

富晶格位错的多孔铋纳米花高效电还原二氧化碳制甲酸盐^{*}

蒋银龙^{a,b} 李国超^{a,b} 陈青松^{*,b} 徐忠宁^b

林姗姗^{a,b} 郭国聪^{*,b}

(^a 福州大学化学学院 福州 350116)

(^b 中国科学院福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室 福州 350002)

摘要 二氧化碳转化已成为现今世界研究的热点。本工作采用原位电化学转化的策略，将简单溶剂热法合成的层状甲酸铋纳米花(BiOCCOOH NFs)还原为带有大量晶格位错的多孔铋纳米花(p-Bi NFs)。研究表明，p-Bi NFs 电催化二氧化碳转化为甲酸盐具有较小的过电位(436 mV)。在-1.8 V(相对饱和甘汞电极, vs. SCE)时，甲酸盐的分电流密度(j_{formate})高达 24.4 mA·cm⁻²，法拉第效率(FE_{formate})为 96.7%，且在超过 500 mV 的宽电位窗口内 FE_{formate} 超过 90%，并具有很好的稳定性。该催化剂的高催化性能可归因于前驱体晶格坍塌和重构而形成特殊的多孔粗糙的微纳多级结构，其表面富含晶格位错和缺陷等高本征活性位，且具有较强的电子传递能力。本研究为设计合成高性能的电催化二氧化碳还原产甲酸催化剂提供了新的思路。

关键词 铋；电催化；二氧化碳；甲酸盐；晶格位错

Porous Bismuth Nanoflowers Enriched with Lattice Dislocations for Highly Efficient Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide to Formate^{*}

Jiang, Yinlong^{a,b} Li, Guochao^{a,b} Chen, Qingsong^{*,b} Xu, Zhongning^b
Lin, Shanshan^{a,b} Guo, Guocong^{*,b}

(^a College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract The conversion of carbon dioxide has become a hot topic in the world today. Here, we adopt the strategy of *in-situ* electrochemical transformation to reduce layered bismuth oxide formate nanoflowers (BiOCCOOH NFs) self-assembled with nanosheets synthesized by simple solvothermal method to porous bismuth nanoflowers (p-Bi NFs) with a large number of lattice dislocations. Specifically, 1.0 g Bi(NO₃)₃·5H₂O was ultrasonically dissolved in 10 mL *N,N*-dimethylformamide (DMF), then 70 mL deionized water was added to the above solution, and the resulting solution was ultrasonicated for 10 min at room temperature to ensure that all reagents were uniformly dispersed. The resulting solution was then transferred to a 100 mL Teflon-lined stainless steel autoclave, kept at 120 °C for 20 h, and then naturally cooled to room temperature. The results show that the minimum overpotential of the electrochemical reduction of carbon dioxide to formate is 436 mV. When the catalyst loading is 0.5 mg/cm², the partial current density of formate (j_{formate}) is as high as 24.4 mA·cm⁻², which is 5.5 times that of commercial bismuth (Commercial Bi); and the Faraday efficiency (FE_{formate}) of formate is 96.7% at -1.8 V versus saturated calomel electrode (vs. SCE). The FE_{formate} is over 90% in a wide potential window of over 500 mV. Moreover, the p-Bi NFs electrocatalyst is stable in formate production for more than 10 h in CO₂-saturated 0.5 mol·L⁻¹ KHCO₃ electrolyte. Compared with the normalized electrochemical surface area (ECSA), it was found that the j_{formate} of p-Bi NFs was still about 4.5 times higher than that of Commercial Bi. The high catalytic performance of the catalyst can be attributed to the unique micro/nano hybrid structure derived from the lattice collapse and reconstruction of precursors, resulting in porous and rough surface and containing high density of active sites with lattice dislocations and defects. This study provides new insights into designing and synthesizing electrocatalysts with high performance for carbon dioxide reduction to formate.

Keywords bismuth; electrocatalysis; carbon dioxide; formate; lattice dislocation

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: chenqs@fjirsm.ac.cn, gcuo@fjirsm.ac.cn; Tel.: 0591-83705882; Fax: 0591-83714946

Received January 6, 2022; published April 14, 2022.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key R&D Program of China (Nos. 2017YFA0206802, 2017YFA0700103) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21203200, 91545201).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

项目受国家重点研发计划项目(Nos. 2017YFA0206802, 2017YFA0700103)和国家自然科学基金(Nos. 21203200, 91545201)资助。

1 引言

利用可再生能源产生的电能将大气中的 CO_2 转化为能量密度更高的燃料或者化工原料, 不仅可以减少大气中 CO_2 的积累, 还可以减轻对传统化石能源的依赖, 从而形成一个碳中性的世界. 对此, 我国提出了两步走的“双碳”战略. 目前在 CO_2 的绿色利用上主要采用光催化^[1-3]、电催化^[4]和 CO_2 作为单体聚合^[5]等方法来促进 CO_2 转化. 然而, 线性分子 CO_2 是化学惰性的, 其电子亲和力低, 且最低未占据分子轨道和最高占据分子轨道之间有很大的能隙(13.7 eV), 这导致碳上的亲核攻击困难(解离 $\text{C}=\text{O}$ 键所需的能量为 $750 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[6]. 因而, 迫切需要能降低 CO_2 反应活化能的高性能电催化剂, 来加快反应速率, 促进能源转化.

众多的 CO_2 电催化产物中, 甲酸(HCOOH)是附加值最高的化学品之一, 具有工业上大规模应用的可行性^[7]. 铋(Bi)基材料是一类电化学 CO_2 还原(ECR)产甲酸的优良催化剂^[8-10], 且相比其他材料因无毒、储量丰富、成本低廉和产甲酸的电流密度高等优点而得到广泛关注^[11]. 目前报道的产甲酸的铋基材料中有纳米线^[12]、纳米管^[13-14]、纳米片^[15-20]和纳米枝晶^[21-22]等. 这些不同结构的铋基催化剂都展现了自身的结构形貌特点, 表现出较好的活性. 其中, 超薄铋基纳米片甚至是铋烯^[23]是一类典型的代表. 如 Peng^[17]和 He^[18]等制备了超薄微/纳米分级甲酸氧铋(BiOCOOH), 原位电化学拓扑转变后, 实现大的电化学活性表面积以及高原子利用率. 另一方面, Liu 等^[24]研究发现, Bi 纳米片的厚度并不一定越薄越好, 超薄的 Bi 片在反应过程中倾向于聚集并表现为不规则结构的 Bi 纳米颗粒, 而导致性能下降, 甚至失活. 因此, 对于什么形貌结构的铋催化剂才真正具有高的本征活性, 且在低过电位下能高效稳定地运行仍需进一步深入探索.

本研究首先采用简单的溶剂热法合成了由双层羧基阴离子和 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 阳离子层组成的类萤石层状结构的甲酸氧铋纳米花(BiOCOOH NFs), 其层次化结构使其具有特殊形貌和高有序性, 兼具微结构和纳米结构的优点^[25]; 进一步通过电化学原位转化法, 将其还原成具有大量晶格位错和缺陷的多孔铋纳米花(p-Bi NFs)(图 1). 电化学还原 CO_2 性能测试后发现, 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KHCO_3 电解质中, 超过 500 mV 的电位窗口甲酸盐法拉

第效率(FE_{formate})都大于 90%, 且最小过电位为 436 mV; 在 -1.8 V (相对饱和甘汞电极, vs. SCE)时, 甲酸盐分电流密度(j_{formate})高达 $24.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, FE_{formate} 为 96.7%, 并有很好的稳定性. 该催化剂对 CO_2 还原产甲酸盐的高催化性能归因于 Bi 催化剂特殊的微纳结构带来的高导电性和稳定性, 层状结构 BiOCOOH 的晶格坍塌重构形成的大量空隙缺陷和高密度晶格弯曲位错, 以及可能的有利于 HCOO^* 中间体结合能的高本征活性位.

2 结果与讨论

2.1 物理表征分析

所制备的 BiOCOOH NFs、碳纸(CP)和原位电化学转化后负载在碳纸上的 p-Bi NFs 的 X 射线衍射(XRD)谱图如图 2a 所示. 图谱显示, 溶剂热反应 20 h 后获得的 BiOCOOH NFs 的衍射峰与文献中报道的一致(空间群: $P4/nmm$), 晶胞参数 $a=0.3896$, $c=1.0180 \text{ nm}$ (JCPDS No. 00-035-0939)^[14], 表明我们成功合成了 BiOCOOH NFs. 将其在 CO_2 饱和的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KHCO_3 溶液中, -1.6 V 原位电化学转化(详细过程见支持信息 S1.3)后所生成的谱图与金属铋(JCPDS No. 00-044-1246)的标准衍射峰一致(图 2a)^[26], 表明前驱体 BiOCOOH NFs 被还原后已基本转变成金属态. 商业氧化铋及其电还原后的 XRD 谱图如图 S6(见支持信息)所示, 电还原前为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS No. 00-014-0699), 还原后同样转化为铋的金属态(商业化铋, Commercial Bi), 与 p-Bi NFs 的 XRD 谱图相似.

前驱体 BiOCOOH NFs 的扫描电镜(SEM)图像如图 S1a(见支持信息)所示, 这些样品以直径约为 $5\sim 8 \mu\text{m}$ 的花状结构均匀分布; 由 BiOCOOH NFs 的高倍扫描电镜图 S1b(见支持信息)可知, 它们是由一些表面相对光滑、厚度约为 80 nm 的纳米片组成. 原位电化学转化后得到的 p-Bi NFs 的 SEM 图像如图 2b 和图 S2(见支持信息), 电还原后纳米花的基本形貌并未发生明显改变, 与前驱体 BiOCOOH NFs 相比只是纳米片上产生了大量的孔隙, 表明电还原并不会对其整体形貌产生较大影响.

通过透射电镜(TEM)仔细观察 p-Bi NFs 的微观结构, 从图 2c 可以看出原本表面相对光滑的片状 BiOCOOH NFs 在电还原后, 发生坍塌和重构, 形成了大量的孔隙结构且变得凹凸不平. 进一步由 p-Bi NFs 的

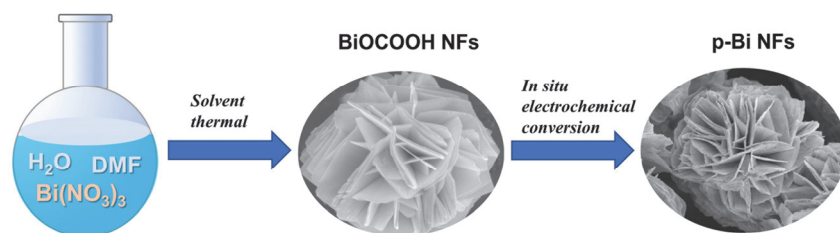


图 1 p-Bi NFs 的合成过程示意图

Figure 1 Schematic of the synthesis process of p-Bi NFs

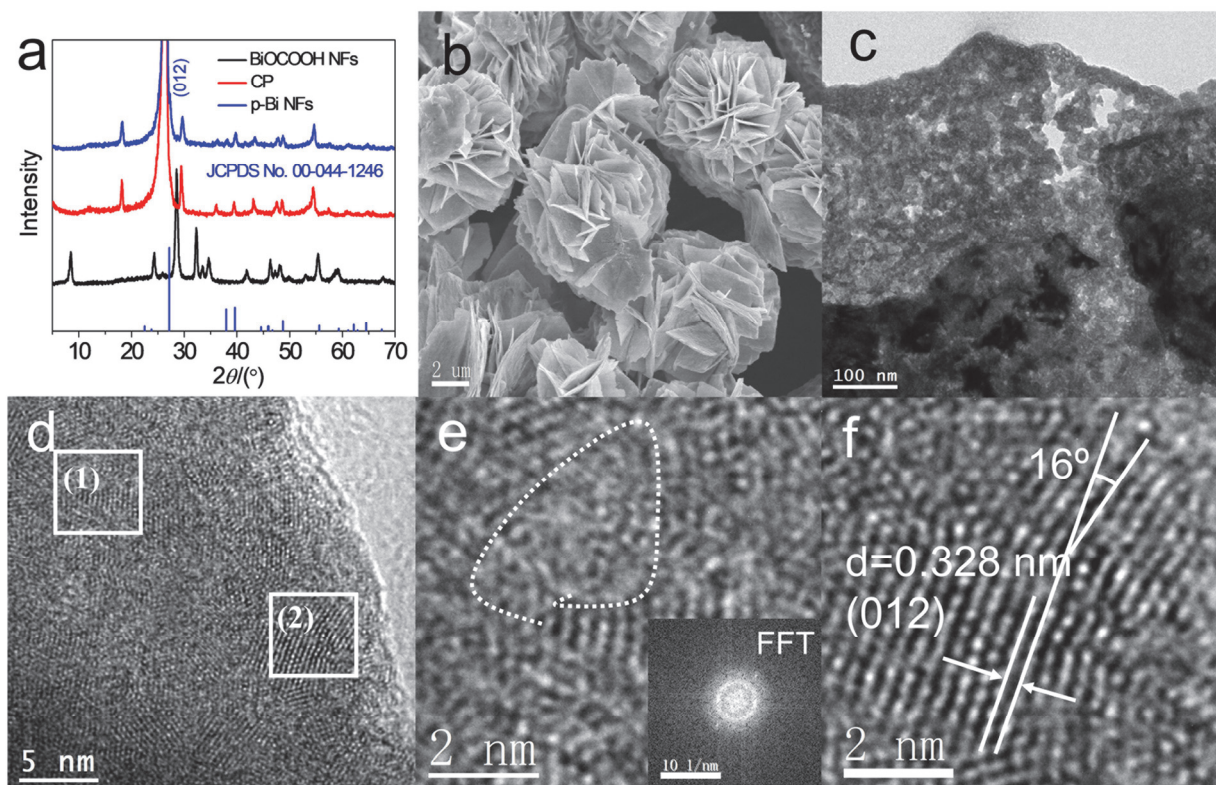


图2 BiOCCOOH NFs 和 p-Bi NFs 的结构表征. BiOCCOOH NFs 和 p-Bi NFs 的 XRD 谱图(a); p-Bi NFs 的 SEM (b)、TEM (c)和 HRTEM 图像(d), (e)和(f)分别为(d)图中方框区域(1)和(2)的放大图

Figure 2 Structure characterization of BiOCCOOH NFs and p-Bi NFs. XRD images of BiOCCOOH NFs and p-Bi NFs (a); SEM (b), TEM (c) and HRTEM (d) images of p-Bi NFs. (e) and (f) are respectively the magnification of the white square region (1) and (2) as indicated in (d)

高分辨透射电镜(HRTEM)图像(图 2d)可知,其表面存在着大量的非晶区域(图 2e 中白色虚线部分和快速傅里叶变换(FFT)得到的选区电子衍射(SAED)图所示),并伴随着大量的晶格弯曲位错现象,发生弯曲的角度经测量后得知约为 16° (见图 2e),这一点与 Zhang 等^[12]报道的含有位错的铋纳米线相似.相比之下,商业化 Bi 的 TEM 图中(图 S4b 和 S4c, 见支持信息)并未看到类似的特征. p-Bi NFs 体系结构的一些晶格条纹清晰可见,间距为 0.328 nm ,对应于(012)晶面的距离,这进一步证明了金属铋的存在(图 2f),与 XRD 的结果相一致.据报道的理论计算表明 Bi 的(012)晶面对催化 CO_2 反应到甲酸盐具有较低的活化能尤其是边缘位点^[15-17].

X 射线光电子能谱(XPS)表明 BiOCCOOH NFs 的表面含有 Bi、O 和 C 元素,电化学转化为 p-Bi NFs 后,表面元素相同,除此之外增加了元素 K 和 F(图 S5a, 见支持信息),它们分别来自电极吸附电解液中的 K^+ 和滴加的萘酚.进一步由 Bi 的精细谱可知(图 S5b, 见支持信息),BiOCCOOH NFs 中只含有 Bi^{3+} ,电还原转化后出现了 Bi^0 ,不完全是铋零价的原因可能是样品在转移过程中被氧化.

2.2 电化学性能分析

为研究 p-Bi NFs 对 CO_2 的电催化性能,在气密双室 H 型电化学池中运用线性扫描伏安法(LSV)对电化学恒

电位还原制备的 p-Bi NFs 催化剂进行表征.图 3a 比较了在 Ar 和 CO_2 饱和的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KHCO}_3$ 溶液中,以 $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率记录的 p-Bi NFs 和商业化 Bi 的 LSV 曲线.可以观察到,两种催化剂在 CO_2 饱和的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KHCO}_3$ 溶液中,催化反应的电流密度随电位的降低快速增大,而在 Ar 饱和的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KHCO}_3$ 溶液中电流增大的趋势明显较小但反应也能进行,这表明随电位降低 CO_2 确实发生电还原反应,由于存在溶解和电离平衡, $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ 也可能作为反应的原料^[27]. p-Bi NFs 的还原电流明显比商业化 Bi 的大,表明 p-Bi NFs 具有更高的催化活性.此外,由图 S7(见支持信息)可知, p-Bi NFs 的电催化 CO_2 还原反应起始电位约为 -1.288 V (vs. SCE)(换算成过电位为 436 mV);随着扫描的继续,曲线在 -1.45 V 左右时,电流开始随着电势的增加而呈现线性增加,这表明在接下来的过程中反应物被快速还原,此后开始出现曲线变缓的趋势,这可能是受 CO_2 溶解度有限和扩散限制的影响.但在电极表面并没有观察到明显的气泡,表明没有出现强烈的析 H_2 反应.这正是铋基材料的特点^[28],是其具有宽的甲酸盐法拉第效率电势窗口的原因.为进一步研究 p-Bi NFs 和商业化 Bi 对 CO_2 的电催化活性和选择性,在一系列电位下恒电位电解 1 h (如图 S8 所示,见支持信息).液体产物采用核磁共振谱(NMR)分析,持续电解 1 h 的液相 ^1H NMR 谱图如图 S11(见支持信息)所示,除甲酸盐外并无

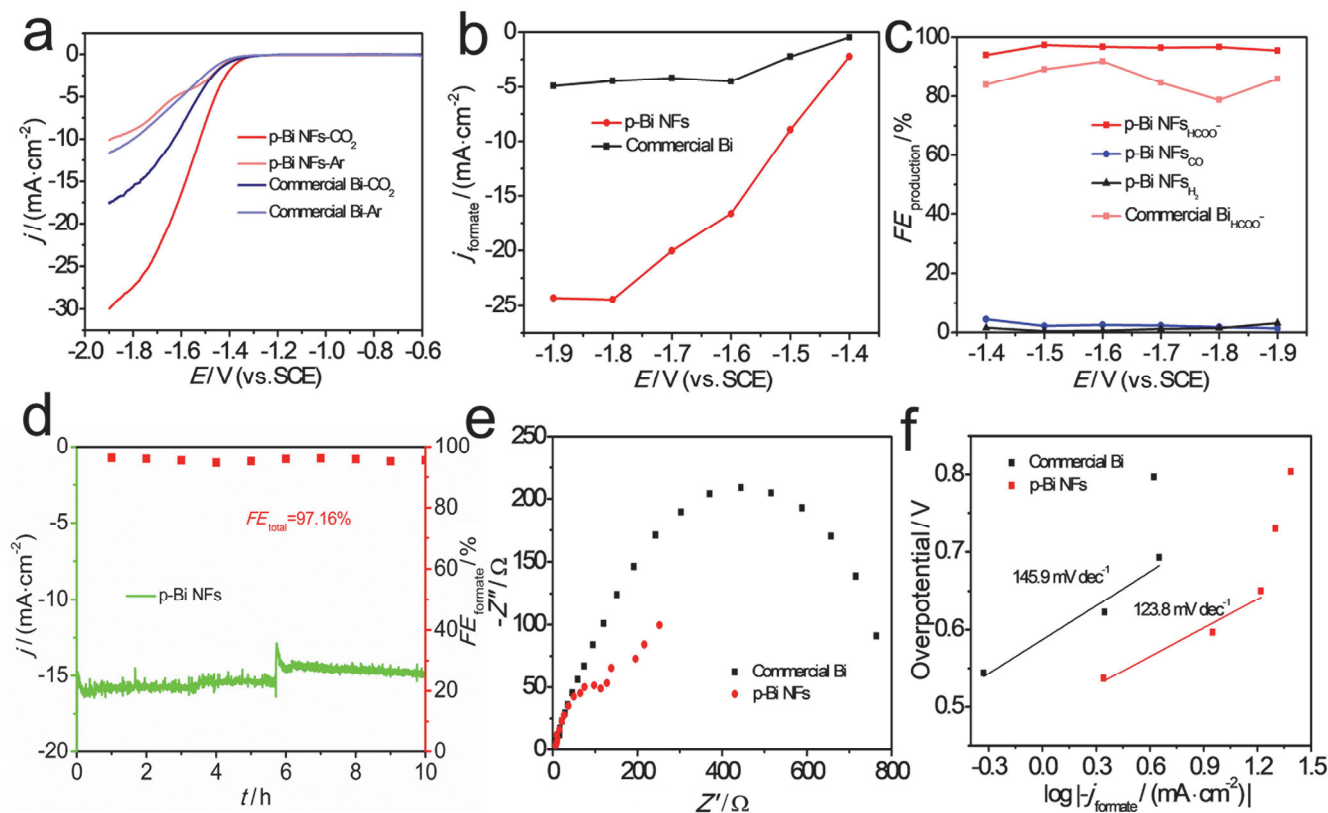


图3 H型电解池中的电化学二氧化碳还原性能测试. p-Bi NFs 和商业化 Bi 分别在 CO_2 和 Ar 饱和的 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 溶液中的线性扫描伏安曲线(LSV) (a); p-Bi NFs 和商业化 Bi 的甲酸盐分电流密度(b)和法拉第效率(c)随电势变化的比较; p-Bi NFs 的稳定性测试(d); p-Bi NFs 和商业化 Bi 的电化学阻抗谱(EIS) (e)及塔菲尔(Tafel)曲线(f)比较

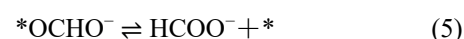
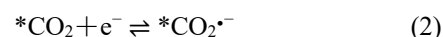
Figure 3 Measurement of electrochemical carbon dioxide reduction performance in H type cell. Linear scanning voltammetric curves (LSV) of p-Bi NFs and Commercial Bi in CO_2 and Ar saturated $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ solution (a); comparison of formate current density (b) and Faraday efficiency (c) of p-Bi NFs and Commercial Bi with potential variation; stability test of p-Bi NFs (d); comparison of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (e) and Tafel curve (f) of p-Bi NFs and Commercial Bi

其他液相产物. 气体产物通过气相色谱在线分析, 有少量的氢气和 CO 生成. 两种催化剂对产甲酸的活性都表现出很强的电位依赖性. 如图 3b 所示, 随着电位的降低, p-Bi NFs 的 j_{formate} 快速增大, 而商业化 Bi 的 j_{formate} 增速较缓, 且电流明显较小; -1.8 V (vs. SCE) 时, p-Bi NFs 的 j_{formate} 达 $24.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 是商业化 Bi 的 5.5 倍; 且 p-Bi NFs 的 FE_{formate} 在超过 500 mV 的宽电位范围内保持在 90% 以上(图 3c), 而商业化 Bi 会表现出增强的析氢反应, 且甲酸盐的选择性较低. 我们采用双电层法测得催化剂的电化学活性面积 ECSA(图 S9, 见支持信息), 发现 p-Bi NFs 的 ECSA 仅比商业化铋多 12.5%, 用 ECSA 归一化后 p-Bi NFs 的甲酸盐分电流密度仍为商业化 Bi 的 4.5 倍(图 S10, 见支持信息). 这表明 p-Bi NFs 优异的 CO_2 电催化性能, 小部分归因于其多孔微纳多级结构具有的更大比表面, 主要归因于富含晶格位错和缺陷等的高本征活性位. 为研究 p-Bi NFs 催化剂的稳定性, 在 -1.6 V (vs. SCE) 下进行 10 h 的长时间电解实验(图 3d). 测试过程中 CO_2 电还原的电流密度没有明显减少, 且经气相色谱(GC)在线分析计算表明, FE_{formate} 一直稳定在 90% 以上, 同时 p-Bi NFs 在 10 h 持续电解后的结

构形貌基本保持不变(图 S3, 见支持信息). 这些结果表明 p-Bi NFs 催化剂对 CO_2 电还原制甲酸具有很好的稳定性.

另外, 通过对 p-Bi NFs 和商业化 Bi 两种催化剂的电化学阻抗谱(EIS)测试(图 3e), 发现 p-Bi NFs 催化剂的阻抗圆弧半径较小, 表明其电荷转移电阻较小, 电子更容易转移到 p-Bi NFs 催化剂表面, 有利于 CO_2 吸附和获得电子形成中间体 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 进而促进 CO_2 的还原.

结合文献报道和本研究结果, CO_2 还原为甲酸时, 中间体 $^*\text{OCHO}$ 途径在能量上更有利^[9,28-29], 反应的路径可能包含以下几个步骤^[16,26,30-31]:



塔菲尔(Tafel)斜率越小通常预示着更好的催化活性. p-Bi NFs 和商业化 Bi 催化剂的 Tafel 曲线如图 3f 所

示, p-Bi NFs 催化剂的 Tafel 斜率为 $123.8 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 小于商业化 Bi 催化剂的 $145.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 这表明 p-Bi NFs 催化剂在动力学上更有利于形成甲酸盐. p-Bi NFs 催化剂的 Tafel 斜率接近理论值 $118 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 表明初始电子转移步骤(2)是反应的决速步骤. p-Bi NFs 特殊的多孔粗糙的微纳多级结构使其表面富有的位错和缺陷等高本征活性位, 导电性和稳定性好, 能降低活化能, 有利于增强 CO_2 的吸附和稳定 *OCHO 中间体, 提高反应的起始电位, 对增强 CO_2 电催化还原活性起着重要的作用.

3 结论

综上所述, 我们将采用简单溶剂热法合成的具有特殊形貌和高序性层状结构的 BiOCCOOH 纳米花原位电化学转化成铋金属纳米花. 该铋纳米花经由前驱体的坍塌和重构形成了特殊的多孔粗糙微纳多级结构, 富含晶格位错和缺陷等高本征活性位, 且具有较强的传荷能力, 有利于增强 CO_2 的吸附和电子转移并稳定 *OCHO 活性中间体, 从而增强了 CO_2 电还原制甲酸盐催化性能. 在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 溶液中电解 CO_2 , p-Bi NFs 对甲酸盐表现出很高的活性和选择性, 在较大的宽电位窗口和大电流密度下, 其对甲酸盐的选择性超过 90%. 本研究为开发电催化二氧化碳还原产甲酸盐高性能的电催化剂提供了新的思路, 为进一步研究 CO_2 还原产甲酸盐的反应机理提供了数据依据.

References

- [1] Wang, X. S.; Yang, X.; Chen, C. H.; Li, H. F.; Huang, Y. B.; Cao, R. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 22 (in Chinese). (王旭生, 杨霄, 陈春辉, 李红芳, 黄远标, 曹荣, 化学学报, **2022**, *80*, 22.)
- [2] Chen, Q.; Kuang, Q.; Xie, Z. X. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 10 (in Chinese). (陈钱, 匡勤, 谢兆雄, 化学学报, **2021**, *79*, 10.)
- [3] Qin, Z. Z.; Wu, J.; Li, B.; Su, T. M.; Ji, H. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2005027.
- [4] Mu, C. H.; Zhang, Y. X.; Kou, W.; Xu, L. B. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 925 (in Chinese). (穆春辉, 张艺馨, 寇伟, 徐联宾, 化学学报, **2021**, *79*, 925.)
- [5] Song, B.; Qin, A. J.; Tang, B. Z. *Acta Chim. Sinica* **2020**, *78*, 9 (in Chinese). (宋波, 秦安军, 唐本忠, 化学学报, **2020**, *78*, 9.)
- [6] Sun, Z.; Ma, T.; Tao, H.; Fan, Q.; Han, B. *Chem. Rev.* **2017**, *3*, 560.
- [7] Du, D.; Lan, R.; Humphreys, J.; Tao, S. J. *Appl. Electrochem.* **2017**, *47*, 661.
- [8] Komatsu, S.; Yanagihara, T.; Hiraga, Y.; Tanaka, M.; Kunugi, A. *Denki Kagaku* **1995**, *63*, 217.
- [9] Wen, G. B.; Lee, D. U.; Ren, B. H.; Hassan, F. M.; Jiang, G. P.; Cano, Z. P.; Gostick, J.; Croiset, E.; Bai, Z. Y.; Yang, L.; Chen, Z. W. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1802427.
- [10] Zhou, J. H.; Yuan, K.; Zhou, L.; Guo, Y.; Luo, M. Y.; Guo, X. Y.; Meng, Q. Y.; Zhang, Y. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14197.
- [11] Lamagni, P.; Miola, M.; Catalano, J.; Hvid, M. S.; Mamakhel, M. A. H.; Christensen, M.; Madsen, M. R.; Jeppesen, H. S.; Hu, X. M.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T.; Lock, N. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 1910408.
- [12] Zhang, X. L.; Sun, X. H.; Guo, S. X.; Bond, A. M.; Zhang, J. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1334.
- [13] Gong, Q. F.; Ding, P.; Xu, M. Q.; Zhu, X. R.; Wang, M. Y.; Deng, J.; Ma, Q.; Han, N.; Zhu, Y.; Lu, J.; Feng, Z. X.; Li, Y. F.; Zhou, W.; Li, Y. G. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 2807.
- [14] Fan, K.; Jia, Y. F.; Ji, Y. F.; Kuang, P. Y.; Zhu, B. C.; Liu, X. Y.; Yu, J. G. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 358.
- [15] Yang, H.; Han, N.; Deng, J.; Wu, J. H.; Wang, Y.; Hu, Y. P.; Ding, P.; Li, Y. F.; Li, Y. G.; Lu, J. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801536.
- [16] Zhang, W. J.; Hu, Y.; Ma, L. B.; Zhu, G. Y.; Zhao, P. Y.; Xue, X. L.; Chen, R. P.; Yang, S. Y.; Ma, J.; Liu, J.; Jin, Z. *Nano Energy* **2018**, *53*, 808.
- [17] Peng, C. J.; Zeng, G.; Ma, D. D.; Cao, C. S.; Zhou, S. H.; Wu, X. T.; Zhu, Q. L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 20589.
- [18] He, Y. C.; Ma, D. D.; Zhou, S. H.; Zhang, M.; Tian, J. J.; Zhu, Q. L. *Small* **2021**, *18*, 2105246.
- [19] Han, N.; Wang, Y.; Yang, H.; Deng, J.; Wu, J. H.; Li, Y. F.; Li, Y. G. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1320.
- [20] Liu, J. Z.; Li, Y. H.; Wang, Y. T.; Xiao, C. Q.; Liu, M. M.; Zhou, X. D.; Jiang, H.; Li, C. Z. *Nano Res.* **2022**, *15*, 1409.
- [21] Koh, J. H.; Won, D. H.; Eom, T.; Kim, N. K.; Jung, K. D.; Kim, H.; Hwang, Y. J.; Min, B. K. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5071.
- [22] Fan, M. Y.; Prabhudev, S.; Garbarino, S.; Qiao, J. L.; Botton, G. A.; Harrington, D. A.; Tavares, A. C.; Guay, D. *Appl. Catal. B* **2020**, *274*, 119031.
- [23] Yang, F.; Elnabawy, A. O.; Schimmenti, R.; Song, P.; Wang, J. W.; Peng, Z. Q.; Yao, S.; Deng, R. P.; Song, S. Y.; Lin, Y.; Mavrikakis, M.; Xu, W. L. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2352.
- [24] Liu, P.; Liu, H. L.; Zhang, S.; Wang, J.; Wang, C. J. *Colloid Interface Sci.* **2021**, *602*, 740.
- [25] Duan, F.; Zheng, Y.; Liu, L. A.; Chen, M. Q.; Xie, Y. *Mater. Lett.* **2010**, *64*, 1566.
- [26] Yang, J.; Wang, X. L.; Qu, Y. T.; Wang, X.; Huo, H.; Fan, Q. K.; Wang, J.; Yang, L. M.; Wu, Y. E. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001709.
- [27] Yao, D. Z.; Tang, C.; Vasileff, A.; Zhi, X.; Jiao, Y.; Qiao, S. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 18178.
- [28] Ma, W. X.; Bu, J.; Liu, Z. P.; Yan, C.; Yao, Y.; Chang, N. H.; Zhang, H. P.; Wang, T.; Zhang, J. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *31*, 2006704.
- [29] Yang, Q.; Wu, Q. L.; Liu, Y.; Luo, S. P.; Wu, X. T.; Zhao, X. X.; Zou, H. Y.; Long, B. H.; Chen, W.; Liao, Y. J.; Li, L. X.; Shen, P. K.; Duan, L. L.; Quan, Z. W. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 2002822.
- [30] Zhao, X. H.; Chen, Q. S.; Zhuo, D. H.; Lu, J.; Xu, Z. N.; Wang, C. M.; Tang, J. X.; Sun, S. G.; Guo, G. C. *Electrochim. Acta* **2021**, *367*, 137478.
- [31] Zhuo, D. H.; Chen, Q. S.; Zhao, X. H.; Jiang, Y. L.; Lu, J.; Xu, Z. N.; Guo, G. C. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 7900.

(Cheng, B.)