

# 缺陷改性商业碳纳米管用于 耐毒化二氧化碳电还原

李承育<sup>1,2</sup>, 尚露<sup>1</sup>, 张铁锐<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院理化技术研究所光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190;  
2. 中国科学院大学材料科学与光电技术中心, 北京 100049)

**摘要** 在二氧化碳电还原反应(ECO<sub>2</sub>RR)中, 催化材料面临着实际应用条件复杂的挑战, 尤其是在耐毒化方面. 本文使用商业化多壁碳纳米管(MWCNT), 通过先引入氮元素再脱除的方法, 制备了富含石墨化碳缺陷的材料, 利用透射电子显微镜(TEM)、球差校正的环形明场扫描透射电子显微镜(AC ABF-STEM)、X射线衍射仪(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)和拉曼光谱仪(Raman)对催化剂的形貌、晶体结构、元素组成和缺陷程度进行分析表征. 基于流动池测试体系的结果表明, 具有缺陷的碳纳米管的电化学CO<sub>2</sub>还原活性远高于未经处理的原始碳纳米管, 且催化性能随缺陷程度的增大而升高. 其中缺陷程度最高的MWCNT-N-800在宽电位范围内展现出优异的将CO<sub>2</sub>还原为CO的活性, CO法拉第效率最高可达99%以上, 电流密度大于200 mA/cm<sup>2</sup>. 此外, 在模拟含有毒化物质的烟道气条件下, MWCNT-N-800的CO法拉第效率依然保持在96%以上, 展现出良好的耐毒化性能.

**关键词** 二氧化碳还原; 电催化; 碳缺陷; 商业碳纳米管; 抗毒化

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250043

## Defect-modified Commercial Carbon Nanotubes for Poison-resistant Electrochemical Carbon Dioxide Reduction

LI Chengyu<sup>1,2</sup>, SHANG Lu<sup>1\*</sup>, ZHANG Tierui<sup>1,2\*</sup>

(1. Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials,  
Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;  
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering,  
University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** In the electrochemical carbon dioxide reduction reaction (ECO<sub>2</sub>RR), catalytic materials face the challenge of complex practical application conditions, especially in terms of poisoning resistance. In this study, commercial multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were used to prepare defects rich in graphitic carbon materials through nitrogen doping and removal methods. The morphology, crystal structure, elemental composition, and defect degree of the catalysts were analyzed and characterized by transmission electron microscopy (TEM), aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (AC STEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron

收稿日期: 2025-02-14. 网络首发日期: 2025-03-24.

联系人简介: 张铁锐, 男, 博士, 研究员, 主要从事水滑石基纳米催化材料合成太阳燃料和高附加值化学品方面的研究.

E-mail: tierui@mail.ipc.ac.cn

尚露, 男, 博士, 研究员, 主要从事电催化纳米材料能源转化方面的研究. E-mail: lushang@mail.ipc.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2024YFE0103000)和国家自然科学基金(批准号: 52422211, 52120105002, 22279150, 22421005)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2024YFE0103000) and the National Natural Science Foundation of China(Nos.52422211, 52120105002, 22279150, 22421005).

spectroscopy (XPS), and Raman spectrometer. Based on the flow cell testing system, the results showed that the activity of defective carbon nanotubes is much higher than that of untreated carbon nanotubes, and the catalytic performance improves with the increase of defect degree. Among them, MWCNT-N-800 with the highest defect degree can achieve excellent electrochemical activity for carbon dioxide reduction to carbon monoxide over a broad potential range, with a maximum carbon monoxide Faraday efficiency of more than 99% and a current density of more than 200 mA/cm<sup>2</sup>. Furthermore, under the simulated flue gas conditions containing poisoning substances, the Faradaic efficiency of carbon monoxide for MWCNT-N-800 still remained above 96%, showing good poisoning resistance. This study provides ideas for the development of efficient and poison-resistant non-metallic ECO<sub>2</sub>RR catalysts.

**Keywords** Carbon dioxide reduction; Electrocatalysis; Carbon defect; Commercial carbon nanotubes; Poison-resistant

随着工业化进程的加速,化石燃料的大量使用导致大气中二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的浓度不断攀升,引发了诸多环境和气候问题,如温室效应、海平面上升和各种极端天气等<sup>[1]</sup>.将CO<sub>2</sub>转化为有价值的化学品是一种降低大气中CO<sub>2</sub>浓度、实现碳达峰和碳中和目标的有效方法.在众多的碳减排技术中,电化学二氧化碳还原(ECO<sub>2</sub>RR)备受关注.该技术通过电化学方法将CO<sub>2</sub>转化为高附加值的化学品或燃料,具有效率高、环境友好等优势<sup>[2]</sup>;并且通过调控催化剂的种类和反应条件可实现不同的产物选择性(如一氧化碳、甲酸、乙醇等)<sup>[3,4]</sup>.其中,一氧化碳(CO)作为一种重要的化工原料,可用于生产甲醇、合成气等,具有显著的经济价值<sup>[5]</sup>.与制备工艺复杂、成本高昂的高纯CO<sub>2</sub>相比,直接利用含有大量CO<sub>2</sub>的工业烟道气作为反应物,有望显著降低生产成本<sup>[6]</sup>.然而,工业烟道气组分复杂,含有的少量杂质气体[如硫氧化物(SO<sub>x</sub>)和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)等]会对金属基催化剂(包括贵金属催化剂<sup>[7]</sup>和金属单原子催化剂<sup>[8-10]</sup>)的活性位点产生显著的毒化作用,最终导致催化剂中毒失活.因此,开发具备抗毒化性能的催化剂,对于未来ECO<sub>2</sub>RR技术的实际应用具有重要意义.

非金属碳基材料<sup>[11,12]</sup>凭借成本低廉、导电性良好以及化学性质稳定等诸多优势,已经在电催化反应(如析氢反应、析氧反应等)中得到广泛研究与应用<sup>[13]</sup>.值得注意的是,此类材料不存在能够与SO<sub>x</sub>和NO<sub>x</sub>特异性结合的金属活性位点,因此有望成为具备优异抗毒化性能的ECO<sub>2</sub>RR催化剂.2013年,Kumar等<sup>[14]</sup>首次报道了碳基非金属催化剂用于ECO<sub>2</sub>RR,他们利用聚丙烯腈(PAN)纳米纤维热解合成了不含金属的碳纳米纤维催化剂,其表现出了比块体银催化剂高13倍的电流密度,研究表明,带有正电荷的碳比带有负电荷的氮具有更高的反应活性.此后,系列杂原子掺杂的碳材料被应用于ECO<sub>2</sub>RR,如N,P等高电负性的原子被广泛应用且取得了较好的性能<sup>[15]</sup>,然而材料中的反应活性位点依然不明确.为了解决该问题,我们<sup>[16]</sup>前期通过Raman光谱和X射线吸收精细结构光谱等探究了碳材料中的碳缺陷在CO<sub>2</sub>RR中的作用,结果表明,石墨化碳的八边形和五边形的碳缺陷比边缘的缺陷位点具有更高的ECO<sub>2</sub>RR活性.然而,在目前的研究工作中,相比于金属基催化剂,非金属碳基催化剂的ECO<sub>2</sub>RR活性仍较低,其电流密度和产物选择性仍有待提高,此外合成方法通常较为复杂,不适合批量化制备.

基于此,本文选用了石墨化程度高、导电性好且易获取的商业化多壁碳纳米管(MWCNT)为原料,采用水热法进行氮掺杂后,再进行高温热处理使氮脱离的策略生成碳缺陷结构.对该催化剂的结构、元素组成和缺陷程度进行了分析表征,并研究了其耐毒化CO<sub>2</sub>电还原性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

氮气(N<sub>2</sub>,纯度99.99%),北京环宇京辉京城气体科技有限公司;二氧化碳(CO<sub>2</sub>,纯度99.99%),北京北氧联合气体有限公司;乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、乙二醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)、正丙醇(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O)、柠檬酸铵(C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)和1,10-菲咯啉一水合物,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫氰酸钾(KSCN)和四水合乙酸镍,分析纯,阿拉丁试剂有限公司;MWCNT,江苏先丰纳米

材料科技有限公司; 商业炭黑(Ketjenblack EC-300J, 纯度>99%), 日本狮王公司; 5%(质量分数)Nafion溶液, 阿法埃莎(中国)化学有限公司.

D8 Focus型X射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克公司; HT-7700型透射电子显微镜(TEM), 日本日立公司; 配备有能量色散X射线光谱仪(EDS)的JEM ARM-300F型透射电子显微镜, 日本电子株式会社; inVia QONTOR型拉曼光谱仪(Raman), 英国雷尼绍公司; ESCALAB 250Xi型光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; CHI 660e型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; 配备有热导检测器(TCD)的GC 2014C型气相色谱仪(GC), 日本岛津公司.

## 1.2 实验过程

**1.2.1 催化剂的制备** 缺陷改性碳纳米管的制备. 首先通过柠檬酸铵热解的方式制备含氮前驱体<sup>[17]</sup>. 将1.5 g柠檬酸铵加入到45 mL去离子水中, 在磁力搅拌下, 使柠檬酸铵充分溶解形成均一溶液, 随后, 将溶液置于油浴锅中, 设定温度为200 °C, 进行加热回流1 h, 溶液从最初的透明澄清状态逐渐转变为橙黄色, 停止加热待溶液冷却至室温后, 向其中逐滴加入10 mg/mL NaOH水溶液, 直至将溶液的pH值调节至7. 接下来, 称取50 mg MWCNT, 依次加入20 mL乙醇、10 mL乙二醇以及3 mL上述溶液, 将上述组分混合后, 经超声混合处理30 min, 待处理完成后, 将混合均匀的溶液转移至50 mL聚四氟乙烯为内衬的反应釜中, 将反应釜密封后放入烘箱中, 温度设定为160 °C, 保持8 h. 待反应结束后, 反应釜自然冷却至室温, 通过离心将产物分离, 用乙醇对沉淀物洗涤3次, 以去除沉淀物表面残留的杂质. 将所得固体在60 °C条件下干燥12 h, 得到的产物标记为MWCNT-N. 将MWCNT-N研磨均匀后, 置于管式炉中, 在N<sub>2</sub>气氛中于不同温度(600, 800, 1000 °C)下进行热处理, 升温速率为2 °C/min, 热处理时间均为2 h, 将得到的一系列产物分别记为MWCNT-N-X, 其中X代表热处理温度.

镍单原子催化剂(Ni SACs)的制备<sup>[18]</sup>. 首先, 将12.4 mg四水合乙酸镍和29.7 mg 1,10-菲咯啉一水合物加入到2 mL乙醇中, 随后在室温环境下搅拌约20 min, 促使两种物质在乙醇中充分溶解并形成配合物, 接下来, 将69.6 mg炭黑加入到上述溶液中, 于60 °C下搅拌4 h, 将所得物质转移至烘箱中, 在60 °C下干燥12 h, 使乙醇充分蒸发. 最后, 将所得黑色固体置于管式炉内, 在N<sub>2</sub>气氛中热处理2 h即得到最终产物Ni SACs.

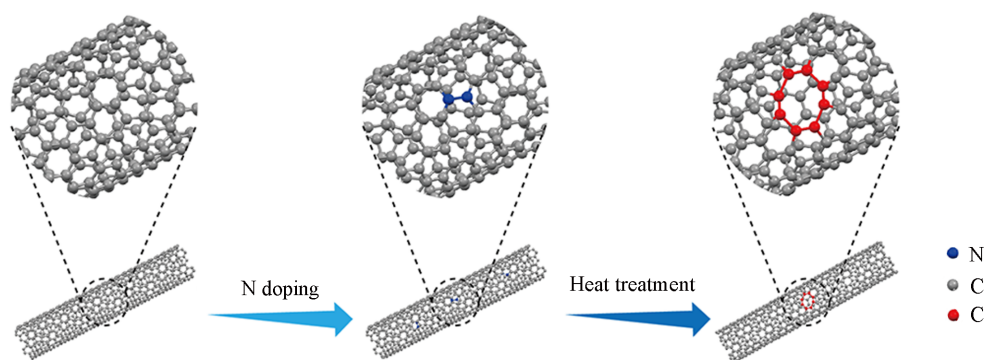
**1.2.2 电化学性能测试** 电化学二氧化碳还原反应在流通池中进行测试. 称取4 mg催化剂, 加入330 μL乙二醇、330 μL正丙醇、330 μL去离子水和10 μL 5% Nafion溶液, 并超声1 h以上, 使催化剂分散均匀. 将100 μL上述浆液滴在气体扩散层上, 在红外灯下烘烤蒸发溶剂, 使用该气体扩散层(Freudenberg H14C9)作为工作电极, 铂丝电极和饱和Ag/AgCl电极作为对电极和参比电极, 1 mol/L KOH溶液作为电解液, FAB-130阴离子交换膜作为离子交换膜, 使用配有TCD检测器的GC对产物进行检测.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品表征

为了获得具有富石墨化碳缺陷的材料, 采用具有高石墨化程度的商业化MWCNT作为前驱体. 如Scheme 1所示, 首先使用溶剂热的方法, 通过含氮前驱体将氮原子掺入碳基底中, 接下来, 分别在不同的温度下进行热处理, 使氮脱除从而形成缺陷, 获得具有不同碳缺陷程度的碳纳米管材料.

通过TEM对缺陷碳纳米管合成过程中的形貌变化进行表征. 图1(A)为原始商业化碳纳米管材料, 可以观察到碳纳米管呈现出规则的管状结构, 管径较为均匀, 是商业多壁碳纳米管的典型形态. 图1(B)为氮掺杂后的碳纳米管, 其形貌未发生明显变化, 依然保持管状结构, 这表明在氮掺杂过程中, 碳纳米管的整体结构较为稳定, 没有因为氮原子的掺入而发生明显的改变. 图1(C)是经过800 °C热处理后的MWCNT-N-800的TEM照片. 可以看出, 其同样保持着碳纳米管的管状结构, 形貌上没有发生明显的改变. 当热处理温度进一步升高至1000 °C时, TEM结果(图S1, 见本文支持信息)表明, 其形貌仍未发生明显变化. 这说明在高温热处理过程中, 尽管氮原子发生脱除形成碳缺陷结构, 但碳纳



Scheme 1 Schematic illustration of the preparation of MWCNT-N-X

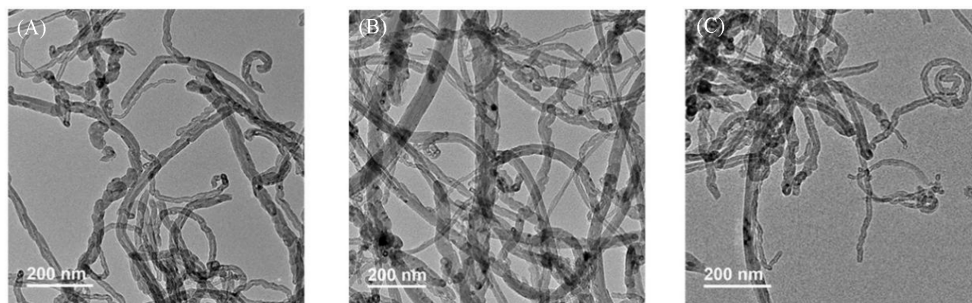


Fig. 1 TEM images of MWCNT(A), MWCNT-N(B) and MWCNT-N-800(C)

米管的基本骨架未发生变化。

图2(A)的球差校正的环形明场扫描透射电子显微镜照片(AC ABF-STEM)显示, MWCNT-N-800具有规则的晶格结构, 表明在经过氮掺杂和热处理后, 碳纳米管依然表现出明显的石墨化结构. 通过EDS对MWCNT-N-800的元素组成进行探究, 如图2(B)所示, 碳元素的特征峰强度最为显著; 氧元素含量相对较少, 可能是由于在制备过程中引入的少量杂质或表面吸附的氧物种; 值得注意的是, 在图谱中并未检测到明显的氮元素的信号, 表明高温热处理过程使氮原子几乎全部脱除.

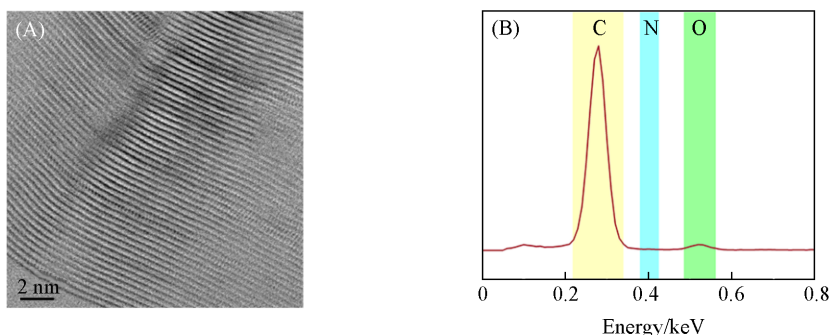


Fig. 2 AC ABF-STEM image(A) and EDS elemental mapping(B) of MWCNT-N-800

为了研究碳纳米管在处理前后的石墨化和缺陷程度的变化, 采用XRD和Raman光谱对MWCNT和MWCNT-N-X进行了表征. 图3(A)的XRD结果显示, 与MWCNT相比, MWCNT-N-800仍然保持较高的石墨化程度, 这一现象表明, 氮掺杂和热处理过程并未破坏碳纳米管原有的石墨化结构<sup>[16]</sup>, 与AC ABF-STEM结果一致. 在图3(B)和图S2(见本文支持信息)的Raman光谱谱图中仅呈现出碳材料的特征峰, 其中D峰( $1350\text{ cm}^{-1}$ )代表碳材料的缺陷, G峰( $1580\text{ cm}^{-1}$ )代表石墨化碳的振动<sup>[19]</sup>, 对应的峰强度比值 $I_D/I_G$ 代表了碳材料的缺陷程度,  $I_D/I_G$ 值越大代表缺陷程度越高, 上述样品的 $I_D/I_G$ 值汇总于表S1(见本文支持信息)中, 相比于原始MWCNT( $I_D/I_G=0.56$ ), 经过氮掺杂和热处理后的碳纳米管缺陷程度明显升高, 其中, 经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理所得的样品具有最高的缺陷程度( $I_D/I_G=0.72$ ), 这是由于高温热处理

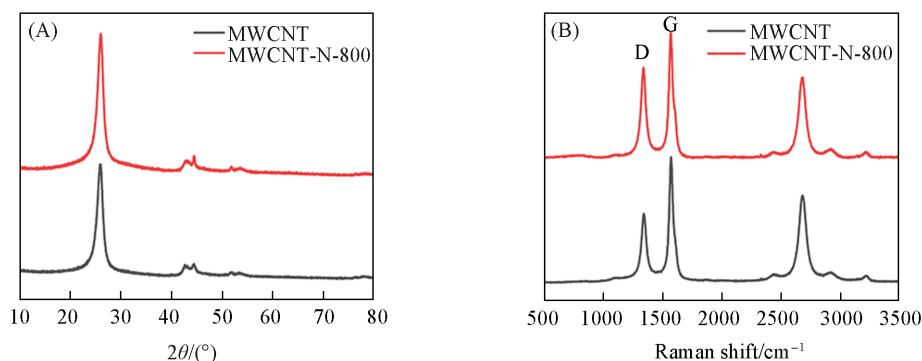


Fig. 3 XRD patterns(A) and Raman spectra(B) of MWCNT and MWCNT-N-800

过程使掺入的氮原子发生脱除,从而形成缺陷.在较低温度(600 °C)下,由于氮脱除较少而无法形成足够的缺陷位点( $I_D/I_G=0.68$ ),而当温度升高至1000 °C时,高温促进缺陷位点重新生成完整的石墨结构,造成缺陷程度较低( $I_D/I_G=0.60$ ).

为了探究氮脱除对形成碳缺陷的影响,利用XPS对样品中不同种类的碳存在形式进行表征. MWCNT和MWCNT-N-800的全谱结果表明,两个样品中均只检测到碳和氧两种元素[图4(A)],未检测到氮元素的存在,与EDS结果吻合.  $C_{1s}$ 精细谱结果表明,两个样品中的碳元素均以C=C为主要存在形式[图4(B)和(C)],其中, MWCNT中C=C占比为76.6%,而MWCNT-N-800中C=C占比降低至72.3%, C=C占比的下降表明,原有的完整石墨结构产生了缺陷,与Raman光谱结果[图3(B)]一致.

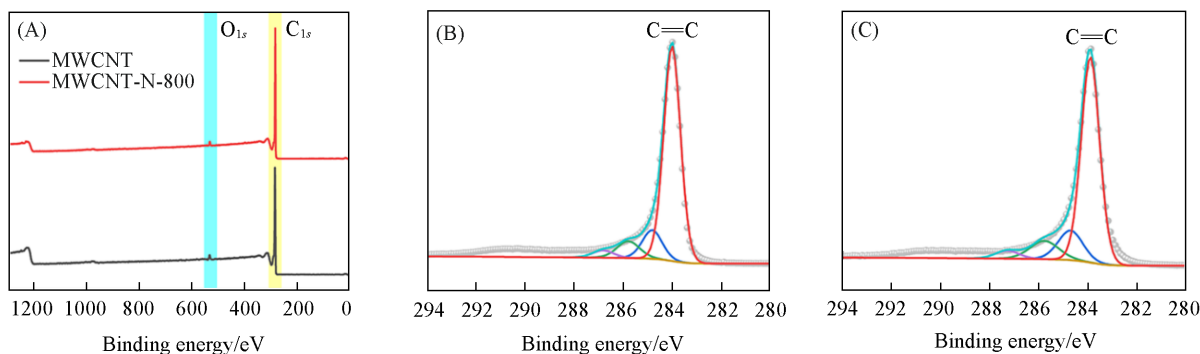
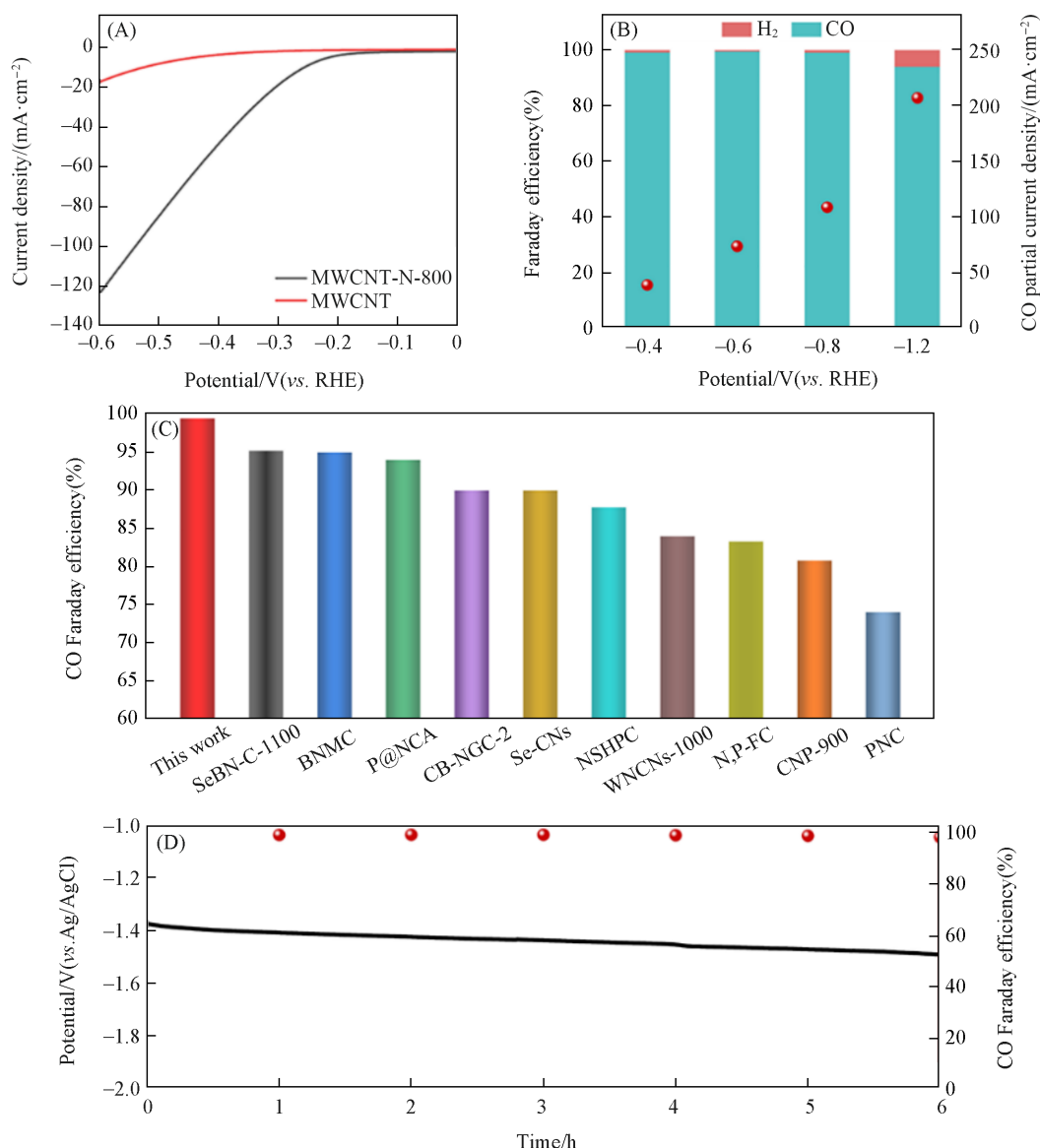


Fig. 4 XPS spectra of MWCNT and MWCNT-N-800(A) and  $C_{1s}$  XPS spectra of MWCNT(B) and MWCNT-N-800(C)

## 2.2 电催化 $CO_2$ 还原性能

首先,在  $CO_2$  气流下对 MWCNT 和 MWCNT-N-X 进行线性扫描伏安测试(LSV),如图5(A)和图S3(见本文支持信息)所示,在相同电位下, MWCNT-N-X 的电流密度明显高于 MWCNT,证明缺陷碳纳米管具有优异的  $ECO_2RR$  活性,其中缺陷程度最高的 MWCNT-N-800 表现出了最高的电流密度,进一步佐证了碳缺陷位点在  $ECO_2RR$  中作为活性位点的关键作用.接下来,对 MWCNT-N-800 在不同电位下进行计时电流测试,并同步使用气相色谱对产物进行检测.根据图5(B)所示,在-0.4~-1.2 V(相比于可逆氢电极)的电位范围内,CO 的法拉第效率均能超过90%,其中-0.6 V 时 CO 的法拉第效率超过99%,证明 MWCNT-N-800 具有优异的  $ECO_2RR$  选择性,可以有效抑制副反应析氢反应(HER)的进行.同时,在电压为-0.8 V 时,CO 的部分电流密度可以达到  $100 \text{ mA/cm}^2$ ,随着电压升高至-1.2 V 时,CO 的部分电流密度可以超过  $200 \text{ mA/cm}^2$ .并且当过电位仅为 40 mV 时,依然可以检测到 CO 的生成(图S4,见本文支持信息),极低的过电位同样证明其具有优异的  $ECO_2RR$  活性.

将本文合成的 MWCNT-N-800 与已报道的碳基非金属催化材料性能进行对比<sup>[11,20-29]</sup>,从图5(C)可以看出, MWCNT-N-800 表现出了最高的 CO 法拉第效率,证明其在同类催化剂中具有优异的  $ECO_2RR$  活性.接下来,对其稳定性进行测试,在恒定电流密度为  $30 \text{ mA/cm}^2$  的条件下,进行了6 h 的计时电位测试,记录其电位随时间的变化,并每隔1 h 对其 CO 法拉第效率进行测定,从图5(D)可以看出,在6 h



**Fig. 5 Electrochemical carbon dioxide reduction performance**

(A) LSV curves of MWCNT and MWCNT-N-800; (B) CO partial current density and H<sub>2</sub> and CO Faraday efficiency tested by chronoamperometry under different potentials for MWCNT-N-800; (C) CO Faraday efficiency of MWCNT-N-800 compared with other reported nonmetallic catalysts; (D) stability test of MWCNT-N-800 lasted for 6 h under the current density 30 mA/cm<sup>2</sup>.

的运行过程中, 电位仅发生了略微的升高, 且CO法拉第效率始终保持在98%以上, 证明其具有良好的稳定性.

### 2.3 样品的抗毒化性能

为了探究缺陷碳纳米管在未来应用中的潜力, 对MWCNT-N-800的抗毒化性能进行了测试. 首先, 选用具有强毒化作用的KSCN作为毒化剂<sup>[30]</sup>, 在1 mol/L KOH溶液中开展实验, 分别在添加KSCN前后进行线性扫描伏安测试, 如图6(A)所示, 在1 mol/L KOH中, 加入50 mmol/L KSCN前后, 其电流密度未发生明显变化, 证明其具有良好的抗毒化性能. 随后, 为了更贴近实际工业环境, 在模拟烟道气的条件下开展进一步测试. 在此过程中, 以Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>和NaNO<sub>2</sub>分别模拟烟道气中对催化剂有毒化作用的SO<sub>x</sub>和NO<sub>x</sub>, 以1 mol/L KOH+50 mmol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+50 mmol/L NaNO<sub>2</sub>的混合溶液作为电解液<sup>[31]</sup>, 同时, 使用具有优异ECO<sub>2</sub>RR活性的Ni SACs作为参照样, 在-0.4 V的电位下进行计时电流测试, 每20 min测定CO的法拉第效率, 如图6(B)所示, 在60 min的测试过程中, MWCNT-N-800的CO法拉第效率保持稳

定,始终在96%以上,而Ni SACs的CO法拉第效率发生了明显的下降,由最初的99%快速下降至89%。这一对比充分表明,相较于容易被毒化的金属位点,缺陷碳纳米管材料展现出更优异的抗毒化性能,因而在更为复杂的工业应用场景中具有更高的应用潜力。

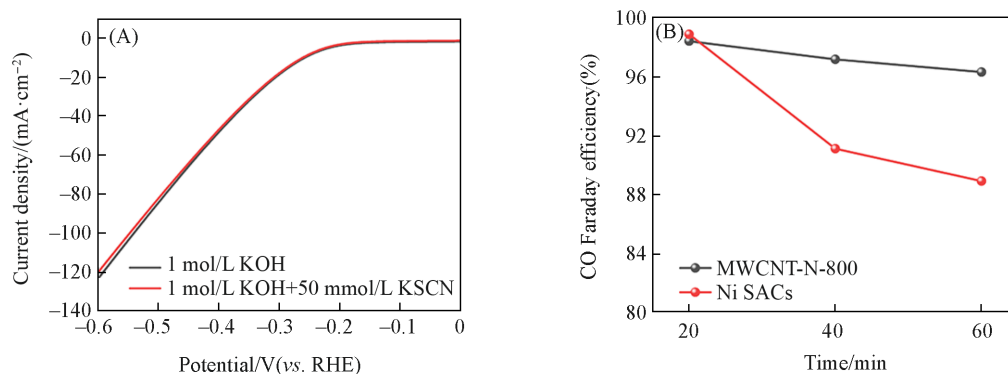


Fig. 6 Anti-poisoning performance of MWCNT-N-800 and Ni SACs

(A) LSV curves tested in 1 mol/L KOH and 1 mol/L KOH+50 mmol/L KSCN electrolyte, respectively; (B) chronoamperometry tests of MWCNT-N-800 and Ni SACs in 1 mol/L KOH+50 mmol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+50 mmol/L NaNO<sub>2</sub> electrolyte.

### 3 结 论

以石墨化程度高、导电性好的商业MWCNT为原料,采用氮掺杂后再高温热处理脱除的策略合成了富含缺陷的碳纳米管材料。该催化剂以石墨化碳缺陷为活性位点,展现出优异的ECO<sub>2</sub>RR催化性能,实现了大于99%的CO法拉第效率以及超过200 mA/cm<sup>2</sup>的工业级电流密度。同时,在KSCN毒化和模拟含有毒化物质的烟道气等条件下,缺陷碳纳米管表现出良好的抗毒化性能。综合其高催化活性、优异的抗毒化性能以及原料的易获取性和相对简单的制备工艺,这种缺陷改性的碳纳米管材料在工业化ECO<sub>2</sub>RR过程中极具应用潜力,有望为实现高效、稳定的二氧化碳电还原提供可靠的催化解决方案,推动了相关领域的工业化发展进程。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250043>。

### 参 考 文 献

- [1] He Y., Wang M., Ji H., Cheng Q., Liu S., Huan Y., Qian T., Yan C., *Adv. Funct. Mater.*, **2024**, 35(3), 2413703
- [2] Woldu A. R., Yohannes A. G., Huang Z., Kennepohl P., Astruc D., Hu L., Huang X. C., *Adv. Mater.*, **2024**, 36(52), e2414169
- [3] Zhang S., Zhao S., Qu D., Liu X., Wu Y., Chen Y., Huang W., *Small*, **2021**, 17(37), e2102293
- [4] Yan S., Peng C., Yang C., Chen Y., Zhang J., Guan A., Lv X., Wang H., Wang Z., Sham T. K., Han Q., Zheng G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 133(49), 25945—25949
- [5] Jin S., Hao Z., Zhang K., Yan Z., Chen J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(38), 20627—20648
- [6] Kim D., Choi W., Lee H. W., Lee S. Y., Choi Y., Lee D. K., Kim W., Na J., Lee U., Hwang Y. J., Won D. H., *ACS Energy Lett.*, **2021**, 6(10), 3488—3495
- [7] Zhao Z., Tan C., Sun P., Li F., Wang X., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12(33), 21716—21722
- [8] Jeong H. Y., Balamurugan M., Choutipalli V. S. K., Jeong E. S., Subramanian V., Sim U., Nam K. T., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(17), 10651—10661
- [9] Zheng T., Jiang K., Ta N., Hu Y., Zeng J., Liu J., Wang H., *Joule*, **2019**, 3(1), 265—278
- [10] Chen Z., Huang A., Yu K., Cui T., Zhuang Z., Liu S., Li J., Tu R., Sun K., Tan X., Zhang J., Liu D., Zhang Y., Jiang P., Pan Y., Chen C., Peng Q., Li Y., *Energy Environ. Sci.*, **2021**, 14(6), 3430—3437
- [11] Ma X., Du J., Sun H., Ye F., Wang X., Xu P., Hu C., Zhang L., Liu D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2021**, 298, 120543
- [12] Guo Z., Wang T., Liu H., Jia X., Zhang D., Wei L., Xu J., Li H., *ACS Catal.*, **2025**, 15, 3173—3183
- [13] Zhang L., Xiao J., Wang H., Shao M., *ACS Catal.*, **2017**, 7(11), 7855—7865
- [14] Kumar B., Asadi M., Pisasale D., Sinha-Ray S., Rosen B. A., Haasch R., Abiade J., Yarin A. L., Salehi-Khojin A., *Nat. Commun.*, **2013**, 4(1), 2819
- [15] Yan Y., Wang H., Bi X., Zhao Y., Wu M., *Chem. Commun.*, **2024**, 60(50), 6439—6442

- [16] Wang W., Shang L., Chang G., Yan C., Shi R., Zhao Y., Waterhouse G. I. N., Yang D., Zhang T., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(19), e1808276
- [17] Yin Y., Liu Q., Jiang D., Du X., Qian J., Mao H., Wang K., *Carbon*, **2016**, *96*, 1157—1165
- [18] Yang H., Shang L., Zhang Q., Shi R., Waterhouse G. I. N., Gu L., Zhang T., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 4585
- [19] Li J., Qin Y., Shen J., Chen Y., *Energy*, **2024**, *290*(1), 130316
- [20] Kim H. W., Ross M. B., Kormienko N., Zhang L., Guo J., Yang P., McCloskey B. D., *Nat. Catal.*, **2018**, *1*(4), 282—290
- [21] Wang W., Han J., Sun Y., Zhang M., Zhou S., Zhao K., Yuan J., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2022**, *5*(9), 10518—10525
- [22] Hao X., An X., Patil A. M., Wang P., Ma X., Du X., Hao X., Abudula A., Guan G., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(3), 3738—3747
- [23] Li R., Liu F., Zhang Y., Guo M., Liu D., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*(40), 44578—44587
- [24] Zhang B., Zhang J., Zhang F., Zheng L., Mo G., Han B., Yang G., *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, *30*(3), 1906194
- [25] Li H., Xiao N., Hao M., Song X., Wang Y., Ji Y., Liu C., Li C., Guo Z., Zhang F., Qiu J., *Chem. Eng. J.*, **2018**, *351*, 613—621
- [26] Chen K., Deng J., Zhao J., Liu X., Imhanria S., Wang W., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, *60*(20), 7739—7745
- [27] Zhou J., An B., Zhu Z., Wang L., Zhang J., *Inorg. Chem.*, **2022**, *61*(16), 6073—6082
- [28] Xue X., Yang H., Yang T., Yuan P., Li Q., Mu S., Zheng X., Chi L., Zhu J., Li Y., Zhang J., Xu Q., *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*(25), 15271—15277
- [29] Zheng W., Wang D., Zhang Y., Zheng S., Yang B., Li Z., Rodriguez R. D., Zhang T., Lei L., Yao S., Hou Y., *Nano Energy*, **2023**, *105*, 107980
- [30] Li N., Li M., Guo K., Guo Z., Wang R., Bao L., Hou G. L., Lu X., *Adv. Energy Mater.*, **2024**, *14*(31), 2401008
- [31] Leverett J., Yuwono J. A., Kumar P., Tran-Phu T., Qu J., Cairney J., Wang X., Simonov A. N., Hocking R. K., Johannessen B., Dai L., Daiyan R., Amal R., *ACS Energy Lett.*, **2022**, *7*(3), 920—928

(Ed.: F, K, S)