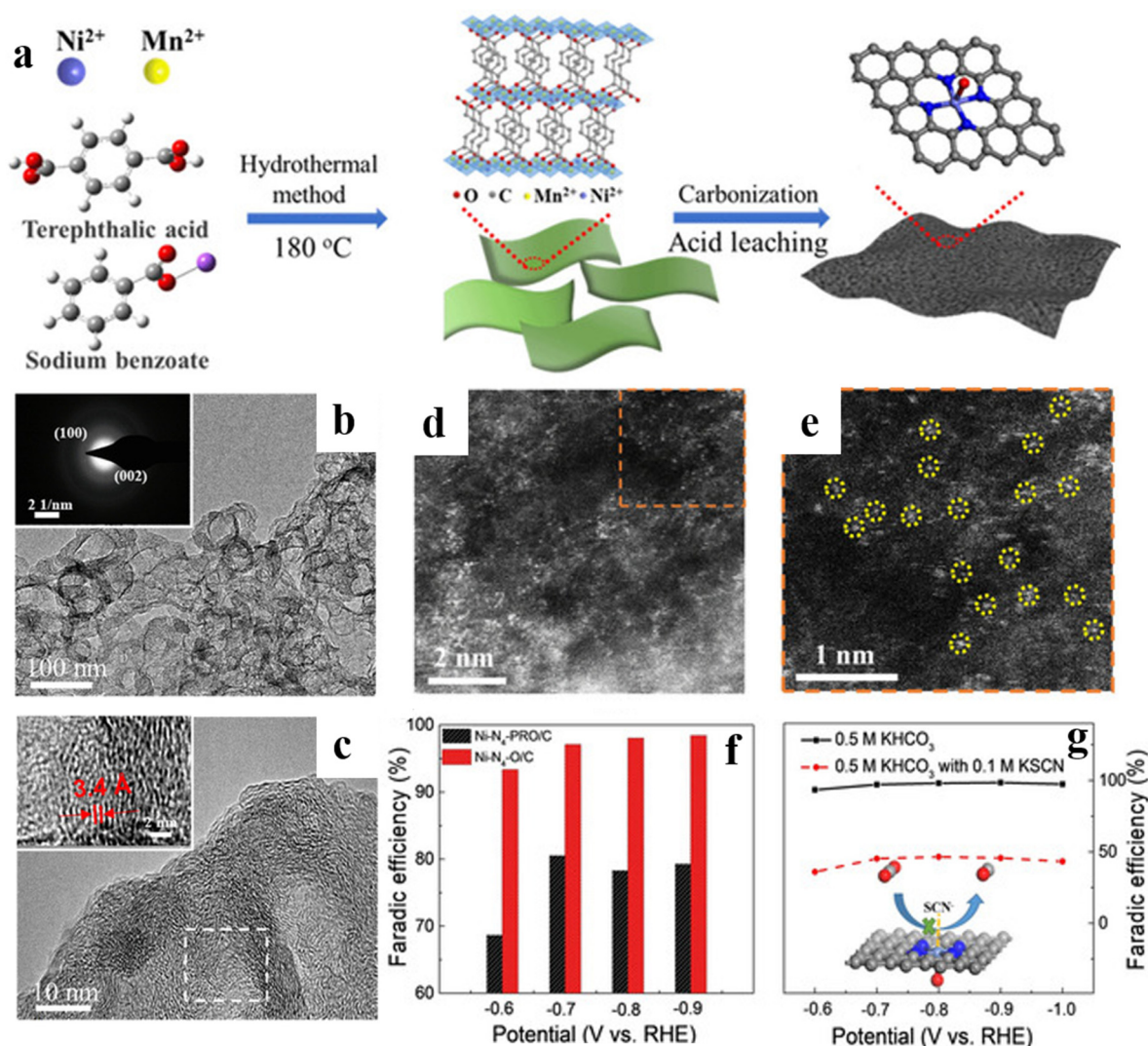


图 10 (a)合成过程, (b, c) TEM 图像和 HRTEM 图像, (d, e)原子分辨率 AC-STEM 图像和相应的放大 AC-STEM 图像, (f) Ni-N<sub>4</sub>-PRO/C 和 Ni-N<sub>4</sub>-O/C 的 CO FEs 比较, (g) 有无 0.1 mol·L<sup>-1</sup> SCN<sup>-</sup> 离子时 Ni-N<sub>4</sub>-O/C 的 CO 法拉第效率

Fig. 10 (a) Illustration of the synthesis process, (b, c) TEM image and HRTEM image, (d, e) Atomic-resolution AC-STEM image and corresponding enlarged AC-STEM image, (f) The comparison of CO FEs of Ni-N<sub>4</sub>-PRO/C and Ni-N<sub>4</sub>-O/C, (g) CO FEs of Ni-N<sub>4</sub>-O/C with and without 0.1 mol·L<sup>-1</sup> SCN<sup>-</sup> ions.

Reproduced with permission<sup>165</sup>. Copyright 2020, Wiley-VCH GmbH.

轴向配位的O原子可提高催化剂的活性。SCN<sup>-</sup>对Ni-N<sub>4</sub>/C的毒化作用大于Ni-N<sub>4</sub>-O/C,这可能是轴向的O原子阻碍了SCN<sup>-</sup>的吸附(图10f,g)。理论计算结果证明Ni-N<sub>4</sub>-O结构可增强电荷极化作用,并降低了速率控制步骤(CO<sub>2</sub>\* → COOH\*)的能垒。总之轴向O原子的引入加快了反应动力学并提高了对CO<sub>2</sub>RR的催化活性<sup>165</sup>。Choi等人合成了具有高催化活性的Ni(-Cl)-N<sub>3</sub>O-TPP催化剂,在恒定电压下,FE<sub>CO</sub>和FE<sub>H<sub>2</sub></sub>之和约为100%<sup>166</sup>。Ni(-Cl)-N<sub>3</sub>O-TPP催化剂的配体场对称性被破坏, Ni氧化还原电位增加,生成Ni(I)。DFT计算表明在CO<sub>2</sub>RR中, Ni(-Cl)-N<sub>3</sub>O-TPP中的Ni(I)可以很好的稳定\*COOH,降低过电位。

由于O原子的电负性大于N原子,通过在横向平面引入O原子可调节金属的界面构型优化CO<sub>2</sub>RR的动力学活化过程。引入单个O原子与中心金属配位容易偏离横向配位平面,需要设计一种可控的策略使O原子在横向平面与中心金属配位。Chen等人通过N源辅助热解MOF前驱体策略,合成了具有Fe-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结构的催化剂(Fe<sub>1</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NC)。生成CO的选择性在宽电压下均高于95%,并表现出很好稳定性。理论计算表明Fe-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结构可降低COOH\*的形成能并有利于CO的解吸<sup>167</sup>。Zeng等人利用模板法合成了呈现层状规则六边形结构的催化剂,其中Co负载量达到4.27%(质量分数),该催化剂表现出不错的CO<sub>2</sub>RR活性和选择性。DFT

计算表明Co-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是CO<sub>2</sub>RR的活性位点，在Co-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结构上，可有效降低反应能垒，促进\*COOH自由基的吸附<sup>168</sup>。Bai等人利用一锅法成功的将Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>位点与碳纳米片共价连接，得到Mn-NO/CNs催化剂。该催化剂对CO<sub>2</sub>RR表现出优异的催化活性，生成CO的法拉第效率为96.0%，且70 h后，CO的法拉第效率仍大于80%。XAS分析表明在Mn-NO/CNs中，Mn以原子分散的形式存在，配位数为4，平均键距为2.18 Å，再基于Mn-N和Mn-O的含量分析可得出CO<sub>2</sub>RR的活性位点是Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结构(图11a-d)。DFT计算模拟了Mn为4配位时的三种结构，即Mn-NO<sub>3</sub>、Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和Mn-N<sub>3</sub>O。在Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>位点上CO<sub>2</sub>RR速率控制步骤需要克服的能量最低(0.44 eV)，小于Mn-NO<sub>3</sub>(0.67 eV)和Mn-N<sub>3</sub>O(0.48 eV)，表明CO<sub>2</sub>RR在Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>位点上具有更好的本征活性(图11e-f)。XAS和理论计算均表明在Mn-NO/CNs催化剂中起催化作用的结构是Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，金属与两个N和O配位有利于CO<sub>2</sub>的吸附并降低了速率控制步骤中反应中间体\*COOH形成的自由能垒，显著提高了

CO<sub>2</sub>RR的催化活性<sup>169</sup>。

在N配位环境下引入S原子可提高均匀分散金属原子的负载量，调节活性位点的电子结构和几何构型，进而提高催化活性<sup>170</sup>。Lu等人在铁卟啉(Fe-N<sub>4</sub>)中引入S原子，得到Fe-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>结构。该结构为CO<sub>2</sub>RR提供了更多和更稳定的锚定位点。由于电子聚集在Fe-S键周围使得Fe和S的相互作用大于Fe和N。此外在Fe-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>结构中更容易发生分子内电子转移。费米能级附近的空轨道和S取代后占据了Fe d<sub>z<sup>2</sup></sub>的轨道有效调节了单原子催化剂的电子结构，使得CO<sub>2</sub>RR中中间体更容易质子化。N, S配位的Fe位点可降低CO<sub>2</sub>RR中的极限电位，其中根据不同的电子途径在Fe-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>位点上，产物的极限电位顺序为HCOOH (-0.38 V) > CH<sub>3</sub>OH (-0.40 V) > CH<sub>4</sub> (-0.56 V) > CO (-1.11 V)。以上结构表明S引入N掺杂金属原子分散电催化剂可提供更优的催化活性中心<sup>171</sup>。Yang等人合成了高负载量的N、S和Fe共掺杂介孔碳纳米球(FeSA-S/NC-9)。以SiO<sub>2</sub>为保护壳可有效阻止FeS纳米颗粒的形成，还可收集挥发性杂原子，提高S和N在催化剂中的含

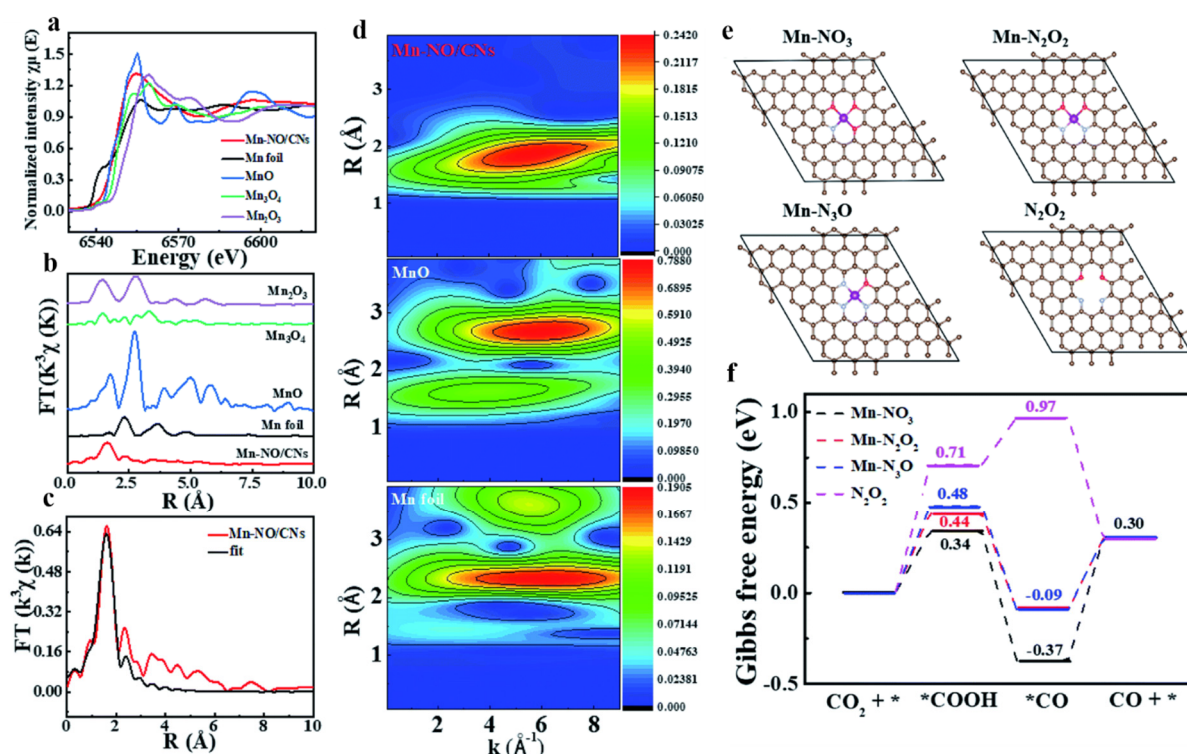


图 11 (a, b) Mn K 边的 XANES 和 EXAFS 光谱, (c)  $R$  空间中 Mn-NO/CNs 的 EXAFS 拟合曲线, (d) Mn-NO/CNs、MnO 和 Mn 箔的 WT-EXAFS 图, (e) Mn-NO<sub>3</sub>、Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Mn-N<sub>3</sub>O 和 N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 构型的俯视图, (f) 自由能演化的计算

Fig. 11 (a, b) XANES and EXAFS spectra at the Mn K-edge, (c) EXAFS fitting curves of Mn-NO/CNs in  $R$ -space, (d) WT-EXAFS plots of Mn-NO/CNs, MnO, and Mn foil, respectively, (e) Top views of Mn-NO<sub>3</sub>, Mn-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Mn-N<sub>3</sub>O and N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> configurations, (f) Calculation of the free energy evolution.



量。FeSA-S/NC-9在CO<sub>2</sub>RR中生成CO的法拉第效率达到96.3%。实验结果表明S掺杂显著提高了CO<sub>2</sub>RR的动力学，催化活性和选择性<sup>172</sup>。An等人利用理论计算研究了过渡金属M(M=Fe、Co、Ni和Cu)和非金属B锚定的C<sub>2</sub>N材料对CO<sub>2</sub>RR的催化活性。实验和理论计算表明杂化M-B双原子位点(B<sub>1</sub>MN<sub>2</sub>)在CO<sub>2</sub>RR中可驱动C-C耦合，生成C<sub>2</sub>或C<sub>2</sub>+产物。其中Fe@BC<sub>2</sub>N在驱动C-C耦合中表现出最低的能垒(0.17 eV)，而Ni@BC<sub>2</sub>N在CO<sub>2</sub>RR中将CO<sub>2</sub>还原为CH<sub>4</sub>时能垒最低(0.42 eV)。Fe@BC<sub>2</sub>N作为生成C<sub>2</sub>+产物的原因是B<sub>1</sub>MN<sub>2</sub>结构增强了金属铁的自旋状态<sup>173</sup>。

在CO<sub>2</sub>RR过程中，在三价铁位点上具有较高的CO法拉第效率。研究表明Fe与吡咯N配位时较容易生成Fe<sup>3+</sup>，与吡啶N配位时生成Fe<sup>2+</sup><sup>56,123</sup>。但在合成过程中，由于热解作用吡咯氮不可避免的会转化为吡啶氮，无法控制活性位点Fe的价态。根据之前报道给电子S可维持Ni-N-C催化剂中低价态Ni<sup>+</sup>位点。类比在Fe-N-C催化剂中可通过引入吸电子F元素稳定Fe<sup>3+</sup>位点。Hu等人设计了氟掺杂Fe-N-C单中心催化剂(Fe-N-C SSCs)，利用F的吸电子特性稳定Fe<sup>3+</sup>位点，该策略显著提高了Fe-N-C SSCs在CO<sub>2</sub>RR中生成CO的法拉第效率(88.2%)，这

归因于Fe<sup>3+</sup>位点的稳定和氟掺杂引起的缺陷提高了电化学比表面积和电荷转移速率，同时引入F后的活性位点可显著抑制竞争性HER的进行，有效提高催化CO<sub>2</sub>RR的性能<sup>174</sup>。

在催化剂中引入卤素可抑制竞争性析氢反应的进行，提高CO<sub>2</sub>RR中CO的吸附，并进一步还原成CH<sub>4</sub><sup>175</sup>。通过将卤素引入到带Cu节点的MOFs结构中，可调节Cu位点的配位环境，提高CO<sub>2</sub>还原成CH<sub>4</sub>的法拉第效率。Sun等人设计了一系列具有Cu-X(Cl、Br和I)位点的MOF材料。其中Cu-I总法拉第效率最高(83.2%)，对CH<sub>4</sub>的选择性为57.2%，均高于Cu-Br(40.2%)和Cu-Cl(32.9%)。Cu-I在-1.08 V时甲烷的分电流密度可达到60.7 mA·cm<sup>-2</sup>(图12a-d)。原位拉曼光谱和衰减全反射表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS)原位测量可用于研究反应中间体和反应路径，O-H、C-O和\*COOH是CO<sub>2</sub>还原为CO和CH<sub>4</sub>的重要反应中间体，\*CH<sub>3</sub>O在CO<sub>2</sub>RR生成CH<sub>4</sub>中起着关键性作用。光谱结果显示在CO<sub>2</sub>RR过程中催化剂表面没有生成Cu<sub>2</sub>O和CuO(图12e,f)。理论计算表明随着卤素配位原子半径的增大，CO<sub>2</sub>吸附容量增加，Cu的d带朝费米能级方向移动，降低速率决定步\*CH<sub>2</sub>O和\*CH<sub>3</sub>O中间体的吉布斯自由能，有利于提高

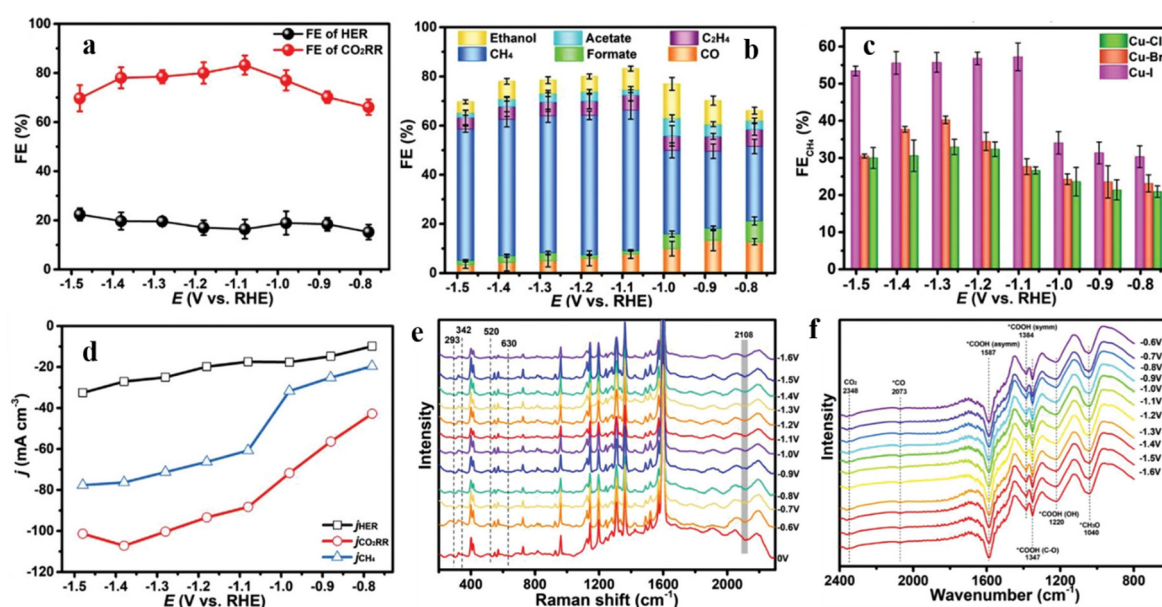


图 12 (a) HER、总 CO<sub>2</sub>RR 的平均 FE 和(b)不同电位下 Cu-I 上各种还原产物的平均 FE, (c) Cu-Cl、Cu-Br 和 Cu-I 催化剂上不同电位下 CH<sub>4</sub> 的平均 FE, (d) Cu-I 的 HER、总 CO<sub>2</sub>RR 和 CH<sub>4</sub> 的部分电流密度, (e)原位拉曼光谱和(f) Cu-I 在不同施加电位下的原位 ATR-SEIRAS 光谱

Fig. 12 (a) Average FEs of HER, total CO<sub>2</sub>RR and (b) Average FEs of various reduction products over Cu-I at different potentials, (c) Average FEs of CH<sub>4</sub> at different potentials over Cu-Cl, Cu-Br, and Cu-I catalysts, (d) The partial current densities of HER, total CO<sub>2</sub>RR and CH<sub>4</sub> for Cu-I, (e) *In situ* Raman spectra and (f) *in situ* ATR-SEIRAS spectra of Cu-I at different applied potentials.

CO<sub>2</sub>RR中生成CH<sub>4</sub>的选择性<sup>176</sup>。

## 5 总结和展望

因碳材料优异的导电性和大比表面积被广泛充当基底材料，将金属颗粒的尺寸减少到原子级并锚定到氮掺杂碳材料上，利用不同的合成技术得到M-N-C材料，原子分散的M-N-C材料在电子结构、几何结构和能级结构上得到调整，使合成的催化剂具有优异的电催化性能，在实际应用中成为具有潜力替代Pt、Ru和Rh等贵金属催化剂。本文综述了M-N-C材料的合成和电催化CO<sub>2</sub>还原的机理，重点讨论了如何调控M-N-C材料的电子结构使其有利于CO<sub>2</sub>RR。通过修饰碳基面，选择合适的中心金属离子和改变中心金属离子的配位环境调节M-N-C材料的电子结构，调控反应中间体的吸附能力和速控步中的能垒，提高对电催化CO<sub>2</sub>RR的催化能力。

尽管利用上述策略可以在很大程度上提高M-N-C材料的催化能力，但M-N-C材料仍有很大的发展空间。目前在M-N-C材料金属离子的负载量相对较低，主要由于在合成过程中金属原子发生团聚生成纳米粒子或团簇，低温热解策略可改善金属原子的聚集。除此之外，在合成过程中金属原子的配位环境难以控制，因此有必要改善现有的合成策略以及开发更加先进的可控合成策略用于制备M-N-C材料。与C1产物相比，C2和C2+产物具有更高的经济价值，尽管Cu基催化剂可将CO<sub>2</sub>还原为C2产物，但是目前选择性仍不能满足生产的需求。这促使研究人员设计更加先进的材料，目前串联催化剂具有不错的发展前景，通过组装不同电子结构和几何构型的催化剂促进C-C偶联反应的进行。此外虽然目前有较多的表征手段(高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜，球差校正透射电子显微镜，X射线吸收光谱、红外光谱等)可以清晰的观察到M-N-C材料的单原子特征，但对于活性位点周围的局部碳结构的精准探测仍存在挑战，因此需要开发更先进的表征技术来获取M-N-C材料更加完整的结构信息。

目前基于M-N-C材料的研究集中在H型电池中，而CO<sub>2</sub>在溶液中的溶解度和扩散速率影响了CO<sub>2</sub>RR的效率。在流动电池中可有效地将CO<sub>2</sub>输送到反应界面，促进反应的进行。而在流动池中快速反应伴随着气体的扩散和电子的转移，单原子活性位点的稳定性又成为新的问题。在未来设计促进电子转移和气体扩散的具有优异结构的流动池将在很大程度上推动CO<sub>2</sub>RR的发展。最后，尽管目

前XAS可以在CO<sub>2</sub>RR过程中提供有价值的M-N<sub>x</sub>活性位点的动态信息。但由于大型XAS设备成本高，操作复杂，限制了它的广泛应用，在未来需要开发更容易获得的原位表征技术，以便更好的研究催化剂的结构与催化性能之间的关系。虽然困难重重，但近年来人们一直致力于研究单原子催化剂对CO<sub>2</sub>RR的催化作用，这将对未来电催化剂在工业上的应用提供巨大的帮助。

## References

- (1) Qiao, J.; Liu, Y.; Hong, F.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 631. doi: 10.1039/C3CS60323G
- (2) Spinner, N. S.; Vega, J. A.; Mustain, W. E. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 19. doi: 10.1039/C1CY00314C
- (3) Ye, C.; Yu, X.; Li, W.; He, L.; Hao, G.; Lu, A. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2004054. [叶成玉, 郁晓菲, 李文翠, 贺雷, 郝广平, 陆安慧. 物理化学学报, **2022**, *38*, 2004054.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202004054
- (4) Huang, X.; Ma, Y.; Zhi, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2011050. [黄小雄, 马英杰, 智林杰. 物理化学学报, **2022**, *38*, 2011050.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202011050
- (5) Xiao, L.; Wang, Z.; Guan, J. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *472*, 214777. doi: 10.1016/j.ccr.2022.214777
- (6) Shakun, J. D.; Clark, P. U.; He, F.; Marcott, S. A.; Mix, A. C.; Liu, Z.; Otto-Bliesner, B.; Schmittner, A.; Bard, E. *Nature* **2012**, *484*, 49. doi: 10.1038/nature10915
- (7) Hepburn, C.; Adlen, E.; Beddington, J.; Carter, E. A.; Fuss, S.; MacDowell, N.; Minx, J. C.; Smith, P.; Williams, C. K. *Nature* **2019**, *575*, 87. doi: 10.1038/s41586-019-1681-6
- (8) Vasileff, A.; Xu, C.; Jiao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S.-Z. *Chem* **2018**, *4*, 1809. doi: 10.1016/j.chempr.2018.05.001
- (9) Jiao, Y.; Zheng, Y.; Chen, P.; Jaroniec, M.; Qiao, S.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18093. doi: 10.1021/jacs.7b10817
- (10) Liu, J.; Guo, C.; Vasileff, A.; Qiao, S. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2017**, *1*, 1600006. doi: 10.1002/smt.201600006
- (11) Zhu, D. D.; Liu, J. L.; Qiao, S. Z. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 3423. doi: 10.1002/adma.201504766
- (12) Li, C. W.; Ciston, J.; Kanan, M. W. *Nature* **2014**, *508*, 504. doi: 10.1038/nature13249
- (13) Kim, D.; Resasco, J.; Yu, Y.; Asiri, A. M.; Yang, P. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4948. doi: 10.1038/ncomms5948
- (14) Li, K.; Peng, B.; Peng, T. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7485. doi: 10.1021/acscatal.6b02089
- (15) Guan, J.; Berlinger, S. A.; Li, X.; Chao, Z.; Sousac Silva, V.; Banta, S.; West, A. C. *J. Biotechnol.* **2017**, *245*, 21. doi: 10.1016/j.jbiotec.2017.02.004



- (16) Sandrini, G.; Matthijs, H. C. P.; Verspagen, J. M. H.; Muyzer, G.; Huisman, J. *ISME J.* **2014**, *8*, 589. doi: 10.1038/ismej.2013.179
- (17) Atsonios, K.; Panopoulos, K. D.; Kakaras, E. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 792. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.001
- (18) Lin, L.; Wang, K.; Yang, K.; Chen, X.; Fu, X.; Dai, W. *Appl. Catal., B* **2017**, *204*, 440. doi: 10.1016/j.apcatb.2016.11.054
- (19) Wu, J.; Liu, M.; Sharma, P. P.; Yadav, R. M.; Ma, L.; Yang, Y.; Zou, X.; Zhou, X.-D.; Vajtai, R.; Yakobson, B. I.; *et al.* *Nano Lett.* **2016**, *16*, 466. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04123
- (20) Liu, M.; Pang, Y.; Zhang, B.; De Luna, P.; Voznyy, O.; Xu, J.; Zheng, X.; Dinh, C. T.; Fan, F.; Cao, C.; *et al.* *Nature* **2016**, *537*, 382. doi: 10.1038/nature19060
- (21) Back, S.; Lim, J.; Kim, N.-Y.; Kim, Y.-H.; Jung, Y. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1090. doi: 10.1039/c6sc03911a
- (22) Xiang, Q.; Cheng, B.; Yu, J. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *54*, 11350. doi: 10.1002/anie.201411096
- (23) Long, R.; Li, Y.; Liu, Y.; Chen, S.; Zheng, X.; Gao, C.; He, C.; Chen, N.; Qi, Z.; Song, L.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4486. doi: 10.1021/jacs.7b00452
- (24) Xie, H.; Wang, J.; Ithisuphalap, K.; Wu, G.; Li, Q. *J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 1039. doi: 10.1016/j.jechem.2017.10.025
- (25) Zhao, Z.; Lu, G. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4380. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b12449
- (26) Wang, Y.; Chen, Z.; Han, P.; Du, Y.; Gu, Z.; Xu, X.; Zheng, G. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7113. doi: 10.1021/acscatal.8b01014
- (27) Guan, A.; Chen, Z.; Quan, Y.; Peng, C.; Wang, Z.; Sham, T.-K.; Yang, C.; Ji, Y.; Qian, L.; Xu, X.; *et al.* *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 1044. doi: 10.1021/acsenergylett.0c00018
- (28) Yang, X.-F.; Wang, A.; Qiao, B.; Li, J.; Liu, J.; Zhang, T. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740. doi: 10.1021/ar300361m
- (29) Zhu, C.; Fu, S.; Shi, Q.; Du, D.; Lin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13944. doi: 10.1002/anie.201703864
- (30) Li, X.; Bi, W.; Chen, M.; Sun, Y.; Ju, H.; Yan, W.; Zhu, J.; Wu, X.; Chu, W.; Wu, C.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14889. doi: 10.1021/jacs.7b09074
- (31) Cheng, Y.; Wang, K.; Qi, Y.; Liu, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2006046. [程熠, 王坤, 元月, 刘忠范. 物理化学学报, **2022**, *38*, 2006046.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202006046
- (32) Tang, T.; Wang, Z.; Guan, J. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2111504. doi: 10.1002/adfm.202111504
- (33) Zhang, Q.; Guan, J. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000768. doi: 10.1002/adfm.202000768
- (34) Bai, X.; Wang, L.; Nan, B.; Tang, T.; Niu, X.; Guan, J. *Nano Res.* **2022**, *15*, 6019. doi: 10.1007/s12274-022-4293-7
- (35) Wang, T.; Xu, L.; Chen, Z.; Guo, L.; Zhang, Y.; Li, R.; Peng, T. *Appl. Catal., B* **2021**, *291*, 120128. doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120128
- (36) Zhu, M.; Ye, R.; Jin, K.; Lazouski, N.; Manthiram, K. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 1381. doi: 10.1021/acsenergylett.8b00519
- (37) Zhang, C.; Yang, S.; Wu, J.; Liu, M.; Yazdi, S.; Ren, M.; Sha, J.; Zhong, J.; Nie, K.; Jalilov, A. S.; *et al.* *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1703487. doi: 10.1002/aenm.201703487
- (38) Ye, Y.; Cai, F.; Li, H.; Wu, H.; Wang, G.; Li, Y.; Miao, S.; Xie, S.; Si, R.; Wang, J.; *et al.* *Nano Energy* **2017**, *38*, 281. doi: 10.1016/j.nanoen.2017.05.042
- (39) Shi, P.-C.; Yi, J.-D.; Liu, T.-T.; Li, L.; Zhang, L.-J.; Sun, C.-F.; Wang, Y.-B.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 12322. doi: 10.1039/C7TA02999C
- (40) Hou, Y.; Liang, Y.-L.; Shi, P.-C.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *Appl. Catal., B* **2020**, *271*, 118929. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118929
- (41) Song, X.; Chen, S.; Guo, L.; Sun, Y.; Li, X.; Cao, X.; Wang, Z.; Sun, J.; Lin, C.; Wang, Y. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801101. doi: 10.1002/aenm.201801101
- (42) Ye, L.; Chai, G.; Wen, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1606190. doi: 10.1002/adfm.201606190
- (43) Guan, J. *J. Power Sources* **2021**, *506*, 230143. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230143
- (44) Wang, X.; Chen, Z.; Zhao, X.; Yao, T.; Chen, W.; You, R.; Zhao, C.; Wu, G.; Wang, J.; Huang, W.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1944. doi: 10.1002/anie.201712451
- (45) Wang, Y.; Mao, J.; Meng, X.; Yu, L.; Deng, D.; Bao, X. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 1806. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00501
- (46) Han, J.; Zhang, M.; Bai, X.; Duan, Z.; Tang, T.; Guan, J. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9*, 3559. doi: 10.1039/D2QI00722C
- (47) Bai, X.; Duan, Z.; Nan, B.; Wang, L.; Tang, T.; Guan, J. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 2240. doi: 10.1016/S1872-2067(21)64033-0
- (48) Tang, T.; Wang, Z.; Guan, J. *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 636. doi: 10.1016/S1872-2067(21)63945-1
- (49) Ao, X.; Zhang, W.; Li, Z.; Li, J.-G.; Soule, L.; Huang, X.; Chiang, W.-H.; Chen, H. M.; Wang, C.; Liu, M.; *et al.* *ACS Nano* **2019**, *13*, 11853. doi: 10.1021/acsnano.9b05913
- (50) Chen, X.; Ma, D.-D.; Chen, B.; Zhang, K.; Zou, R.; Wu, X.-T.; Zhu, Q.-L. *Appl. Catal., B* **2020**, *267*, 118720. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118720
- (51) Li, X.; Yang, X.; Zhang, J.; Huang, Y.; Liu, B. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2521. doi: 10.1021/acscatal.8b04937
- (52) Deng, D.; Chen, X.; Yu, L.; Wu, X.; Liu, Q.; Liu, Y.; Yang, H.; Tian, H.; Hu, Y.; Du, P.; *et al.* *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500462. doi: 10.1126/sciadv.1500462
- (53) Wang, Y.; Cao, L.; Libretto, N. J.; Li, X.; Li, C.; Wan, Y.; He, C.; Lee, J.; Gregg, J.; Zong, H.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16635. doi: 10.1021/jacs.9b05766
- (54) González-Cervantes, E.; Crisóstomo, A. A.; Gutiérrez-Alejandre, A.;

- Varela, A. S. **2019**, *11*, 4854. doi: 10.1002/cctc.201901196
- (55) Huan, T. N.; Ranjbar, N.; Rousse, G.; Sougrati, M.; Zitolo, A.; Mougel, V.; Jaouen, F.; Fontecave, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1520. doi: 10.1021/acscatal.6b03353
- (56) Leonard, N.; Ju, W.; Sinev, I.; Steinberg, J.; Luo, F.; Varela, A. S.; Roldan Cuenya, B.; Strasser, P. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 5064. doi: 10.1039/C8SC00491A
- (57) Varela, A. S.; Kroschel, M.; Reier, T.; Strasser, P. *Catal. Today* **2016**, *260*, 8. doi: 10.1016/j.cattod.2015.06.009
- (58) Liu, Z.; Yan, T.; Shi, H.; Pan, H.; Cheng, Y.; Kang, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 7900. doi: 10.1021/acsami.1c21242
- (59) Varela, A. S.; Kroschel, M.; Leonard, N. D.; Ju, W.; Steinberg, J.; Bagger, A.; Rossmel, J.; Strasser, P. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 812. doi: 10.1021/acsenerylett.8b00273
- (60) Yu, Z.-L.; Wu, S.-Q.; Chen, L.-W.; Hao, Y.-C.; Su, X.; Zhu, Z.; Gao, W.-Y.; Wang, B.; Yin, A.-X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 10648. doi: 10.1021/acsami.1c16689
- (61) König, M.; Vaes, J.; Klemm, E.; Pant, D. *iScience* **2019**, *19*, 135. doi: 10.1016/j.isci.2019.07.014
- (62) Shen, J.; Kortlever, R.; Kas, R.; Birdja, Y. Y.; Diaz-Morales, O.; Kwon, Y.; Ledezma-Yanez, I.; Schouten, K. J. P.; Mul, G.; Koper, M. T. M. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8177. doi: 10.1038/ncomms9177
- (63) Wang, H.; Maiyalagan, T.; Wang, X. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 781. doi: 10.1021/cs200652y
- (64) Chai, G.-L.; Guo, Z.-X. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1268. doi: 10.1039/C5SC03695J
- (65) Liu, Y.; Zhao, J.; Cai, Q. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 5491. doi: 10.1039/C5CP07458D
- (66) Yoo, J. S.; Christensen, R.; Vegge, T.; Nørskov, J. K.; Studt, F. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 358. doi: 10.1002/cssc.201501197
- (67) Hansen, H. A.; Varley, J. B.; Peterson, A. A.; Nørskov, J. K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 388. doi: 10.1021/jz3021155
- (68) Feaster, J. T.; Shi, C.; Cave, E. R.; Hatsukade, T.; Abram, D. N.; Kuhl, K. P.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4822. doi: 10.1021/acscatal.7b00687
- (69) Nie, X.; Esopi, M. R.; Janik, M. J.; Asthagiri, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2459. doi: 10.1002/anie.201208320
- (70) Zheng, Y.; Vasileff, A.; Zhou, X.; Jiao, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S.-Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7646. doi: 10.1021/jacs.9b02124
- (71) Zhu, M.; Chen, J.; Guo, R.; Xu, J.; Fang, X.; Han, Y.-F. *Appl. Catal. B* **2019**, *251*, 112. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.03.047
- (72) Zhao, Y.; Liang, J.; Wang, C.; Ma, J.; Wallace, G. G. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1702524. doi: 10.1002/aenm.201702524
- (73) Huang, Y.; Handoko, A. D.; Hirunsit, P.; Yeo, B. S. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1749. doi: 10.1021/acscatal.6b03147
- (74) Fan, L.; Xia, C.; Yang, F.; Wang, J.; Wang, H.; Lu, Y. *Sci. Adv.* **2020**, *6*, 1. doi: 10.1126/sciadv.aay3111
- (75) Yang, K. D.; Lee, C. W.; Jin, K.; Im, S. W.; Nam, K. T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 538. doi: 10.1021/acs.jpcclett.6b02748
- (76) Schouten, K. J. P.; Qin, Z.; Pérez Gallent, E.; Koper, M. T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9864. doi: 10.1021/ja302668n
- (77) Montoya, J. H.; Shi, C.; Chan, K.; Nørskov, J. K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2032. doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b00722
- (78) Nam, D.-H.; De Luna, P.; Rosas-Hernández, A.; Thevenon, A.; Li, F.; Agapie, T.; Peters, J. C.; Shekhan, O.; Eddaoudi, M.; Sargent, E. H. *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 266. doi: 10.1038/s41563-020-0610-2
- (79) Karapinar, D.; Huan, N. T.; Ranjbar Sahraie, N.; Li, J.; Wakerley, D.; Touati, N.; Zanna, S.; Taverna, D.; Galvão Tizei, L. H.; Zitolo, A.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15098. doi: 10.1002/anie.201907994
- (80) Zhao, K.; Nie, X.; Wang, H.; Chen, S.; Quan, X.; Yu, H.; Choi, W.; Zhang, G.; Kim, B.; Chen, J. G. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2455. doi: 10.1038/s41467-020-16381-8
- (81) Pan, F.; Li, B.; Xiang, X.; Wang, G.; Li, Y. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2124. doi: 10.1021/acscatal.9b00016
- (82) Jia, C.; Tan, X.; Zhao, Y.; Ren, W.; Li, Y.; Su, Z.; Smith, S. C.; Zhao, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23342. doi: 10.1002/anie.202109373
- (83) Boppella, R.; Austeria P, M.; Kim, Y.; Kim, E.; Song, I.; Eom, Y.; Kumar, D. P.; Balamurugan, M.; Sim, E.; Kim, D. H.; *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2202351. doi: 10.1002/adfm.202202351
- (84) Ni, W.; Liu, Z.; Zhang, Y.; Ma, C.; Deng, H.; Zhang, S.; Wang, S. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2003238. doi: 10.1002/adma.202003238
- (85) Ito, Y.; Cong, W.; Fujita, T.; Tang, Z.; Chen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2131. doi: 10.1002/anie.201410050
- (86) 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
- (87) Han, S.-G.; Ma, D.-D.; Zhou, S.-H.; Zhang, K.; Wei, W.-B.; Du, Y.; Wu, X.-T.; Xu, Q.; Zou, R.; Zhu, Q.-L. *Appl. Catal. B* **2021**, *283*, 119591. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119591
- (88) Chen, Z.; Zhang, X.; Jiao, M.; Mou, K.; Zhang, X.; Liu, L. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 1903664. doi: 10.1002/aenm.201903664
- (89) Chen, Z.; Zhang, X.; Liu, W.; Jiao, M.; Mou, K.; Zhang, X.; Liu, L. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 2349. doi: 10.1039/D0EE04052E
- (90) Yang, X.; Cheng, J.; Fang, B.; Xuan, X.; Liu, N.; Yang, X.; Zhou, J. *Nanoscale* **2020**, *12*, 18437. doi: 10.1039/D0NR04391E
- (91) Wu, D.; Li, J.; Xu, S.; Xie, Q.; Pan, Y.; Liu, X.; Ma, R.; Zheng, H.; Gao, M.; Wang, W.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19602. doi: 10.1021/jacs.0c08360
- (92) Sui, C.; Tan, R.; Chen, Y.; Yin, G.; Wang, Z.; Xu, W.; Li, X. *Bioconjug. Chem.* **2021**, *32*, 318. doi: 10.1021/acs.bioconjchem.0c00694

- (93) Zhang, Q.; Jiang, H.; Niu, D.; Zhang, X.; Sun, S.; Hu, S. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 4398. doi: 10.1002/slct.201900690
- (94) Lin, L.; Li, H.; Yan, C.; Li, H.; Si, R.; Li, M.; Xiao, J.; Wang, G.; Bao, X. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1903470. doi: 10.1002/adma.201903470
- (95) Pan, F.; Zhao, H.; Deng, W.; Feng, X.; Li, Y. *Electrochim. Acta* **2018**, *273*, 154. doi: 10.1016/j.electacta.2018.04.047
- (96) Ao, C.; Zhao, W.; Ruan, S.; Qian, S.; Liu, Y.; Wang, L.; Zhang, L. *Sustain. Energy. Fuels* **2020**, *4*, 6156. doi: 10.1039/D0SE01127D
- (97) Varela, A. S.; Ranjbar Sahraie, N.; Steinberg, J.; Ju, W.; Oh, H.-S.; Strasser, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10758. doi: 10.1002/anie.201502099
- (98) Abe, T.; Yoshida, T.; Tokita, S.; Taguchi, F.; Imaya, H.; Kaneko, M. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *412*, 125. doi: 10.1016/0022-0728(96)04631-1
- (99) Lin, S.; Diercks, C. S.; Zhang, Y.; Kornienko, N.; Nichols, E. M.; Zhao, Y.; Paris, A. R.; Kim, D.; Yang, P.; Yaghi, O. M.; *et al.* *Science* **2015**, *349*, 6253. doi:10.1126/science.aac83
- (100) Zhu, H.-L.; Zheng, Y.-Q.; Shui, M. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 3893. doi: 10.1021/acsaem.0c00306
- (101) Gonglach, S.; Paul, S.; Haas, M.; Pillwein, F.; Sreejith, S. S.; Barman, S.; De, R.; Müllegger, S.; Gerschel, P.; Apfel, U.-P.; *et al.* *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3864. doi: 10.1038/s41467-019-11868-5
- (102) Chen, Z.; Zhang, J.; Zhang, C.; Cui, R.; Tan, M.; Guo, S.; Wang, H.; Jiao, J.; Lu, T. *J. Power Sources* **2022**, *519*, 230788. doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230788
- (103) Yuan, C.-Z.; Li, H.-B.; Jiang, Y.-F.; Liang, K.; Zhao, S.-J.; Fang, X.-X.; Ma, L.-B.; Zhao, T.; Lin, C.; Xu, A.-W. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 6894. doi: 10.1039/C8TA11500A
- (104) Pan, F.; Deng, W.; Justiniano, C.; Li, Y. *Appl. Catal. B* **2018**, *226*, 463. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.01.001
- (105) Ju, W.; Bagger, A.; Hao, G.-P.; Varela, A. S.; Sinev, I.; Bon, V.; Roldan Cuenya, B.; Kaskel, S.; Rossmeisl, J.; Strasser, P. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 944. doi: 10.1038/s41467-017-01035-z
- (106) Bi, W.; Li, X.; You, R.; Chen, M.; Yuan, R.; Huang, W.; Wu, X.; Chu, W.; Wu, C.; Xie, Y. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1706617. doi: 10.1002/adma.201706617
- (107) Tan, X.; Yu, C.; Cui, S.; Ni, L.; Guo, W.; Wang, Z.; Chang, J.; Ren, Y.; Yu, J.; Huang, H.; *et al.* *Chem. Eng. J.* **2021**, 131965. doi: 10.1016/j.cej.2021.131965
- (108) Wang, W.-J.; Cao, C.; Wang, K.; Zhou, T. *Inorg. Chem. Front.* **2021**, *8*, 2542. doi: 10.1039/D1QI00126D
- (109) Yuan, C.-Z.; Liang, K.; Xia, X.-M.; Yang, Z. K.; Jiang, Y.-F.; Zhao, T.; Lin, C.; Cheang, T.-Y.; Zhong, S.-L.; Xu, A.-W. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3669. doi: 10.1039/C9CY00363K
- (110) Wang, X.; Ding, S.; Yue, T.; Zhu, Y.; Fang, M.; Li, X.; Xiao, G.; Zhu, Y.; Dai, L. *Nano Energy* **2021**, *82*, 105689. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105689
- (111) Cheng, H.; Wu, X.; Li, X.; Nie, X.; Fan, S.; Feng, M.; Fan, Z.; Tan, M.; Chen, Y.; He, G. *Chem. Eng. J.* **2021**, *407*, 126842. doi: 10.1016/j.cej.2020.126842
- (112) Chen, S.; Li, Y.; Bu, Z.; Yang, F.; Luo, J.; An, Q.; Zeng, Z.; Wang, J.; Deng, S. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 1705. doi: 10.1039/D0TA08496D
- (113) Xuan, X.; Cheng, J.; Yang, X.; Zhou, J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1679. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b07258
- (114) 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
- (115) Zang, D.; Gao, X. J.; Li, L.; Wei, Y.; Wang, H. *Nano Res.* **2022**. doi: 10.1007/s12274-022-4698-3
- (116) Chen, J.; Li, Z.; Wang, X.; Sang, X.; Zheng, S.; Liu, S.; Yang, B.; Zhang, Q.; Lei, L.; Dai, L.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *61*, e202111683. doi: 10.1002/anie.202111683
- (117) Wang, N.; Liu, Z.; Ma, J.; Liu, J.; Zhou, P.; Chao, Y.; Ma, C.; Bo, X.; Liu, J.; Hei, Y.; *et al.* *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 13813. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c05158
- (118) Zhang, S.; Kang, P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1734. doi: 10.1021/ja4113885
- (119) Lei, F.; Liu, W.; Sun, Y.; Xu, J.; Liu, K.; Liang, L.; Yao, T.; Pan, B.; Wei, S.; Xie, Y. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12697. doi: 10.1038/ncomms12697
- (120) Zu, X.; Li, X.; Liu, W.; Sun, Y.; Xu, J.; Yao, T.; Yan, W.; Gao, S.; Wang, C.; Wei, S.; *et al.* *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808135. doi: 10.1002/adma.201808135
- (121) Jia, M.; Hong, S.; Wu, T.-S.; Li, X.; Soo, Y.-L.; Sun, Z. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 12024. doi: 10.1039/C9CC06178A
- (122) Jiang, Z.; Wang, T.; Pei, J.; Shang, H.; Zhou, D.; Li, H.; Dong, J.; Wang, Y.; Cao, R.; Zhuang, Z.; *et al.* *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 2856. doi: 10.1039/d0ee01486a
- (123) Gu, J.; Hsu, C.-S.; Bai, L.; Chen Hao, M.; Hu, X. *Science* **2019**, *364*, 1091. doi: 10.1126/science.aaw7515
- (124) Wang, Y.; Wang, M.; Zhang, Z.; Wang, Q.; Jiang, Z.; Lucero, M.; Zhang, X.; Li, X.; Gu, M.; Feng, Z.; *et al.* *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6252. doi: 10.1021/acscatal.9b01617
- (125) Zhang, Z.; Ma, C.; Tu, Y.; Si, R.; Wei, J.; Zhang, S.; Wang, Z.; Li, J.-F.; Wang, Y.; Deng, D. *Nano Res.* **2019**, *12*, 2313. doi: 10.1007/s12274-019-2316-9
- (126) Pan, F.; Zhang, H.; Liu, K.; Cullen, D.; More, K.; Wang, M.; Feng, Z.; Wang, G.; Wu, G.; Li, Y. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3116. doi: 10.1021/acscatal.8b00398
- (127) Geng, Z.; Cao, Y.; Chen, W.; Kong, X.; Liu, Y.; Yao, T.; Lin, Y. *Appl. Catal. B* **2019**, *240*, 234. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.08.075

- (128) Luangchaiyaporn, J.; Wielend, D.; Solonenko, D.; Seelajaroen, H.; Gasiorowski, J.; Monecke, M.; Salvan, G.; Zahn, D. R. T.; Sariciftci, N. S.; Thamyongkit, P. *Electrochim. Acta* **2021**, *367*, 137506. doi: 10.1016/j.electacta.2020.137506
- (129) Hu, X.-M.; Rønne, M. H.; Pedersen, S. U.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6468. doi: 10.1002/anie.201701104
- (130) Morlanés, N.; Takanabe, K.; Rodionov, V. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3092. doi: 10.1021/acscatal.6b00543
- (131) Han, N.; Wang, Y.; Ma, L.; Wen, J.; Li, J.; Zheng, H.; Nie, K.; Wang, X.; Zhao, F.; Li, Y.; *et al. Chem* **2017**, *3*, 652. doi: 10.1016/j.chempr.2017.08.002
- (132) Boutin, E.; Wang, M.; Lin, J. C.; Mesnage, M.; Mendoza, D.; Lassalle-Kaiser, B.; Hahn, C.; Jaramillo, T. F.; Robert, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16172. doi: 10.1002/anie.201909257
- (133) Wang, M.; Torbensen, K.; Salvatore, D.; Ren, S.; Joulié, D.; Dumoulin, F.; Mendoza, D.; Lassalle-Kaiser, B.; Işci, U.; Berlinguette, C. P.; *et al. Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3602. doi: 10.1038/s41467-019-11542-w
- (134) Pan, Y.; Lin, R.; Chen, Y.; Liu, S.; Zhu, W.; Cao, X.; Chen, W.; Wu, K.; Cheong, W.-C.; Wang, Y.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4218. doi: 10.1021/jacs.8b00814
- (135) Zhang, Z.; Xiao, J.; Chen, X.-J.; Yu, S.; Yu, L.; Si, R.; Wang, Y.; Wang, S.; Meng, X.; Wang, Y.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 16339. doi: 10.1002/anie.201808593
- (136) Jiang, K.; Siahrostami, S.; Zheng, T.; Hu, Y.; Hwang, S.; Stavitski, E.; Peng, Y.; Dynes, J.; Gangisetty, M.; Su, D.; *et al. Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 893. doi: 10.1039/c7ee03245e
- (137) 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
- (138) Fan, Q.; Hou, P.; Choi, C.; Wu, T. S.; Hong, S.; Li, F.; Soo, Y. L.; Kang, P.; Jung, Y.; Sun, Z. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *10*, 1903068. doi: 10.1002/aenm.201903068
- (139) Zhao, C.; Dai, X.; Yao, T.; Chen, W.; Wang, X.; Wang, J.; Yang, J.; Wei, S.; Wu, Y.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8078. doi: 10.1021/jacs.7b02736
- (140) Weng, Z.; Wu, Y.; Wang, M.; Jiang, J.; Yang, K.; Huo, S.; Wang, X.-F.; Ma, Q.; Brudvig, G. W.; Batista, V. S.; *et al. Nat. Commun.* **2018**, *9*, 415. doi: 10.1038/s41467-018-02819-7
- (141) Albo, J.; Vallejo, D.; Beobide, G.; Castillo, O.; Castaño, P.; Irabien, A. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1100. doi: 10.1002/cssc.v10.6
- (142) Jiang, X.; Li, H.; Xiao, J.; Gao, D.; Si, R.; Yang, F.; Li, Y.; Wang, G.; Bao, X. *NanoEnergy* **2018**, *52*, 345. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.07.047
- (143) Han, L.; Song, S.; Liu, M.; Yao, S.; Liang, Z.; Cheng, H.; Ren, Z.; Liu, W.; Lin, R.; Qi, G.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12563. doi: 10.1021/jacs.9b12111
- (144) Chen, Z.; Mou, K.; Yao, S.; Liu, L. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2944. doi: 10.1002/cssc.201800925
- (145) Yang, F.; Song, P.; Liu, X.; Mei, B.; Xing, W.; Jiang, Z.; Gu, L.; Xu, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12303. doi: 10.1002/anie.201805871
- (146) Wen, X.; Bai, L.; Li, M.; Guan, J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 9249. doi: 10.1021/acssuschemeng.9b00105
- (147) Wen, X.; Qi, H.; Cheng, Y.; Zhang, Q.; Hou, C.; Guan, J. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 941. doi: 10.1002/cjoc.202000073
- (148) Guan, J.; Duan, Z.; Zhang, F.; Kelly, S. D.; Si, R.; Dupuis, M.; Huang, Q.; Chen, J. Q.; Tang, C.; Li, C. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 870. doi: 10.1038/s41929-018-0158-6
- (149) Bai, L.; Duan, Z.; Wen, X.; Si, R.; Guan, J. *Appl. Catal. B* **2019**, *257*, 117930. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.117930
- (150) Feng, J.; Gao, H.; Zheng, L.; Chen, Z.; Zeng, S.; Jiang, C.; Dong, H.; Liu, L.; Zhang, S.; Zhang, X. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4341. doi: 10.1038/s41467-020-18143-y
- (151) Zhang, H.; Li, J.; Xi, S.; Du, Y.; Hai, X.; Wang, J.; Xu, H.; Wu, G.; Zhang, J.; Lu, J.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14871. doi: 10.1002/anie.201906079
- (152) Zhong, H.; Meng, F.; Zhang, Q.; Liu, K.; Zhang, X. *Nano Res.* **2019**, *12*, 2318. doi: 10.1007/s12274-019-2339-2
- (153) An, B.; Zhou, J.; Zhu, Z.; Li, Y.; Wang, L.; Zhang, J. *Fuel* **2022**, *310*, 122472. doi: 10.1016/j.fuel.2021.122472
- (154) Wang, C.; Zhang, D.-H.; Zheng, W.-H.; Zhu, C.-Y.; Zhang, M.; Geng, Y.; Su, Z.-M. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *573*, 151544. doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151544
- (155) Li, Q.-X.; Si, D.-H.; Lin, W.; Wang, Y.-B.; Zhu, H.-J.; Huang, Y.-B.; Cao, R. *Sci. China: Chem.* **2022**, doi: 10.1007/s11426-022-1263-5
- (156) Chen, C.; Sun, X.; Yan, X.; Wu, Y.; Liu, H.; Zhu, Q.; Bediako, B. B. A.; Han, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11123. doi: 10.1002/anie.202004226
- (157) Liu, F.-W.; Bi, J.; Sun, Y.; Luo, S.; Kang, P. *ChemSusChem* **2018**, *11*, 1656. doi: 10.1002/cssc.201800136
- (158) Gong, Y.-N.; Jiao, L.; Qian, Y.; Pan, C.-Y.; Zheng, L.; Cai, X.; Liu, B.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 2705. doi: 10.1002/anie.201914977
- (159) 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
- (160) Ye, L.; Ying, Y.; Sun, D.; Zhang, Z.; Fei, L.; Wen, Z.; Qiao, J.; Huang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 3244. doi: 10.1002/anie.201912751
- (161) Koshy, D. M.; Chen, S.; Lee, D. U.; Stevens, M. B.; Abdellah, A.



- M.; Dull, S. M.; Chen, G.; Nordlund, D.; Gallo, A.; Hahn, C.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 4043. doi: 10.1002/anie.201912857
- (162) Zhang, Y.; Wang, X.; Zheng, S.; Yang, B.; Li, Z.; Lu, J.; Zhang, Q.; Adli, N. M.; Lei, L.; Wu, G.; *et al.* *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2104377. doi: 10.1002/adfm.202104377
- (163) Wang, X.; Pan, Y.; Ning, H.; Wang, H.; Guo, D.; Wang, W.; Yang, Z.; Zhao, Q.; Zhang, B.; Zheng, L.; *et al.* *Appl. Catal. B* **2020**, *266*, 118630. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118630
- (164) Li, Z.; Wu, R.; Xiao, S.; Yang, Y.; Lai, L.; Chen, J. S.; Chen, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *430*, 132882. doi: 10.1016/j.cej.2021.132882
- (165) Wang, X.; Wang, Y.; Sang, X.; Zheng, W.; Zhang, S.; Shuai, L.; Yang, B.; Li, Z.; Chen, J.; Lei, L.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4192. doi: 10.1002/anie.202013427
- (166) Kim, H.; Shin, D.; Yang, W.; Won, D. H.; Oh, H.-S.; Chung, M. W.; Jeong, D.; Kim, S. H.; Chae, K. H.; Ryu, J. Y.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 925. doi: 10.1021/jacs.0c11008
- (167) Zhao, D.; Yu, K.; Song, P.; Feng, W.; Hu, B.; Cheong, W.-C.; Zhuang, Z.; Liu, S.; Sun, K.; Zhang, J.; *et al.* *Energy Environ. Sci.* **2022**, doi: 10.1039/D2EE00878E
- (168) Miao, Q.; Lu, C.; Xu, Q.; Yang, S.; Liu, M.; Liu, S.; Yu, C.; Zhuang, X.; Jiang, Z.; Zeng, G. *Chem. Eng. J.* **2022**, *450*, 138427. doi: 10.1016/j.cej.2022.138427
- (169) Dong, W.; Zhang, N.; Li, S.; Min, S.; Peng, J.; Liu, W.; Zhan, D.; Bai, H. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 10892. doi: 10.1039/D2TA01285E
- (170) Lu, B.; Liu, Q.; Chen, S. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7584. doi: 10.1021/acscatal.0c01950
- (171) Cao, S.; Wei, S.; Wei, X.; Zhou, S.; Chen, H.; Hu, Y.; Wang, Z.; Liu, S.; Guo, W.; Lu, X. *Small* **2021**, *17*, 2100949. doi: 10.1002/sml.202100949
- (172) Chen, Y.; Ma, L.; Chen, C.; Hu, W.; Zou, L.; Zou, Z.; Yang, H. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2020**, *42*, 101316. doi: 10.1016/j.jcou.2020.101316
- (173) He, M.; An, W.; Wang, Y.; Men, Y.; Liu, S. *Small* **2021**, *17*, 2104445. doi: 10.1002/sml.202104445
- (174) Chen, Y.; Li, G.; Zeng, Y.; Yan, L.; Wang, X.; Yang, L.; Wu, Q.; Hu, Z. *Nano Res.* **2022**, *15*, 7896. doi: 10.1007/s12274-022-4441-0
- (175) Li, H.; Liu, T.; Wei, P.; Lin, L.; Gao, D.; Wang, G.; Bao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14329. doi: 10.1002/anie.202102657
- (176) Zhang, Y.; Zhou, Q.; Qiu, Z.-F.; Zhang, X.-Y.; Chen, J.-Q.; Zhao, Y.; Gong, F.; Sun, W.-Y. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, 2203677. doi: 10.1002/adfm.202203677