

硫掺杂碳纳米管催化剂用于宽 pH 范围高效电合成 H₂O₂

霍紫荆^{a,b,c} 林声键^{a,b,c} 陈青松^{*,b,c} 黄钧衡^{*,b,c}

(^a 福州大学化工学院 福州 350108)

(^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、福建省氢能材料与技术重点实验室 福州 350002)

(^c 中国科学院大学福建学院 福州 350002)

摘要 过氧化氢(H₂O₂)作为一种绿色氧化剂, 目前正在废水处理、消毒剂等领域广泛运用. 本研究采用气相沉积法成功制备了 S 掺杂的碳纳米管材料(S-CNTs). 研究表明, S-CNTs 催化剂在碱性和中性环境下均表现出优异的两电子氧还原性能. 碱性环境下, 在 0.20~0.60 V (vs. RHE)宽电位窗口内, O₂还原制 H₂O₂的选择性均超过 80%, 最高达 93%; 中性环境中, 在 0.20~0.50 V (vs. RHE)宽电位窗口内, O₂还原制 H₂O₂的选择性均高于 87%. 此外, 基于 S-CNTs 阴极与商用 RuIr@Ti 阳极构建的电解器件中, H₂O₂产率最高可达 6.16 mmol·cm⁻²·h⁻¹, 15 min 内累计浓度达 30.8 mmol·L⁻¹.

关键词 碳纳米管; 掺杂; 碱性; 中性; 氧还原; 过氧化氢

S-doped Carbon Nanotube Catalysts for Efficient Electrosynthesis of H₂O₂ over A Wide pH Range

Huo, Zijing^{a,b,c} Lin, Shengjian^{a,b,c} Chen, Qingsong^{*,b,c} Huang, Junheng^{*,b,c}

(^a College of Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(^b State Key Laboratory of Structural Chemistry, and Fujian Provincial Key Laboratory of Materials and Techniques toward Hydrogen Energy, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

(^c Fujian College, University of Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

Abstract Hydrogen peroxide (H₂O₂), a green oxidizing agent, is extensively utilized across diverse industries, including wastewater treatment and disinfection. The direct electrochemical synthesis of H₂O₂ via the two-electron oxygen reduction reaction (2e⁻-ORR) presents a sustainable and environmentally friendly alternative to the conventional anthraquinone process, which suffers from high energy consumption and complex multi-step reactions. In this study, sulfur-doped carbon nanotube materials (S-CNTs) were successfully synthesized by utilizing sublimed sulfur as the sulfur source and carbon nanotubes as the carbon carrier, heated at 750 °C in an H₂/Ar atmosphere for sulfurization and annealing. For comparison, oxygen-doped carbon nanotubes (O-CNTs) and pure carbon nanotubes (CNTs) were also prepared. The results demonstrate that S-CNTs catalysts exhibit outstanding 2e⁻-ORR performance in both alkaline and neutral environments. In alkaline conditions, the selectivity for H₂O₂ exceeds 80%, with a peak value of 93% over a wide potential range of 0.20~0.60 V (vs. RHE), while in neutral conditions, the selectivity is 87%, within a potential range of 0.20~0.50 V (vs. RHE). Furthermore, in a flow-cell configuration utilizing commercial RuIr@Ti as the anode, the H₂O₂ yield reached 6.16 mmol·cm⁻²·h⁻¹ with a cumulative concentration of 30.8 mmol·L⁻¹ under alkaline conditions, while under neutral conditions, the yield was 5.82 mmol·cm⁻²·h⁻¹ with over 80% Faradaic efficiency. The incorporation of sulfur into the carbon nanotube catalysts effectively modulated the coordination environment and electronic structure, while the introduction of defect sites provided an ideal active center and robust structural foundation. The electronic structure modulation of the carbon substrate and the enhancement of water dissociation via sulfur-doped carbon nanotube catalysts not only significantly reduced the reaction overpotential across a wide pH range but also facilitated the production of high-concentration hydrogen peroxide, thereby improving synthesis efficiency. This study offers a novel and cost-effective approach for the development of efficient non-metal-doped carbon materials as electrocatalysts for the two-electron reduction of O₂ to H₂O₂ and suggests promising applications in the field of energy and environmental technologies.

Keywords carbon nanotubes; doping; alkaline; neutral; oxygen reduction; hydrogen peroxide

* E-mail: chenqs@fjirsm.ac.cn; huangjunheng@fjirsm.ac.cn

Received February 28, 2025; published April 16, 2025.

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

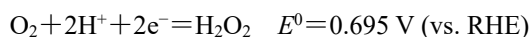
Project supported by the National Key Research & Development Program of China (No. 2022YFE0115900), the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22225902, U22A20436), and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (No. 2024J01193).

项目受国家重点研发计划(No. 2022YFE0115900)、国家自然科学基金(Nos. 22225902, U22A20436)和福建省自然科学基金(No. 2024J01193)资助。

1 引言

过氧化氢(H_2O_2)作为一种广泛运用于各个领域的绿色氧化剂,目前已被用于废水处理、消毒剂等领域^[1-2].然而,传统的 H_2O_2 生产工艺主要采用蒽醌法,该方法需要消耗大量氢气和有机溶剂,产生的有机副产物对环境有较大污染,并需要繁琐的提纯工序^[3].此外,该工艺需要一系列大型基础设施进行运输和存储,使得其经济效益低下.相比之下,电化学方法生产 H_2O_2 的工艺更加绿色和可持续,有望代替传统蒽醌工艺^[4-6].双电子氧还原反应(2e^- -ORR)是直接合成 H_2O_2 的理想途径,但是由于电子转移和动力学缓慢,以及竞争反应四电子氧还原反应(4e^- -ORR)生成 H_2O 的问题,目标产物 H_2O_2 的产率较低^[7-11].

酸性环境下的双电子氧还原反应方程:



碱性环境下的双电子氧还原反应方程:



因此,开发高选择性和高活性的 2e^- -ORR催化剂是电合成 H_2O_2 工艺广泛运用的关键.尽管最初研究的贵金属及合金材料表现出较好的催化性能^[12-17],但是由于其稀缺性,导致成本较高,同时纳米颗粒催化剂的活性位点利用率较低,使得催化活性下降.相比之下,碳基材料价格低廉且来源丰富,具有独特的表面和结构特性^[18-19].然而,单纯的碳基催化剂的反应动力学较慢,需要更大的过电位才能实现工业级 H_2O_2 合成电流.为提高其催化活性和选择性,常采用官能团化^[20-21]、杂原子掺杂^[18,22-25]等方法,以实现其在工业级电流密度下的高活性和高选择性.其中具有氧官能团的碳基材料如氧化碳纳米管^[21]、氧化碳^[19]和缺陷碳^[26],已被认为是具有前景且成本较低的 2e^- -ORR催化剂候选材料.然而,由于表面氧化引起的高表面电荷转移电阻,这些材料在大电流下表现出较慢的动力学反应速率.因此,我们迫切需要找到一种有效的方法来调控碳基 H_2O_2 催化剂,让其在保持高活性和高选择性的同时发挥优异的催化性能.

与金属催化剂相比,非金属催化剂因其优异的稳定性和成本优势而受到广泛研究.在碳基材料中掺杂非金属原子(包括B、N、P)可作为催化活性位点,或通过嵌入碳晶格来调节周围碳原子的电子性质.Wang等^[22]制备了不同类型的N掺杂碳材料(N-C_x),这些材料能够稳定O—O键,显著增强了碳基材料在中性环境下电催化 2e^- -ORR生成 H_2O_2 的能力.此外,B、P等其他非金属元素也已被证实在将 O_2 还原为 H_2O_2 的催化过程中具有较高的活性^[27].值得注意的是,与N、B和P相比,S有更大的原子半径,这可能会改变碳基材料的电子结构.掺杂的S原子和碳基材料之间的晶格应变和应力会造成平面高度差^[28],这种结构错配使得碳基材料中缺陷位点

的形成成为可能.此外,掺入S可以促进 H_2O 解离成 $^*\text{H}$,从而带来优异的催化性能^[29].因此,非金属元素S掺杂碳基材料有望成为对 2e^- -ORR产 H_2O_2 具有优异性能的催化剂,具有广阔的探索空间和巨大的开发潜力.

本研究通过气相沉积法成功制备出S掺杂碳纳米管催化剂,并构筑液流电解池器件,在宽pH范围内,实现了 2e^- -ORR产 H_2O_2 的高选择性以及获得高纯度的 H_2O_2 溶液.在碱性和中性环境下,宽电位范围(0.20~0.50 V vs. RHE)内, H_2O_2 选择性均超过80%,最高可达93%;在液流电解池中, H_2O_2 产率最高可达6.16 mmol·cm⁻²·h⁻¹,15 min内 H_2O_2 累计浓度达30.8 mmol·L⁻¹.S掺杂导致碳纳米管富含缺陷,提供丰富的活性位点,赋予其优异的电催化性能,同时,S对碳基材料电子结构的调节,有利于增强活性中心对 O_2 的活化能力,促进 H_2O 解离成 $^*\text{H}$,加速反应动力学,从而提高合成 H_2O_2 的选择性和活性.

2 结果与讨论

2.1 物理表征分析

S-CNTs的制备过程如图1a所示.在 H_2/Ar 的气氛下,将升华硫粉末置于上游,酸处理后的O-CNTs粉末置于下游. H_2 的存在有助于在掺入其他非金属元素的同时最大限度地去除氧物种.随后,在750 °C下进行硫化和退火,最终获得目标产物,命名为S-CNTs.为了比较S-CNTs的性能,我们以相同退火温度下得到的CNTs和酸处理后的O-CNTs作为对照.在相同实验条件下,我们对合成的S-CNTs、O-CNTs和CNTs分别进行了系统的电催化性能表征与对比分析.

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征S-CNTs的形貌.从图1b~1d可以看出,掺杂后的CNTs仍然保持原有的均匀管状结构,纳米管独特的结构为氧气扩散搭建了合适的通道,有助于反应过程中氧气的快速传输.酸化处理得到的O-CNTs同样保持了纳米管形貌,避免形貌及结构差异对电催化性能的影响(见支持信息图S1a和S1b所示).透射电子显微镜(TEM)技术进一步确认,掺杂S并未改变CNTs的基本结构,且C、O和S元素都在CNTs上均匀分布(图1g).此外,与碳纳米管的(002)晶面对应,O-CNTs的晶面间距为0.34 nm(见支持信息图S1c和S1d),而S-CNTs具有更大的层间距(0.362 nm)(图1e和1f).这很可能是由于掺杂的S原子和碳基材料之间的晶格应变和应力导致层间扩展以及S掺杂剂的径向梯度分布,为反应提供了理想的活性位点和传质通道^[28].

为了进一步探究S-CNTs样品的晶体结构,使用X射线衍射(XRD)技术对S-CNTs、O-CNTs和CNTs催化剂进行表征.如图2a所示,所有样品的峰位基本一致,在21°、26°和43°处出现了三个明显的碳结构峰,分别属于CNTs六方石墨结构的(002)晶面和(101)晶面.值得

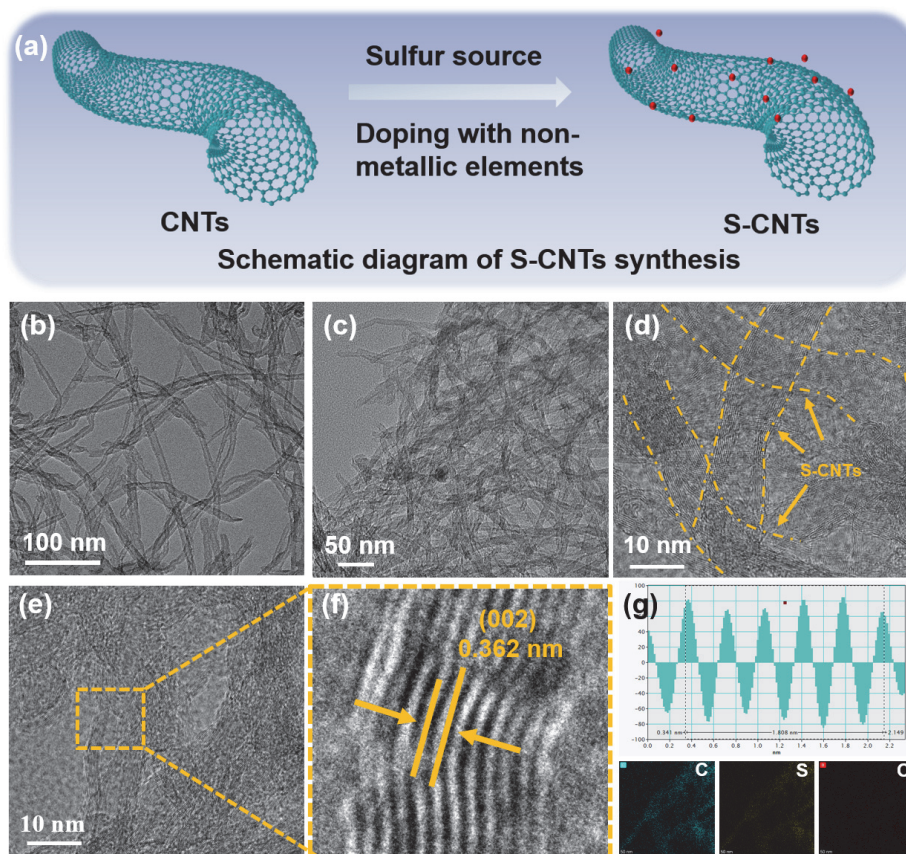


图1 S-CNTs的合成示意图(a); S-CNTs的TEM (b, c和d)和HRTEM (e, f)图像, (f)为(e)方框区域的放大图; S-CNTs的高角度环形暗场(HAADF)和相应的元素能谱分析(EDS) mapping 图像(g)

Figure 1 Schematic representation of the synthesis of S-CNTs (a); TEM (b, c and d), and HRTEM (e, f) images of S-CNTs, (f) is a zoomed-in view of the boxed area in (e); High-angle annular dark field (HAADF) and corresponding elemental energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping images of S-CNTs (g)

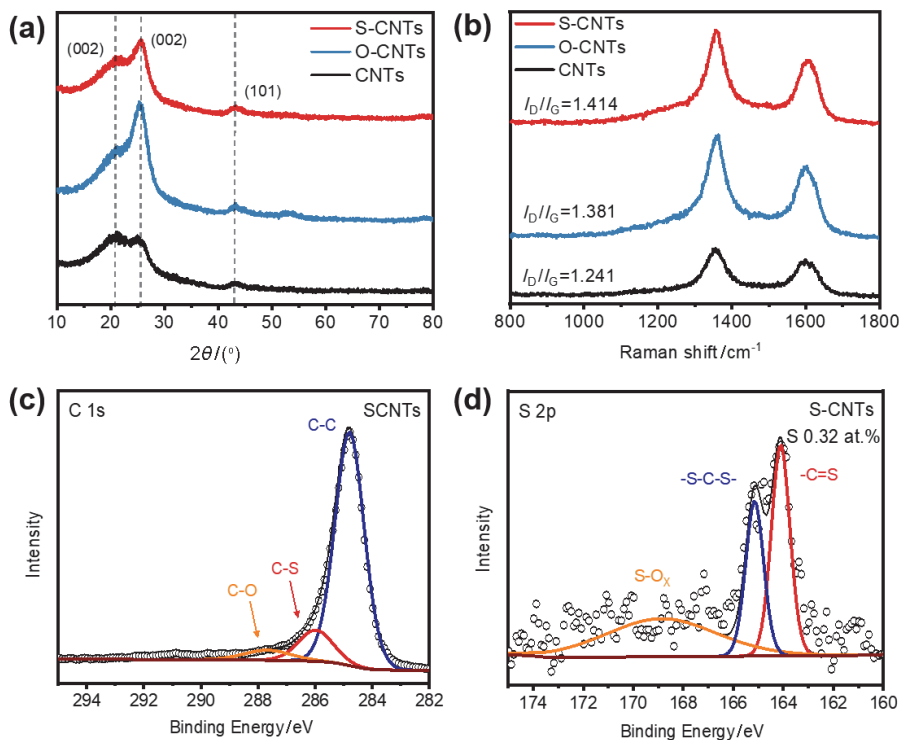


图2 S-CNTs, O-CNTs 和 CNTs 的 XRD (a), Raman (b)和 S-CNTs 的 C 1s (c)和 S 2p (d)的高分辨 XPS 谱图

Figure 2 XRD (a) and Raman (b) patterns of S-CNTs, O-CNTs and CNTs, and high-resolution XPS spectra of C 1s (c) and S 2p (d) of S-CNTs

注意的是, 在 $2\theta=26^\circ$ 处, (002)晶面的衍射峰在掺杂后有所增强, 表明掺入 S 后碳纳米管的结晶度发生了变化^[30]. 采用拉曼光谱分析掺杂 S 对材料缺陷程度的影响(图 2b). 在光谱中, 1310 和 1560 cm^{-1} 处的峰分别归属于 D 波段(由边缘、空位、官能团和掺杂杂原子引起的缺陷)和 G 波段(与石墨 sp^2 杂化碳网络的 E_{2g} 振动模式相关)^[31], S-CNTs 催化剂的 I_D/I_G 值为 1.414, 明显大于 O-CNTs 催化剂(1.381)和 CNTs 催化剂(1.241), 表明 S 掺杂引入了缺陷, 有利于增强活性位点对 O_2 的吸附.

通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析 S-CNTs 催化剂表面掺杂元素的化学成分和价态. 如图 2c 和 2d 所示, S-CNTs 的 C 1s XPS 光谱可拟合为三个峰, 分别对应 C—C (284.8 eV)、C—S (285.9 eV)和 C—O (287.7 eV). 对于高分辨 S 2p 光谱, 在 164.1 eV、165.1 eV 和 168.9 eV 处的峰分别对应于 C=S、C—S 和 S— O_x , 说明 S 已成功掺杂到 CNTs 中^[32]. 对比 S-CNTs、O-CNTs 和 CNTs 催化剂的化学成分发现, O-CNTs 催化剂的氧含量最高(38.3 at.%), 而掺杂后的 S-CNTs 催化剂以及 CNTs 催化剂中的氧元素含量均处于极低水平(0.23 at.%), 这主要源于测试过程中环境水分子及氧气在材料表面的物理吸附, 基本可以排除这两种催化剂中氧元素对 2e^- -ORR 催化性能的影响(见支持信息图 S2).

2.2 电化学性能分析

为研究 S-CNTs 催化剂对电还原 O_2 产 H_2O_2 的催化

性能, 首先使用旋转环盘电极(RRDE)在 O_2 饱和的 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 或 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液中进行测试, 旋转速度固定在 1600 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 使得生成的 H_2O_2 有效扩散到 Pt 环, 同时最大限度地减少 H_2O_2 分解(见支持信息图 S3). 如图 3a 所示, 通过旋转环盘的线性伏安(LSV)曲线对比可以清楚地看到, 在碱性环境下 S-CNTs 催化剂的起始电位约为 0.78 V (vs. RHE), 接近理论反应电位 0.765 V (vs. RHE). 通过 LSV 曲线计算 H_2O_2 的选择性和转移电子数(n), 如图 3b 所示 S-CNTs 催化剂相比于 O-CNTs 和 CNTs 催化剂, 其在 0.2~0.6 V (vs. RHE)内选择性最高可达 93%, 更加趋向于 2e^- -反应. 在中性环境下, S-CNTs 催化剂具有类似的性能趋势(图 3d), 起始电位约为 0.64 V (vs. RHE), 如图 3e 所示 S-CNTs 催化剂在 0.2~0.5 V (vs. RHE)内选择性均超过 87%, 证明 S-CNTs 催化剂在较宽的 pH 范围内具有优异的两电子氧还原性能. 通过 Tafel 斜率、电化学活性表面积(ECSA)以及电化学阻抗(EIS)进一步证明了 S 掺杂使得催化剂在反应过程中具有更多的活性位点和更快的动力学(图 3c, 3f 以及支持信息图 S4~S6).

通过 RRDE 筛选测试表明, 与 O-CNTs 和 CNTs 催化剂相比, S-CNTs 催化剂是最佳的候选材料, 为了进一步验证其在实际运用中的性能, 我们使用了标准的三电极液流电解池来评估 S-CNTs 催化剂在碱性和中性条件下的 2e^- -ORR 性能(见支持信息图 S8).

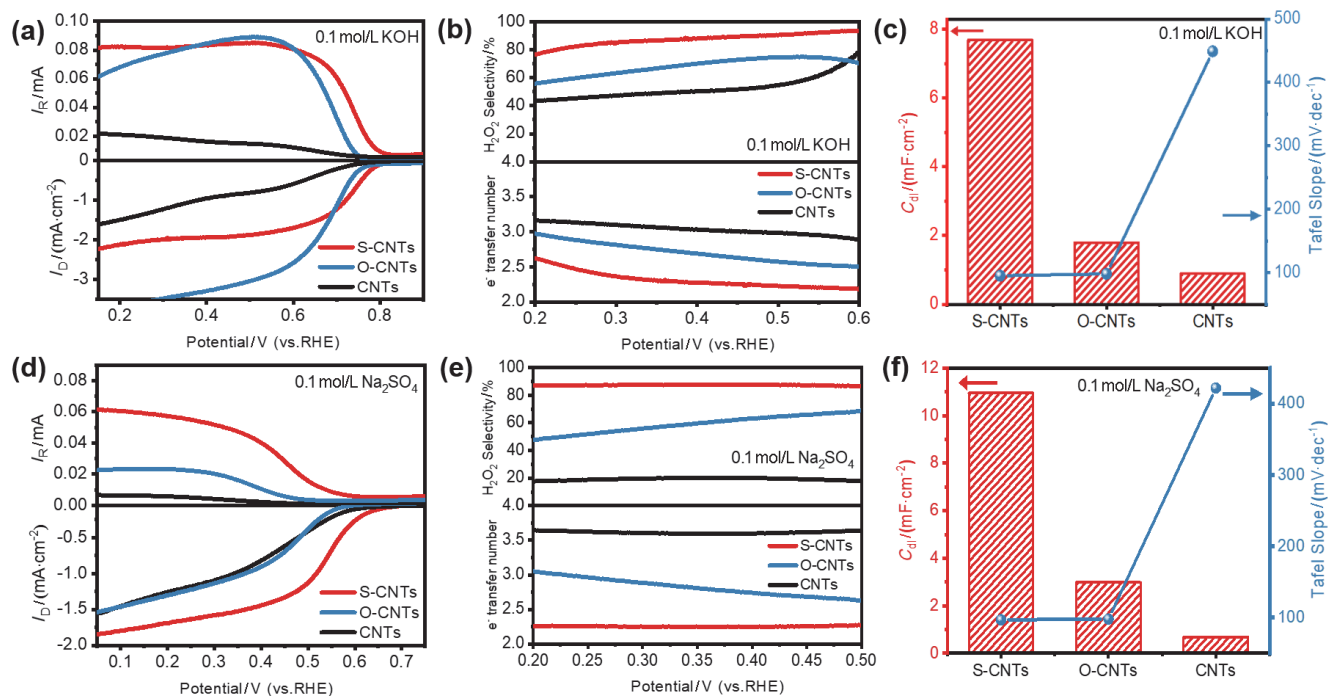


图3 S-CNTs 催化剂在 RRDE 测试的 LSV 曲线(0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液)(a), 电子转移数和选择性(b), CNTs、O-CNTs 和 S-CNTs 催化剂的 Tafel Slope 和 C_{dl} 对比(c); S-CNTs 催化剂在 RRDE 测试的 LSV 曲线(0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 溶液)(d), 电子转移数和选择性(e), CNTs、O-CNTs 和 S-CNTs 催化剂的 Tafel Slope 和 C_{dl} 对比(f)

Figure 3 LSV curves of S-CNTs catalysts tested at RRDE (0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH) (a), electron transfer number and selectivity (b), Tafel Slope and C_{dl} comparisons of CNTs, O-CNTs and S-CNTs catalysts (c); LSV curves of S-CNTs catalysts tested at RRDE (0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4) (d), electron transfer number and selectivity (e), Tafel Slope and C_{dl} comparisons of CNTs, O-CNTs and S-CNTs catalysts (f)

通过气体扩散电极(GDE)规避 O_2 在液体电解质中的低溶解度问题,提高了 H_2O_2 的产率. 设置电解液流速固定为 $54\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$, O_2 供给流速设定为 20 标准立方厘米/分钟 (sccm). 以汞/氧化汞 (Hg/HgO) 和银/氯化银 ($Ag/AgCl$) 用作参比电极, 钌铱钛 ($RuIr@Ti$) 用作阳极室中析氧反应(OER)的对电极. 催化剂以固定的质量 ($0.5\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) 滴涂在 GDE 上. 产物 H_2O_2 浓度通过紫外光谱法(UV-vis)测定, 相应的法拉第效率则根据生成的 H_2O_2 浓度和施加的电流计算得出(见支持信息方法). 与 RRDE 的测试结果相比, 电解池得出的 LSV 曲线显示出更高的电流密度(图 4a 和 4c). 在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中, 在 0.63 V (vs. RHE) 的电压时可达到 $300\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 这表明 S-CNTs 催化剂具有较大的活性区间, 有利于 $2e^-$ -ORR. 同时, 在 0.57 V (vs. RHE) 时保持相当高的 H_2O_2 产率(约 $6.16\text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 15 min 内累计浓度为 $30.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). 与其他两种样品相比, S-CNTs 催化剂的活性最强, 这表明 S 掺杂碳材料表面能够有效提高 $2e^-$ -ORR 活性. 图 4a 和 4b 表明, 虽然 O-CNTs 催化剂也显示出相接近的起始电位和法拉第效率(超过 90%), 但在提供 $300\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流时, S-CNTs 催化剂的过电位比 O-CNTs 催化剂低 300 mV 以上, 同时还能保持相当高的 H_2O_2 的法拉第效率(约 90%). 值得注意的是, 将电解质切换到中性条件($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4)时也观察到类似的

趋势. 与 O-CNTs 催化剂相比, S-CNTs 催化剂在 $150\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下表现出大幅度降低的过电位(图 4c), 同时保持了较高的法拉第效率(超过 80%), H_2O_2 产率高达 $5.82\text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ (图 4d).

为了进一步探究 S 掺杂对于 $2e^-$ -ORR 活性的影响, 采用相同的方法制备出不同 S 掺杂量的 S-CNTs 催化剂, 实验结果表明随着 S 掺杂量的增加(S 含量: 0.32 at.%, 1 at.% 和 2 at.%), 氧还原反应动力学减慢, 其中 S-CNTs 催化剂(1 at.%)在 $300\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 过电位高于 S-CNTs 催化剂(0.32 at.%), 法拉第效率降低, 证明 S 掺杂量为 0.32 at.% 的催化剂对于 $2e^-$ -ORR 具有更高的活性(见支持信息图 S9).

为了验证 S-CNTs 在实际工况下的性能, 我们构建了两电极测试体系, 在碱性环境中, 1.8 V 的电压下, 电解池的电流密度能够达到 $186\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, H_2O_2 的生成速率为 $3.73\text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 法拉第效率可达 84%(见支持信息图 S10). 同时, 在中性环境也表现出优异的性能($2.61\text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, $FE\approx 84\%$), 证明 S-CNTs 催化剂对工业绿色合成 H_2O_2 和可持续能源转化具有重要意义.

上述材料表征和电化学性能测试结果表明, 在碳基材料中引入与碳原子半径差距较大的 S 原子, 能够利用晶格应变和应力以及 S 掺杂剂的径向梯度分布增大碳层间距, 增加缺陷位, 并且调节碳纳米管的电子结构. 同

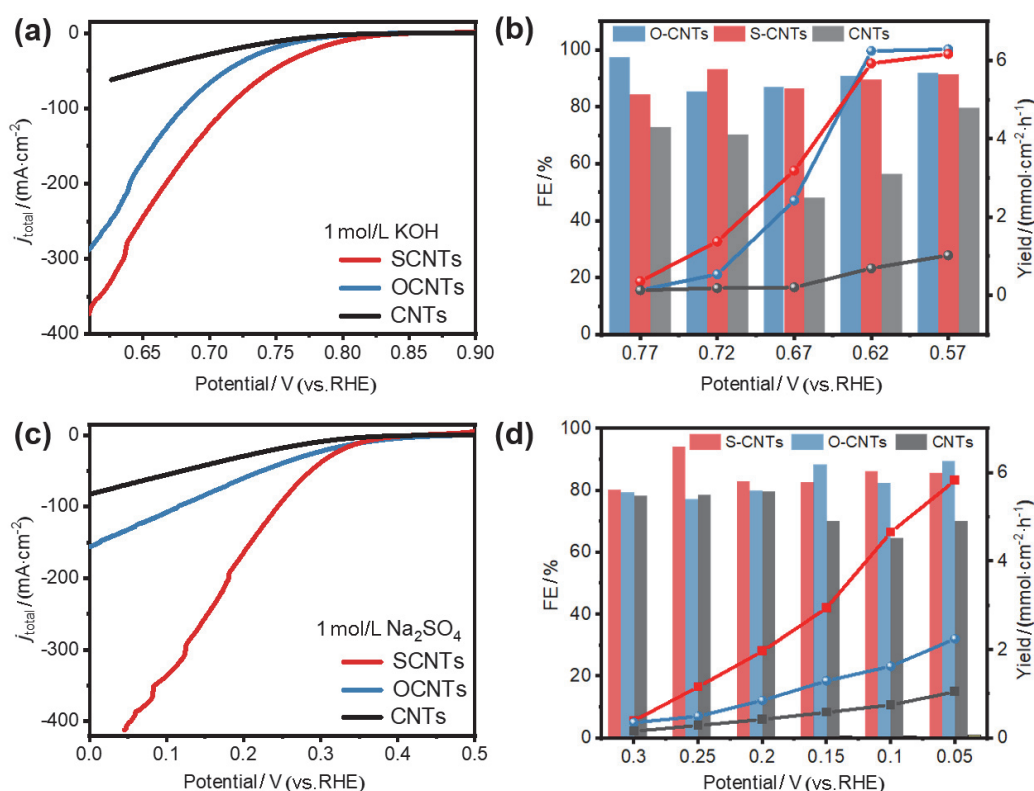


图 4 S-CNTs 催化剂在碱性($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH)三电极流动池测试的 LSV 曲线(a), 法拉第效率和产率(b); S-CNTs 催化剂在中性($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4)三电极流动池测试的 LSV 曲线(c), 法拉第效率和产率(d)

Figure 4 LSV curves (in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution) (a), Faradaic efficiency and yield (b) for S-CNTs catalysts tested in alkaline three-electrode flow cell; LSV curves (in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2SO_4) (c), Faradaic efficiency and yield (d) for S-CNTs catalysts tested in neutral three-electrode flow cell

时, S 的电负性与 C 相似, 这表明 C—S 键基本上没有极化, 由于极化程度低, C—S 键更接近纯共价键, 而非离子键或强极性共价键, 表明其电子结构调控主要依赖于硫原子自身的孤对电子和掺杂诱导的缺陷效应^[33-34], 为其在电催化反应中提供更多理想的活性位点. 此外, S 掺杂引入的缺陷位点和含硫官能团(如 C—S—C、C—SO_x)能够吸附并活化 H₂O 分子, 促进其解离生成 OH⁻ 和 H⁺. 同时, S 掺杂增加的电子密度能够降低水解离的能垒, 从而提高水解离速率^[35-36], 加速质子耦合电子的过程, 有利于提高 2e⁻-ORR 的催化性能.

3 结论

采用气相沉积法成功制备了 S 掺杂的 CNTs 催化剂. 以碳纳米管作为基底, 引入 S 元素有助于调节碳基底的电子结构, 增强水解离能力, 从而提高合成 H₂O₂ 的选择性和活性. 同时, 为 CNTs 引入了缺陷, 进而暴露了更多的表面活性位点. 制备的 S-CNTs 催化剂在碱性和中性环境下均能表现出优异的 2e⁻-ORR 性能, 在 0.20~0.50 V (vs. RHE) 宽电位范围内, H₂O₂ 选择性均超过 80%, 最高可达 93%. 为了探索 S-CNTs 催化剂的实际应用前景, 构建了碱性和中性的液流电解池器件. 结果表明, H₂O₂ 产率最高可达 6.16 mmol·cm⁻²·h⁻¹, 15 min 内累计浓度为 30.8 mmol·L⁻¹. 本研究通过构建非金属原子掺杂碳基材料体系, 为开发廉价高效的 2e⁻-ORR 电催化剂提供了新思路, 对绿色合成 H₂O₂ 和可持续能源转化具有重要意义.

References

- [1] Zhang, X.; Xia, Y.; Xia, C.; Wang, H. T. *Trends Chem.* **2020**, *2*, 942.
- [2] Ciriminna, R.; Albanese, L.; Meneguzzo, F.; Pagliaro, M. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3374.
- [3] Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6962.
- [4] Lee, B. H.; Shin, H.; Rasouli, A. S.; Choubisa, H.; Ou, P. F.; Dorkhan, R.; Grigioni, I.; Lee, G. H.; Shirzadi, E.; Miao, R. K.; Wicks, J.; Park, S.; Lee, H. S.; Zhang, J. Q.; Chen, Y. J.; Chen, Z.; Sinton, D.; Hyeon, T.; Sung, Y. E.; Sargent, E. H. *Nat. Catal.* **2023**, *6*, 234.
- [5] Yi, Y.; Wang, L.; Li, G.; Guo, H. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 1593.
- [6] Yang, S.; Verdaguier-Casadevall, A.; Arnarson, L.; Silvioni, L.; Čolić, V.; Frydendal, R.; Rossmeisl, J.; Chorkendorff, I.; Stephens, I. E. L. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4064.
- [7] Xu, J. W.; Zheng, X. L.; Feng, Z. P.; Lu, Z. Y.; Zhang, Z. W.; Huang, W.; Li, Y. B.; Vuckovic, D.; Li, Y. Q.; Dai, S.; Chen, G. X.; Wang, K. C.; Wang, H. S.; Chen, J. K.; Mitch, W.; Cui, Y. *Nat. Sustain.* **2021**, *4*, 233.
- [8] Qi, J.; Du, Y. D.; Yang, Q.; Jiang, N.; Li, J. C.; Ma, Y.; Ma, Y. J.; Zhao, X.; Qiu, J. S. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 6263.
- [9] Chen, X.; Yan, H. J.; Xia, D. G. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 189 (in chinese). (陈鑫, 鄢慧君, 夏定国, 化学学报, **2017**, *75*, 189.)
- [10] Liu, J. C.; Li, C. Y.; Liu, Y. Z.; Wang, Y. J.; Fang, Q. R. *Acta Chim. Sinica* **2023**, *81*, 884 (in chinese). (刘建川, 李翠艳, 刘耀祖, 王钰杰, 方千荣, 化学学报, **2023**, *81*, 884.)

- [11] Shui, Z. Y.; Yu, S. L.; Lu, W.; Xu, L. Y.; Liu, Q. Y.; Zhao, W.; Liu, Y. L. *Acta Chim. Sinica* **2024**, *82*, 1039 (in chinese). (税子怡, 于思乐, 陆伟, 许留云, 刘庆叶, 赵炜, 刘益伦, 化学学报, **2024**, *82*, 1039.)
- [12] Wang, Y.; Lei, X.; Zhang, B.; Bai, B.; Das, P.; Azam, T.; Xiao, J. P.; Wu, Z. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202316903.
- [13] Zheng, Z.; Ng, Y. H.; Wang, D. W.; Amal, R. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 9949.
- [14] Jirkovský, J. S.; Panas, I.; Ahlberg, E.; Halasa, M.; Romani, S.; Schiffrin, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19432.
- [15] Kang, B.; Xu, B.; Chen, Z.; Li, F.; Wang, Y. *Appl. Catal. B: Environ.* **2025**, *360*, 124528.
- [16] Dan, M.; Zhong, R.; Hu, S.; Wu, H.; Zhou, Y.; Liu, Z. Q. *Chem Catal.* **2022**, *2*, 1919.
- [17] Tang, H. T.; Tang, Z. J.; Li, R. L.; Tian, L.; Wang, R.; Pu, S.; Liu, Z. Q. *Appl. Catal. B: Environ.* **2024**, *358*, 124436.
- [18] Wu, K. H.; Wang, D.; Lu, X. Y.; Zhang, X. F.; Xie, Z. L.; Liu, Y. F.; Su, B. J.; Chen, J. M.; Su, D. S.; Qi, W.; Guo, S. J. *Chem* **2020**, *6*, 1443.
- [19] Lu, X. Y.; Wang, D.; Wu, K. H.; Guo, X. L.; Qi, W. J. *Colloid Interf. Sci.* **2020**, *573*, 376.
- [20] Chen, Y. H.; Zhen, C.; Chen, Y. B.; Zhao, H.; Wang, Y. D.; Yue, Z. Y.; Wang, Q. S.; Li, J.; Gu, M. D.; Cheng, Q. Q.; Yang, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202407163.
- [21] Lu, Z. Y.; Chen, G. X.; Siahrostami, S.; Chen, Z. H.; Liu, K.; Xie, J.; Liao, L.; Wu, T.; Lin, D. C.; Liu, Y. Y.; Jaramillo, T. F.; Norskov, J. K.; Cui, Y. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 156.
- [22] Chen, G. B.; Wang, T.; Liu, P.; Liao, Z. Q.; Zhong, H. X.; Wang, G.; Zhang, P. P.; Yu, M. H.; Zschech, E.; Chen, M. W.; Zhang, J.; Feng, X. L. *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 2849.
- [23] Zhang, J. Y.; Zhang, G.; Jin, S. Y.; Zhou, Y. J.; Ji, Q. H.; Lan, H. C.; Liu, H. J.; Qu, J. H. *Carbon* **2020**, *163*, 154.
- [24] Perazzolo, V.; Durante, C.; Pilot, R.; Paduano, A.; Zheng, J.; Rizzi, G. A.; Martucci, A.; Granozzi, G.; Gennaro, A. *Carbon* **2015**, *95*, 949.
- [25] Wang, D.; Feng, B.; Zhang, X. X.; Liu, Y. N.; Pei, Y.; Qiao, M. H.; Zong, B. N. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 772 (in chinese). (王丹, 封波, 张晓昕, 刘亚楠, 裴燕, 乔明华, 宗保宁, 化学学报, **2022**, *80*, 772.)
- [26] Chen, S. C.; Chen, Z. H.; Siahrostami, S.; Kim, T. R.; Nordlund, D.; Sokaras, D.; Nowak, S.; To, J. W. F.; Higgins, D.; Sinclair, R.; Norskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Bao, Z. A. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 311.
- [27] Zhang, K.; Tian, L.; Yang, J.; Wu, F.; Wang, L.; Tang, H.; Liu, Z. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202317816.
- [28] Chen, Y.; Jiang, X.; Xu, J.; Lin, D.; Xu, X. *Environ. Funct. Mater.* **2023**, *2*, 275.
- [29] Li, Y.; Liu, Y.; Peng, X.; Zhao, Z.; Li, Z.; Yang, B.; Zhang, Q.; Lei, L.; Dai, L.; Hou, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202413159.
- [30] Liu, X.; Kumar, P. V.; Chen, Q.; Zhao, L.; Ye, F.; Ma, X.; Liu, D.; Chen, X.; Dai, L.; Hu, C. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *316*, 121618.
- [31] Ferrari, A. C.; Rodil, S. E.; Robertson, J. *Diam. Relat. Mater.* **2003**, *12*, 905.
- [32] Xia, Y.; Zhao, X. H.; Xia, C.; Wu, Z. Y.; Zhu, P.; Kim, J. Y. T.; Bai, X. W.; Gao, G. H.; Hu, Y. F.; Zhong, J.; Liu, Y. Y.; Wang, H. T. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 4225.
- [33] Jin, Y.; Li, F.; Li, T.; Xing, X.; Fan, W.; Zhang, L.; Hu, C. *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *302*, 120824.
- [34] Ren, L.; Liu, J.; Zhao, Y.; Wang, Y.; Lu, X.; Zhou, M.; Zhang, G.; Liu, W.; Xu, H.; Sun, X. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2210509.
- [35] Mun, Y.; Lee, S.; Kim, K.; Kim, S.; Lee, S.; Han, J. W.; Lee, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6254.
- [36] Chen, H.; Chen, R.; Yang, S.; Ding, D.; Li, X.; Long, X.; Zhao, T.; Du, Y.; Liu, M.; Tan, J.; Chen, Y. *Chem. Eng. J.* **2022**, *446*, 137257.

(Cheng, B.)