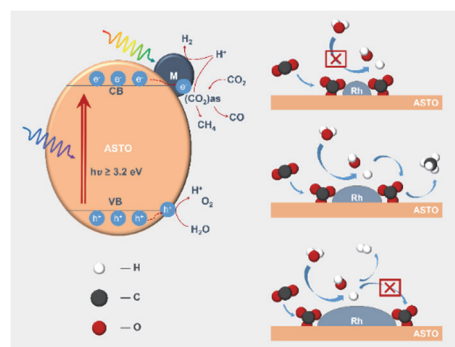


Decoding the interfacial competition between hydrogen evolution and CO₂ reduction *via* edge-active-site modulation in photothermal catalysis

Jianan Hong, Chenyu Xu^{*}, Yan Liu, Changqi Li, Menglin Wang, Yanwei Zhang^{*}

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China.

Abstract: Solar-driven photothermal catalytic CO₂ conversion with H₂O is a promising approach to produce sustainable fuels and chemicals. However, the competition between hydrogen evolution reaction (HER) and CO₂ reduction reaction (CO₂RR) results in unsatisfactory product selectivity. Noble metal nanoparticles (NMNPs) are widely used cocatalysts to introduce active sites on semiconductors, with unique active sites at the metal-semiconductor interfacial edges playing a critical role in the competitive mechanisms. Herein, we prepared a series of NMNPs loaded on Al-doped SrTiO₃ with abundant interfacial edge sites for continuous photothermal catalytic CO₂ and H₂O conversion. Different NMNPs demonstrated distinct CO₂-induced effects on hydrogen evolution. The key intermediate interactions were investigated by *in situ* diffuse reflectance infrared Fourier-transform spectroscopy (DRIFTS) and density functional theory (DFT) calculations. The results revealed that bidentate carbonate (b-CO₃²⁻) tended to occupy the edge sites at the metal-semiconductor interfaces, competitively consuming the active sites for *H adsorption and altering the energy barrier of hydrogen evolution. The predominant site-blocking effect of b-CO₃²⁻ on Rh-loaded catalysts was verified through establishing a simplified geometric model to quantify the correlation of particle sizes, active site proportions and CO₂-induced hydrogen production variations. Controlling Rh nanoparticle size can tune the proportion of edge sites, which involves a trade-off between *H coverage and CO₂ activation and promotes the CO₂RR process toward methane production. This work initially unravels the interfacial competitive mechanism between HER and CO₂RR *via* edge-active-site modulation, hoping to provide valuable insights for the rational catalyst design and offer potential strategies to enhance CO₂ conversion efficiency.



Key Words: Photothermal catalysis; Hydrogen evolution; CO₂ reduction; Active site; Interfacial competition

Received: March 22, 2025; Revised: April 19, 2025; Accepted: April 28, 2025.

^{*}Corresponding authors. Emails: mrxcy@zju.edu.cn (C.X.); zhangyw@zju.edu.cn (Y.Z.)

This work was financially supported by the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LDT23E06014E06), the National Natural Science Foundation of China (52341602), the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (LQ24E060001), the National Key Research and Development Project (2023YFC3710800), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022ZFJH04).

浙江省自然科学基金(LDT23E06014E06), 国家自然科学基金(52341602), 浙江省自然科学基金(LQ24E060001), 国家重点研发计划(2023YFC3710800)及中央高校基本科研业务费专项资金(2022ZFJH04)资助

通过边缘活性位点调控解析光热催化中析氢与二氧化碳还原的界面竞争

洪佳楠, 许辰宇*, 刘烟, 黎昌棋, 王梦琳, 张彦威*

浙江大学清洁能源利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要: 太阳能驱动的光热催化CO₂与H₂O转化是生产可持续燃料和化学品的重要途径。然而, 析氢反应(HER)与CO₂还原反应(CO₂RR)之间的竞争导致产物选择性不理想。贵金属纳米颗粒作为常用助催化剂, 可在半导体上形成活性位点, 其中金属-半导体界面边缘的特殊活性位点在竞争机制中起关键作用。本研究制备了具有丰富界面边缘位点的Al掺杂SrTiO₃负载贵金属催化剂, 用于连续光热催化CO₂和H₂O转化。不同贵金属纳米颗粒上CO₂对析氢性能的影响表现出显著差异。通过原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)和密度泛函理论(DFT)计算研究了关键中间基团的相互作用, 发现双齿碳酸盐(b-CO₃²⁻)倾向于占据金属-半导体界面边缘位点, 竞争性消耗*H吸附位点并改变析氢能垒。通过建立简化几何模型量化颗粒尺寸、活性位点比例与CO₂引起的产氢变化之间的关系, 验证了b-CO₃²⁻的位点阻塞效应在Rh负载催化剂上占主导地位。通过调控Rh纳米颗粒尺寸可优化边缘位点比例, 从而实现*H覆盖度与CO₂活化之间的平衡, 促进CO₂RR生成甲烷。本研究通过边缘活性位点调控初步揭示了HER与CO₂RR的界面竞争机制, 为催化剂的合理设计提供新见解, 并为提升CO₂转化效率提供潜在策略。

关键词: 光热催化; 析氢; 二氧化碳还原; 活性位点; 界面竞争

中图分类号: O643

1 引言

利用太阳能将CO₂和H₂O转化为H₂、CO、碳氢化合物等高附加值产品, 是解决能源短缺、气候变化和环境污染等问题的有效途径[1–3]。在各种策略中, 太阳能驱动的光热催化展现出独特优势, 能在相对温和的操作条件下实现高效反应[4–7]。然而, 由于CO₂和H₂O分子的化学惰性、热力学不利的吸能过程以及复杂的质子耦合多电子转移, 无牺牲剂条件下CO₂和H₂O的高效转化仍面临重大挑战。尽管Al掺杂SrTiO₃在光催化和光热催化水分解体系中均表现出优异的催化活性, 但其在CO₂和H₂O转化中的表现尚未达到预期[8–12]。CO₂转化催化活性和选择性不理想的主要原因在于, 质子耦合多电子还原过程中析氢反应(HER)与CO₂还原反应(CO₂RR)存在竞争——作为质子的供体的H₂O分子既可参与CO₂还原, 也能通过自分解产生H₂ [13–15]。

HER与CO₂RR的竞争关系贯穿于CO₂-H₂O共转化过程中的各个阶段, 包括反应物扩散与吸附、表面化学反应及产物脱附等。在反应物扩散阶段, 竞争主要源于常温常压下气态CO₂、液态H₂O与固体催化剂间的相态差异, 这显著限制了反应物与活性位点的充分接触。光热催化通过升高温度提高水蒸气分压, 形成气相反应或气-液界面准气固反应环境, 从而缓解传质阻力[16–20]。在反应物

吸附方面, H₂O因其强极性更易吸附, 而CO₂吸附可通过引入碱性位点、贵金属助催化剂或空位缺陷等策略得到增强[15,21,22]。通过合理设计吸附位点, 可有效改善CO₂与H₂O的共吸附[17,23–25]。然而在表面化学反应阶段, 竞争关系因中间物种的多样性更为复杂。Dreyer等[26]发现Ru表面*CO与*H的覆盖比例会影响CH₄选择性, Zhang等[27]则指出共吸附CO会削弱催化剂表面H的结合强度。鉴于表面活性位点数量有限且中间物种多样, 不同中间基团的活性位点可能重叠, 而且相邻位点吸附物种的协同或拮抗作用将显著影响反应路径。

贵金属纳米颗粒(NMNPs)作为助催化剂被广泛应用, 可为水分解和CO₂还原提供活性位点[22,28–30]。大多数贵金属具有适中的H结合能, 这既能促进H₂O解离为形成碳氢化合物提供所需的质子, 也会导致CO₂-H₂O共转化过程中发生严重的HER竞争[28,31]。为抑制竞争性HER, 研究者探索了多种贵金属修饰策略, 包括表面氢化、金属合金化和核壳结构设计[32–34]。然而, 竞争机制与活性位点构型及分布高度相关, 相关机理仍不甚明晰。通常而言, 配位数较低的表面原子(尤其是催化剂边缘原子和角原子)具有更高催化活性, 是公认的主要活性位点[35]。鉴于边缘位点相对更为丰富, 大量研究致力于理解和调控其催化特

性[36–38]。NMNPs在晶面交界处天然存在边缘位点, 这些位点通常表现出卓越的催化性能。Huang等[39]发现Pt(100)与Pt(111)晶面间的边缘位点对HER的活化能垒低于平面位点。金纳米颗粒边缘位点则被证实能稳定还原中间基团并促进CO生成[40]。此外, 边缘位点也可在多组分界面处形成。NMNPs与半导体间存在强金属-载体相互作用, 在界面处呈现出独特的几何与电子结构, 有可能沿界面边缘形成多功能活性位点[41]。例如, Pd-TiO₂界面的形成能增强CO₂吸附、初始活化和后续加氢过程[42]; 而Pt/SrTiO₃界面被证实是水氧化活性位点[43]。从原子层面理解HER与CO₂RR的竞争机制, 对于合理设计活性位点以提高CO₂RR选择性至关重要, 这需要深入研究特定活性位点上关键中间基团的演变与相互作用。

本研究制备了一系列富含界面边缘位点的贵金属负载Al掺杂SrTiO₃催化剂(M/ASTO, M = Ru、Rh、Pd、Ag、Pt和Au), 用于连续光热催化CO₂与H₂O转化。探究了不同贵金属-半导体界面上CO₂对析氢性能的影响。结合原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)与密度泛函理论(DFT)计算, 研究了CO₂和H₂O衍生关键中间基团的相互作用, 揭示了金属-半导体界面活性位点竞争机制。通过建立简化几何模型量化颗粒尺寸、活性位点比例与CO₂引起的产氢变化之间的关系, 验证了双齿碳酸盐物种在Rh负载催化剂界面边缘位点的阻塞效应。通过边缘活性位点调控, 系统研究了金属-半导体界面HER与CO₂RR之间的竞争机制, 并促进了CO₂RR生成甲烷的过程。该研究为催化剂合理设计提供了新见解, 同时为提升CO₂转化效率提供了潜在策略。

2 实验方法

2.1 材料制备

2.1.1 Al掺杂SrTiO₃ (ASTO)的合成

采用熔盐介导法合成了Al掺杂SrTiO₃(ASTO), 该方法是在Domen课题组报道的工艺基础上改进而成[9]。将SrTiO₃ (3Achem, 5 μm, 99.5%)、γ-Al₂O₃ (Macklin, 20 nm, 99.99%)与SrCl₂ (Aladdin, 99.5%)按1:0.02:10的摩尔比置于玛瑙研钵中研磨混合。混合物在氧化铝坩埚中经1473 K热处理12 h后自然冷却至室温。随后通过多次去离子水洗涤和离心分离, 直至上清液呈中性, 沉淀物经353 K干燥后研磨过400目筛, 得到ASTO。

2.1.2 贵金属负载

通过光沉积法在ASTO上负载不同金属助催化剂。使用前新鲜配制RuCl₃ (Macklin, Ru含量45%–55%)、RhCl₃ (Macklin, 99%)、PdCl₃ (Macklin, Pd含量59%–60%)、AgNO₃ (Aladdin, 标准溶液0.085 mol·L⁻¹)、H₂PtCl₆·6H₂O (Macklin, Pt含量 ≥ 37.5%)和HAuCl₄·3H₂O (Macklin, 99%)的水溶液。将0.3 g ASTO分散于120 mL去离子水中, 磁力搅拌转速为1000 r·min⁻¹。按0.1 wt.%的金属沉积量分别向搅拌中的ASTO悬浮液加入金属前驱体溶液。含不同金属前驱体的混合液用氙灯(300 W, PL-X300D, 北京普林赛斯科技有限公司)照射1 h。光沉积后, 混合液经离心、洗涤并于353 K干燥, 所得催化剂粉末记为M/ASTO (M = Ru、Rh、Pd、Ag、Pt或Au)。为在ASTO上沉积不同尺寸的Rh颗粒, 光沉积过程中加入不同量的Rh前驱体溶液(0.05 wt.%、0.1 wt.%、0.2 wt.%、0.5 wt.%、1.0 wt.%、2.0 wt.%和5.0 wt.%), 所得催化剂标记为x-Rh/ASTO (x%为所沉积Rh的质量分数)。此外, 通过改变制备方法调控相同负载量下的Rh粒径: 采用120 mL 10 mol·L⁻¹甲醇溶液替代去离子水进行Rh光沉积以增强Rh颗粒分散性, 标记为Rh/ASTO-MeOH; 将Rh/ASTO在723 K H₂氛围中还原2 h使Rh颗粒团聚, 标记为Rh/ASTO-H。

2.2 材料表征

采用X射线衍射(XRD, Ultima IV, 日本理学公司)表征了不同金属负载的SrTiO₃基催化剂的晶体结构。通过场发射扫描电子显微镜(SEM, MIRA LMS, 捷克泰思肯公司)观察其微观形貌。利用高分辨透射电子显微镜(TEM, FEI Talos F200S, 美国赛默飞世尔科技公司)结合能谱仪(EDS)分析其微观结构及元素分布。采用X射线光电子能谱(XPS, K-Alpha, 美国赛默飞世尔科技公司)研究表面元素价态。通过紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS, UV-2600i, 日本岛津公司)考察催化剂的光吸收特性。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent 5110, 美国)定量分析催化剂中贵金属元素的具体含量。

2.3 连续光热催化活性测试

连续光热催化实验在石英反应器中进行, 采用300 W氙灯(光强3.5 W·cm⁻²)从上方照射。气体产物通过配备热导检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID)的在线气相色谱系统(GC, Agilent 8890, 美国)进行分析。

在典型的光热催化CO₂和H₂O转化实验中, 将催化剂(10 mg)涂覆于石英纤维滤膜上, 并置于反应器内的石英支架上。向反应器内注入超纯水(50

mL), 在毛细作用下石英纤维滤膜表面被润湿。采用CO₂ (99.999%)作为吹扫气体和反应气体, 以20 sccm的流速通入反应器20 min以清除残留空气。随后将流速调整为4 sccm并开启氙灯。每隔一定时间间隔将气体产物通入气相色谱仪进行检测分析。对于全解水实验, 使用Ar (99.999%)替代CO₂作为吹扫气体, 其余实验步骤与CO₂和H₂O转化实验完全相同。

2.4 原位漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)

原位DRIFTS实验在配备原位反应池的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50, 美国赛默飞世尔科技公司)上进行。将定量催化剂置于反应池中, 每次测试前用Ar (99.999%)以50 sccm流速在523 K下吹扫30 min以清洁催化剂表面, 随后将反应池冷却至反应温度。开启氙灯(波长 < 800 nm, 以减小对红外信号的干扰)后采集背景谱。随后切换气流, 使Ar以10 sccm流速通过鼓泡器将水蒸气引入反应池, 并按预设时间间隔采集光谱。待光谱稳定后, 向湿Ar气流中引入2 sccm CO₂ (99.999%), 并继续采集光谱。

2.5 计算方法

采用CP2K/QUICKSTEP软件包进行第一性原理计算[44]。通过采用Becke-Jonson阻尼的DFT-D3方法进行长程色散经验校正[45]。采用模守恒GTH赝势描述核心电子[46]。通过高斯-平面波基组模拟体系的电子结构与行为, 采用双 ζ 价极化(DZVP)基组的高斯函数进行结构优化[47]。为降低BSSE误差影响, 采用三 ζ 价双极化(TZV2P)基组计算单点能。计算过程中所有原子位置完全弛豫直至受力小于 9×10^{-4} Ry·bohr⁻¹, 自洽场迭代收敛阈值设为 2×10^{-6} Ry, 平面波辅助基组的截断能为500 Ry。SrTiO₃(100)表面模型采用七原子层超胞结构, 底部三层原子固定以模拟体相, 顶部四层允许弛豫。沿表面法线方向添加20 Å真空层以消除周期性结构相互作用。采用Al原子及金属团簇(Pt₅、Ru₅、Rh₅、Pd₅)修饰SrTiO₃(100)表面, 通过吸附能表征小分子在M/ASTO(100)表面的吸附特性, 计算公式如下: $E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{mol}}$ 。其中 E_{ads} 、 E_{total} 、 E_{slab} 和 E_{mol} 分别表示吸附能、吸附体系电子能量、催化剂表面电子能量和吸附分子电子能量, 数值越负表明分子-表面相互作用越强。

3 结果与讨论

3.1 贵金属负载Al掺杂SrTiO₃催化剂的表征

为探究特定活性位点上HER与CO₂RR的竞争机制, 我们通过光沉积法将不同NMNPs负载于Al

掺杂SrTiO₃ (M/ASTO, M = Ru、Rh、Pd、Ag、Pt和Au)表面, 构建了一系列贵金属-半导体界面。采用XRD表征M/ASTOs的晶体结构。如图1所示, 所有催化剂均显示出与钛酸锶钙钛矿结构对应的特征衍射峰。金属负载后衍射峰没有发生明显偏移, 表明ASTO的主体结构未受NMNPs沉积影响。未检测到掺杂Al或负载金属相关的衍射峰, 这可能是由于其含量较低或负载金属呈非晶态。通过SEM和TEM观察M/ASTOs的形貌特征。如图S1 (Supporting Information)所示, 由于原始ASTO表面小颗粒的干扰, SEM图像中难以辨识负载的NMNPs。TEM图像(图2)进一步揭示了NMNPs的微观结构: Ru、Rh、Pd和Pt呈现粒径相对均匀(< 10 nm)且分散良好的纳米颗粒, 而在Ag/ASTO和Au/ASTO上则观察到明显团聚, 形成了直径超过30 nm的颗粒。图S2显示, TEM图像中可识别所负载贵金属对应的晶格条纹, EDS元素面分布也证实了NMNPs的存在。

采用XPS分析了M/ASTOs表面的元素组成与价态信息。如图S3所示, 所有样品的XPS结果均显示出Ti、Sr、O以及Al元素的衍射峰。光沉积后出现了负载金属对应的新峰, 证实了贵金属成功负载。此外, 通过ICP-OES测定了贵金属含量(表S1), 实测值略低于理论值, 但考虑到催化剂制备过程中的可能损耗及ICP前处理造成的实验误差, 不同贵金属负载量间的偏差在可接受范围内。贵金属XPS精细谱如图3所示: Ru/ASTO、Pd/ASTO和Pt/ASTO仅能识别到贵金属氧化态对应的峰; Rh和Ag主要以氧化态存在, 同时伴有少量金属态; 而Au保持纯金属态。这些价态变化可归因于

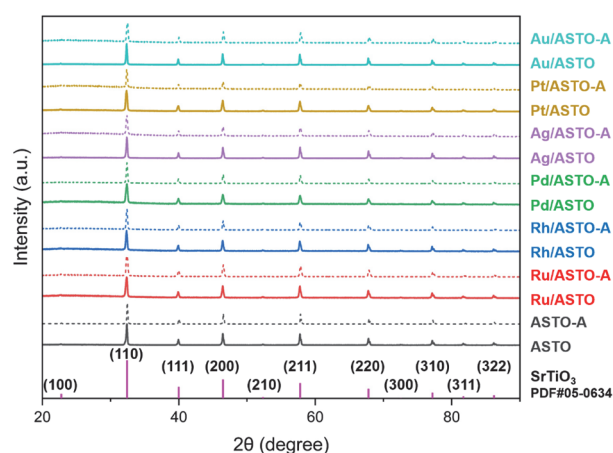


Fig. 1 XRD patterns of ASTO and M/ASTOs (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Pt or Au) before and after reaction.

The solid lines represent the fresh samples, and dashed lines represent the samples after reaction.

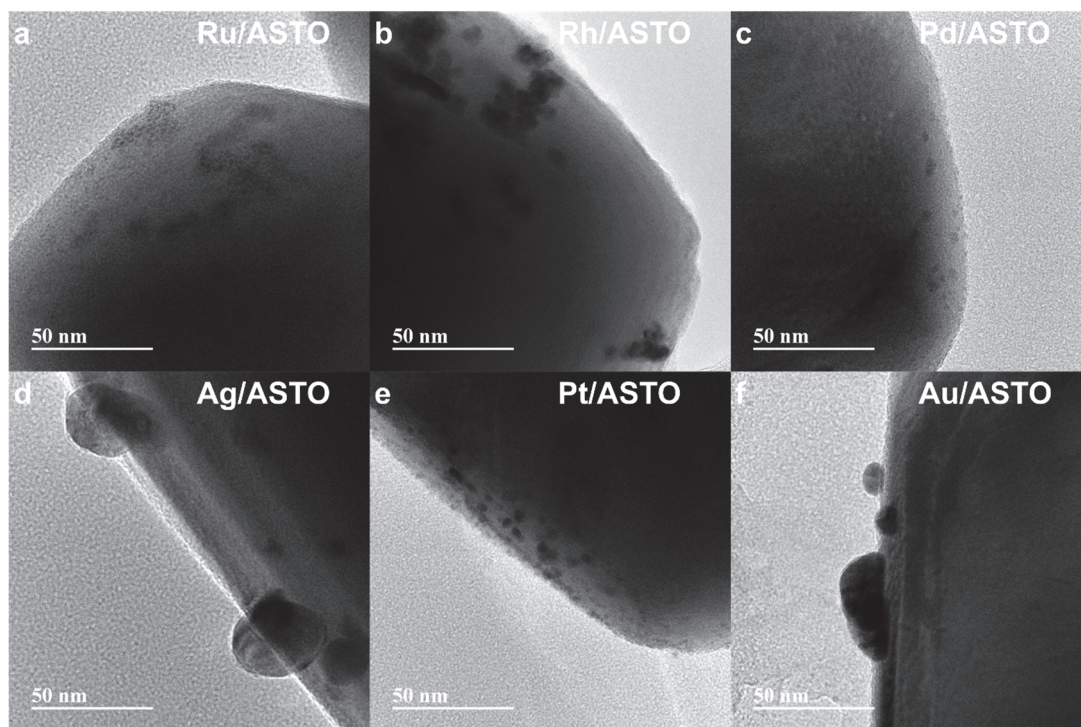


Fig. 2 TEM images of (a) Ru/ASTO, (b) Rh/ASTO, (c) Pd/ASTO, (d) Ag/ASTO, (e) Pt/ASTO, and (f) Au/ASTO.

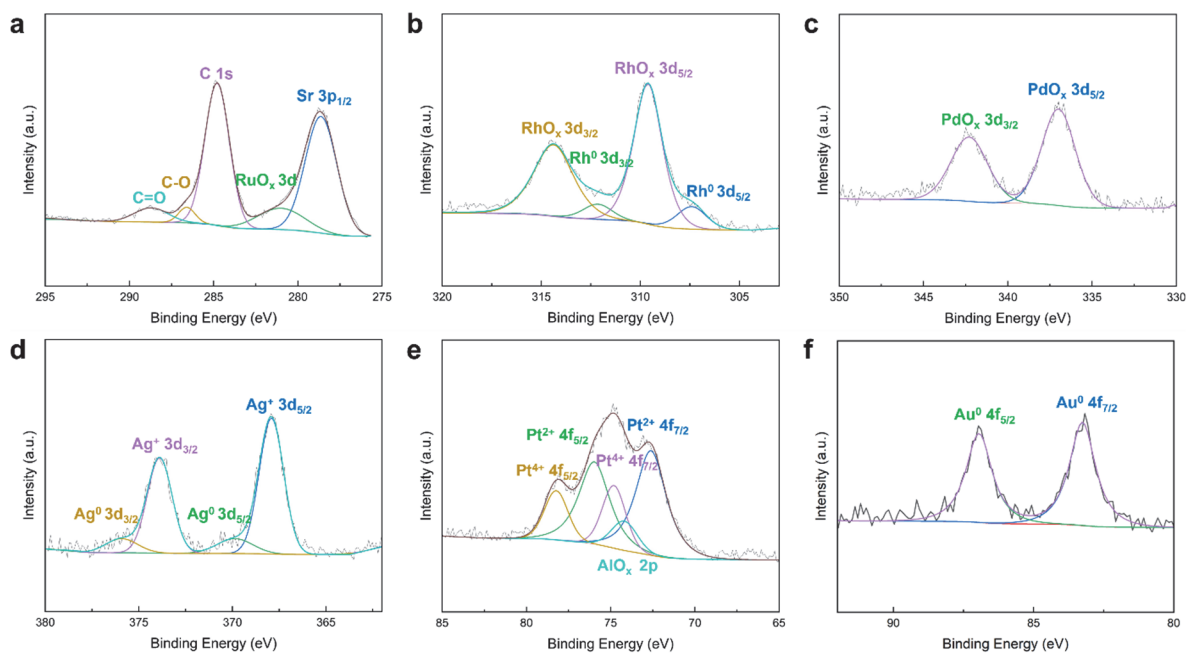


Fig. 3 XPS fine spectra of (a) Ru 3d of Ru/ASTO, (b) Rh 3d of Rh/ASTO, (c) Pd 3d of Pd/ASTO, (d) Ag 3d of Ag/ASTO, (e) Pt 4f of Pt/ASTO, and (f) Au 4f of Au/ASTO.

NMNPs的微小尺寸——随着粒径减小，表面原子及与半导体载体强耦合的原子比例增加，导致化学反应活性和电子转移增强。因此，在小尺寸纳米颗粒、纳米团簇，尤其是单原子催化剂中，价态变化十分常见[48,49]。TEM图像显示Ru、Rh、Pd和Pt的粒径小于其他贵金属，这与XPS证实的其氧化态占主导地位的结果相符。虽然Ag的粒径分布与

Au相似，但由于Ag较差的化学稳定性也形成较多的氧化态。此外，小尺寸NMNPs上金属-半导体界面边缘位点的相对丰度也随之增加，预计将在催化过程中发挥更关键作用。

通过紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)分析了这些催化剂的光吸收特性，如图S4所示。由于钛酸锶的本征吸收，所有样品在紫外区均表现出强

烈吸收,并在390 nm附近呈现陡峭的吸收边。根据Tauc方法和Kubelka-Munk函数[50],计算出ASTO的带隙约为3.20 eV。随着NMNP的沉积,在可见-红外光谱区可观察到光吸收的轻微增强。

3.2 光热催化中CO₂对析氢性能的影响

光热催化实验在300 W氙灯照射的石英流动反应器中进行。采用气-液界面反应体系(图S5),确保CO₂和H₂O能同时接触活性位点,同时通过局部热效应促进反应动力学。CO₂以恒定流速持续通入反应器进行连续反应,气态产物随CO₂气流进入检测器进行定性与定量分析。考虑到非均匀温度分布和测温误差可能影响光热催化性能评估,我们通过减少光束不均匀性和催化剂层厚度,同时避免测温探头被辐照直射,尽量减少催化剂温差[51,52]。催化剂表面温差始终控制在8 K以内(图S6a)。如图S6b所示,测量催化剂表面中心温度以便横向对比。贵金属负载后,催化剂表面温度升高10–16 K。各M/ASTO样品间表面温差不明显,表明光热催化性能差异主要源于所负载NMNPs的催化活性。

ASTO及M/ASTOs上H₂、CO和CH₄的生成速率如图4a–c所示。在120 min反应期间,产物生成速率与反应温度逐渐达到相对稳定状态。对比反应前后催化剂的XRD图谱(图1)未发现明显变化,证实了催化剂结构在反应条件下的稳定性。此外,通过多组对照实验明确了碳产物的碳源及其他反应必要条件(图S7)。不含CO₂或H₂O的对照实验表明碳源来自CO₂,且H₂O的存在促进了CO₂还原。当无催化剂或截断紫外光时,几乎检测不到产物,说明钛酸锶半导体在紫外辐照下产生的光生载流子是CO₂与H₂O转化的主要驱动力。光强梯度实验结果(图S8)显示,随着光强增加,H₂和CO产率显著提升,但甲烷在高光强下未得到进一步促进。气体产物总产率与光强呈现超线性关系,表明热效应与非热效应协同促进了CO₂和H₂O的转化[53]。高光强下CH₄生成速率增长停滞现象可能源于*CO和*H在升温条件下的提前脱附。如图4a所示,沉积的NMNPs不同程度促进了H₂的生成。但令人失望的是,所有催化剂上CO和CH₄的生成速率均低于1 μmol·g⁻¹·h⁻¹,较析氢速率低2–4个数量级。

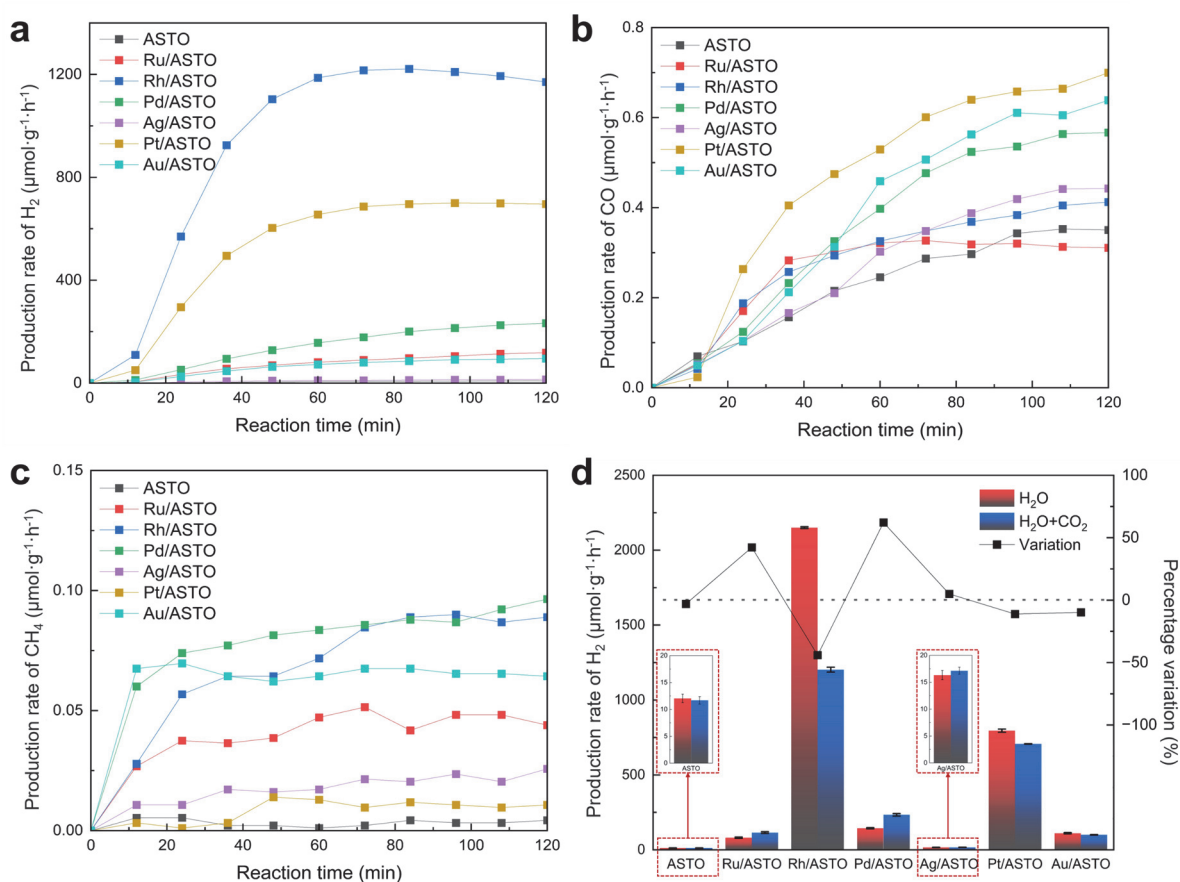


Fig. 4 The typical time course of the production rates of (a) H₂, (b) CO, and (c) CH₄ during photothermal catalytic CO₂ conversion with H₂O on ASTO and M/ASTOs (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Pt or Au). (d) The production rates of H₂ and the percentage variations in the absence or presence of CO₂ on ASTO and M/ASTOs (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Pt or Au).

不过考虑到催化剂改性较为简单以及连续流动反应体系的限制, 碳产物生成速率较低并不令人意外。这些结果说明了M/ASTOs催化CO₂与H₂O转化时, HER相较于CO₂RR占据主导优势。

此外, 通过使用Ar气流替代CO₂, 测试了M/ASTOs材料的光热催化全解水性能。ASTO及M/ASTOs的产氢速率如图S9所示。如图4d所示, 负载不同NMNPs的ASTO上CO₂对析氢性能的影响表现出显著差异。在所研究的催化剂中, Rh/ASTO无论在有无CO₂参与的条件均表现出最高的产氢速率, 这归因于Rh对金属-半导体电子结构的调节及其与Al掺杂的协同作用[54]。然而, 当引入CO₂时, 其HER活性受到的抑制最为显著。其全解水反应与CO₂-H₂O共转化中的氢氧比均为2:1左右(图S10), 表明其他碳产物的生成可忽略不计。Pt/ASTO和Au/ASTO的产氢速率在CO₂气氛下受到的抑制较小, 而Ru/ASTO和Pd/ASTO的产氢速率则因CO₂引入而提升。Ag/ASTO的析氢活性最弱, 其产氢性能对CO₂气氛的敏感性也最低。

3.3 关键中间基团的相互作用

上述结果表明, 氢气与碳产物的生成速率存在巨大差异, 且CO₂对析氢反应的影响也不尽相同, 这表明HER与CO₂RR之间存在竞争关系。为深入探究M/ASTOs催化剂表面CO₂与H₂O转化过程中的界面竞争机制, 我们开展了原位DRIFTS实验和DFT计算研究。模拟真实反应条件的原位DRIFTS技术可通过特征化学键振动频率辨别表面官能团, 并实时监测反应中间基团的动态演变过程。如图S11所示, 当仅通入H₂O时, 所有催化剂表面均在3000–3600 cm⁻¹处出现宽峰(对应缔合羟基, $\nu(\text{OH})_{\text{H-bonded}}$), 并在~1630 cm⁻¹处出现尖锐峰(对应H₂O分子的剪式弯曲振动, $\delta(\text{H}_2\text{O})$) [55]。引入CO₂后, 2200–2400 cm⁻¹区间出现了CO₂吸附特征峰(图S12) [56]。伴随着CO₂特征峰的出现, 3500–3800 cm⁻¹处游离羟基信号($\nu(\text{OH})_{\text{isolate}}$)显著增强(图5), 且与CO₂吸附量呈正相关。这些特征峰主要归属于四类游离羟基: 末端羟基($\nu(\text{OH})_{\text{terminal}} = \sim 3727 \text{ cm}^{-1}$)、桥接羟基($\nu(\text{OH})_{\text{bridging}} = \sim 3704 \text{ cm}^{-1}$)、单齿碳酸氢盐羟基($\nu(\text{OH})_{\text{m-HCO}_3^-} = \sim 3625 \text{ cm}^{-1}$)和双齿碳酸氢盐羟基($\nu(\text{OH})_{\text{b-HCO}_3^-} = \sim 3594 \text{ cm}^{-1}$) [55–57]。这表明在CO₂化学吸附过程中, CO₂与表面羟基物种相互作用形成碳酸氢盐物种, 同时大量氢键发生断裂, 导致游离羟基信号增强[56]。

为识别并表征CO₂与H₂O转化过程中的关键反应中间基团, 我们对引入CO₂前后的DRIFTS谱

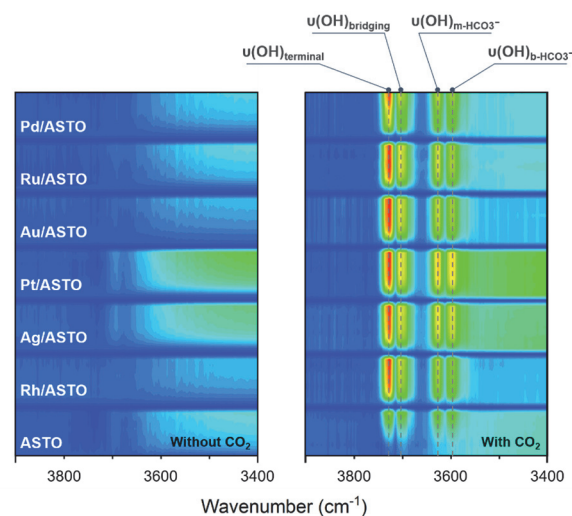


Fig. 5 Contour plot of *in situ* time-resolved DRIFTS of ASTO and M/ASTOs (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Pt or Au) in the absence or presence of CO₂ under irradiation (< 800 nm).

图进行了对比分析, 重点关注中间基团的形成与转化过程。如图6a–g所示, 随着CO₂的引入, 在1100–2300 cm⁻¹范围内出现了若干新的中间基团特征峰。其中~1540 cm⁻¹和~1395 cm⁻¹处的峰归属于单齿碳酸盐 (m-CO_3^{2-}), 而~1620 cm⁻¹和~1290 cm⁻¹处的峰则对应双齿碳酸盐 (b-CO_3^{2-}) [17,58–60]。在M/ASTOs样品中, 与O–C–O反对称伸缩振动($\nu_{\text{as}}(\text{O–C–O}) = \sim 1570 \text{ cm}^{-1}$)和对称伸缩振动($\nu_{\text{s}}(\text{O–C–O}) = \sim 1375 \text{ cm}^{-1}$)相关的信号强度也显著增强, 这可归因于*COOH中间基团[61]。Rh/ASTO、Pt/ASTO、Ru/ASTO和Pd/ASTO样品在~1460 cm⁻¹处出现了归属于*CH₃O的红外信号[62,63]。此外, 在~2078 cm⁻¹和~2058 cm⁻¹处也出现了明显的红外信号(图6h), 分别对应线性吸附和桥式吸附的CO[64,65]。与ASTO相比, M/ASTOs上CO₂相关特征峰强度明显增强, 且碳酸盐物种的特征峰向低波数方向移动(图S13), 表明NMNPs有效促进了CO₂的吸附与活化。

随着反应进行, M/ASTOs上 m-CO_3^{2-} 与 b-CO_3^{2-} 的比例因CO₂吸附量增加而上升[58]。Rh/ASTO、Pt/ASTO、Ag/ASTO和Au/ASTO的 b-CO_3^{2-} 占比均高于Ru/ASTO与Pd/ASTO(图6i)。由于NMNPs促进了 b-CO_3^{2-} 的形成与吸附, 根据吸附构型(图S14)可合理推断: 金属-半导体界面边缘为 b-CO_3^{2-} 吸附提供了大量位点。这种情况下, NMNPs的边缘原子被占据, 导致HER位点减少。 b-CO_3^{2-} 的界面边缘位点阻塞效应是产氢速率变化的部分原因。除位点阻塞效应外, b-CO_3^{2-} 还可能影响相邻位点的析氢能垒。我们选取性能差异显著的Rh/ASTO、Pt/ASTO、Ru/ASTO和Pd/ASTO建

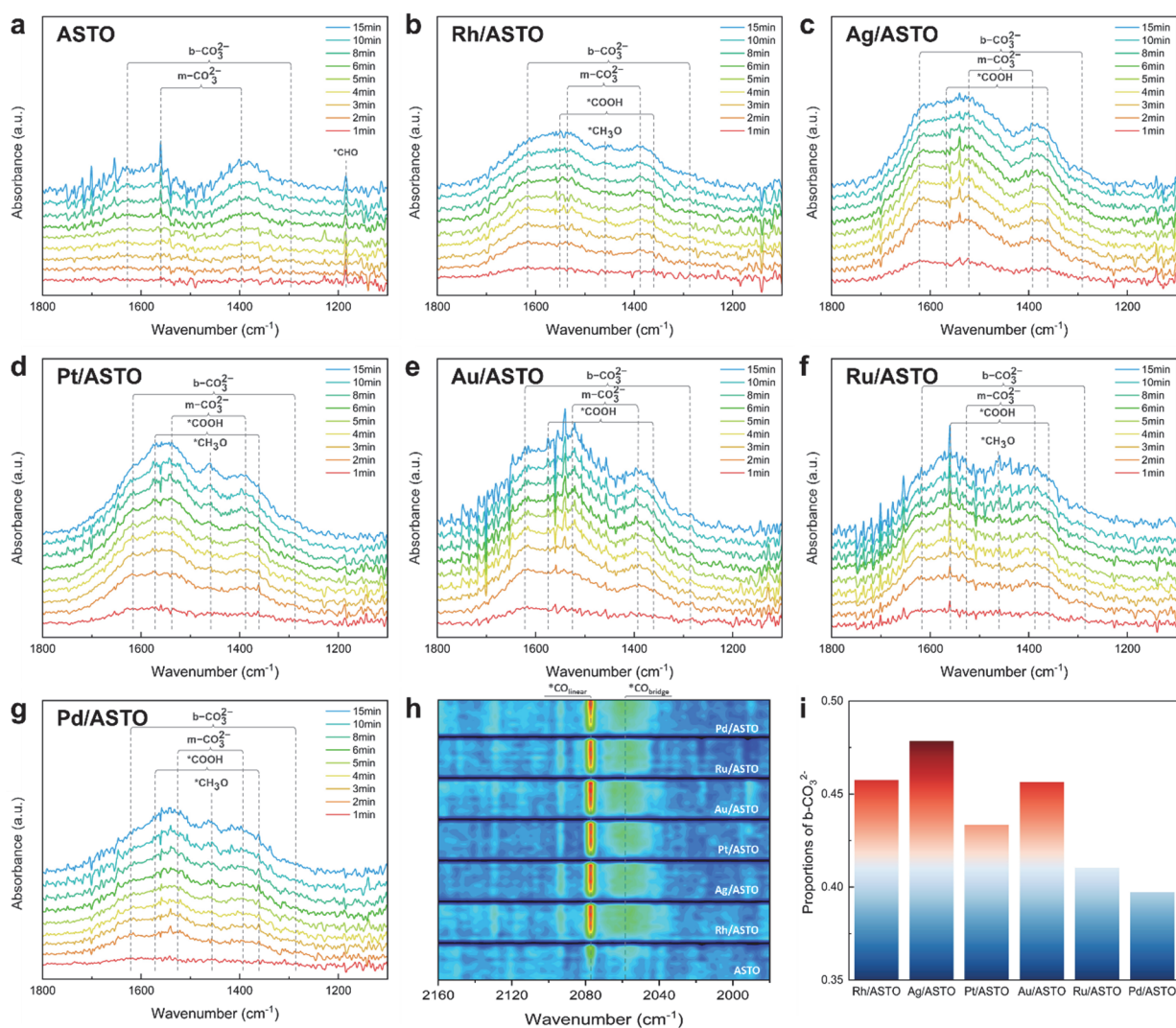


Fig. 6 (a–g) *In situ* time-resolved DRIFTS and (h) contour plot of *in situ* time-resolved DRIFTS on ASTO and M/ASTOs (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Pt or Au) in the presence of both CO₂ and H₂O under irradiation (< 800 nm). (i) The proportions of b-CO₃²⁻ on M/ASTOs (M = Ru, Rh, Pd, Ag, Pt or Au).

模并进行DFT计算。如表S2所示，金属-半导体界面处b-CO₃²⁻的存在使Rh/ASTO和Pt/ASTO的析氢能垒升高，却降低了Ru/ASTO与Pd/ASTO的析氢能垒。计算结果与测得的产氢性能变化相符，从另一角度揭示了HER与CO₂RR的竞争机制。这些催化剂中，Rh/ASTO表现出更高的b-CO₃²⁻占比及更小的析氢能垒变化。鉴于CO₂显著抑制了Rh/ASTO的析氢活性，可认为b-CO₃²⁻的位点阻塞效应是主导Rh/ASTO表面HER与CO₂RR竞争的关键因素。

3.4 b-CO₃²⁻在金属-半导体界面边缘位点的阻塞效应

为验证b-CO₃²⁻对析氢反应的位点阻隔效应，我们通过改变Rh负载量或制备方法，制备了具有不同Rh粒径的ASTO。这些样品分别标记为x-Rh/ASTO (x%表示沉积Rh的质量分数)、Rh/ASTO-MeOH (0.1 wt.% Rh, 采用甲醇光沉积法制备)和

Rh/ASTO-H (0.1 wt.% Rh, 光沉积后经氢还原处理)。SEM图像(图S15)显示，随着Rh负载量从0.05 wt.%增至5.0 wt.%, ASTO表面逐渐变得粗糙并出现颗粒团聚现象。在相同Rh负载量(0.1 wt.%)下，0.1-Rh/ASTO、Rh/ASTO-MeOH和Rh/ASTO-H在SEM图像中的形貌未见显著差异。不过TEM图像(图7)更清晰地展现了Rh颗粒的尺寸变化：0.05-Rh/ASTO、0.1-Rh/ASTO和0.2-Rh/ASTO的TEM图中可观察到离散的圆形纳米颗粒，且随负载量增加团聚现象加剧。观察到的0.220 nm晶格间距以及EDS面扫分析(图S16)证实了这些颗粒为Rh。在相同负载量下，Rh/ASTO-MeOH的Rh颗粒更小且分散更均匀，而Rh/ASTO-H则出现Rh颗粒聚合，尺寸变大。Rh 3d和O 1s的XPS谱图如图S17所示，光沉积Rh颗粒以氧化态为主，由于松散团聚的Rh颗粒具有较高的比表面积，吸附氧峰强度随Rh负载

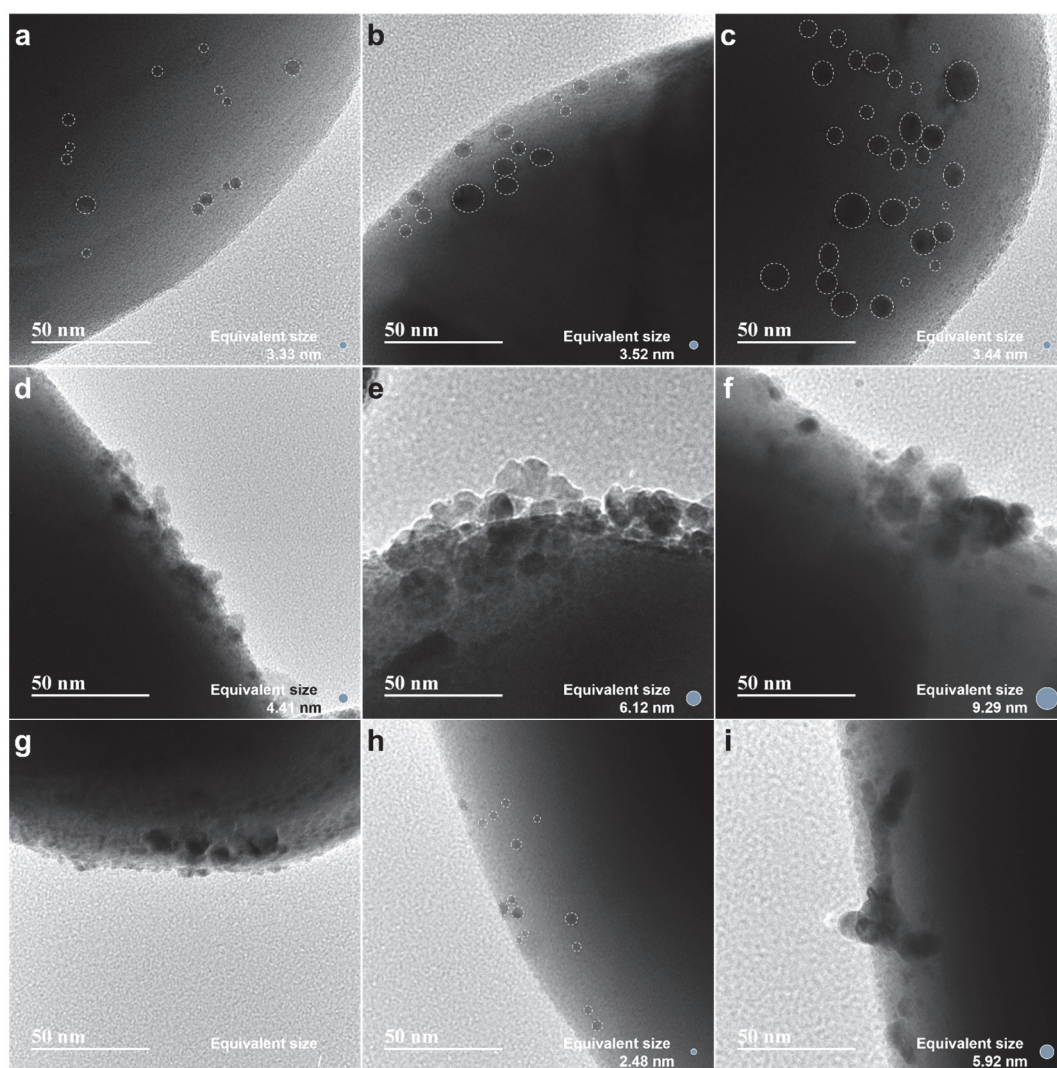


Fig. 7 TEM images of (a) 0.05-Rh/ASTO, (b) 0.1-Rh/ASTO, (c) 0.2-Rh/ASTO, (d) 0.5-Rh/ASTO, (e) 1.0-Rh/ASTO, (f) 2.0-Rh/ASTO, (g) 5.0-Rh/ASTO, (h) Rh/ASTO-MeOH, and (i) Rh/ASTO-H.

量增加而增强；而氢还原处理则提高了金属态Rh的比例。

图8a展示了负载不同尺寸Rh的ASTO在有无CO₂条件下的产氢速率变化。随着Rh负载量的增加，产氢速率显著下降。一方面，是由于Rh覆盖度增加导致紫外吸收减弱(图S18)；另一方面，Rh纳米颗粒团聚导致电子迁移路径延长、电荷复合中心增多，从而降低了光生电子的量子效率。值得注意的是，CO₂引起的产氢速率变化与Rh粒径密切相关：负载量增加导致Rh纳米颗粒长大并团聚，CO₂对析氢的阻碍作用也随之减弱。当Rh纳米颗粒较小(负载量 ≤ 0.2 wt.%)时，受CO₂影响，产氢速率下降约40%；当负载量增至5.0 wt.%时，产氢速率对CO₂不再敏感。在固定负载量条件下调控Rh纳米颗粒尺寸时，产氢速率衰减程度与粒径呈现处类似的相关性：Rh粒径大小顺序为Rh/ASTO-MeOH < 0.1-Rh/ASTO < Rh/ASTO-H，而CO₂对析

氢反应的抑制程度大小顺序为Rh/ASTO-MeOH > 0.1-Rh/ASTO > Rh/ASTO-H，表明在大尺寸Rh纳米颗粒上CO₂对析氢的抑制作用被减弱。

为量化粒径与活性位点比例的关系，建立了简化几何模型(图8b)。该模型假设Rh纳米颗粒与半导体界面呈圆形，且Rh表面原子在金属-半导体界面处的投影沿同心圆紧密排列，原子间距不小于晶格常数。当b-CO₃²⁻的位点阻塞效应成为HER与CO₂RR竞争主导因素时，产氢速率的衰减率可表示为 $N_{\text{edge}}/N_{\text{total}} \times 100\%$ ，其中 N_{edge} 为界面边缘原子数， N_{total} 为表面总原子数。根据实验测得的产氢速率变化可推导出Rh颗粒等效粒径(图8c，对应等效尺寸也标示在图7中)。当Rh负载量较低(≤ 0.2 wt.%)时，TEM图像中可观察到与计算结果匹配的颗粒。但随着粒径增大，等效尺寸与TEM观测到的粒径偏差增大，这源于团聚Rh纳米颗粒的析氢性能恶化。当Rh负载量增加时，仍存在少量高活性

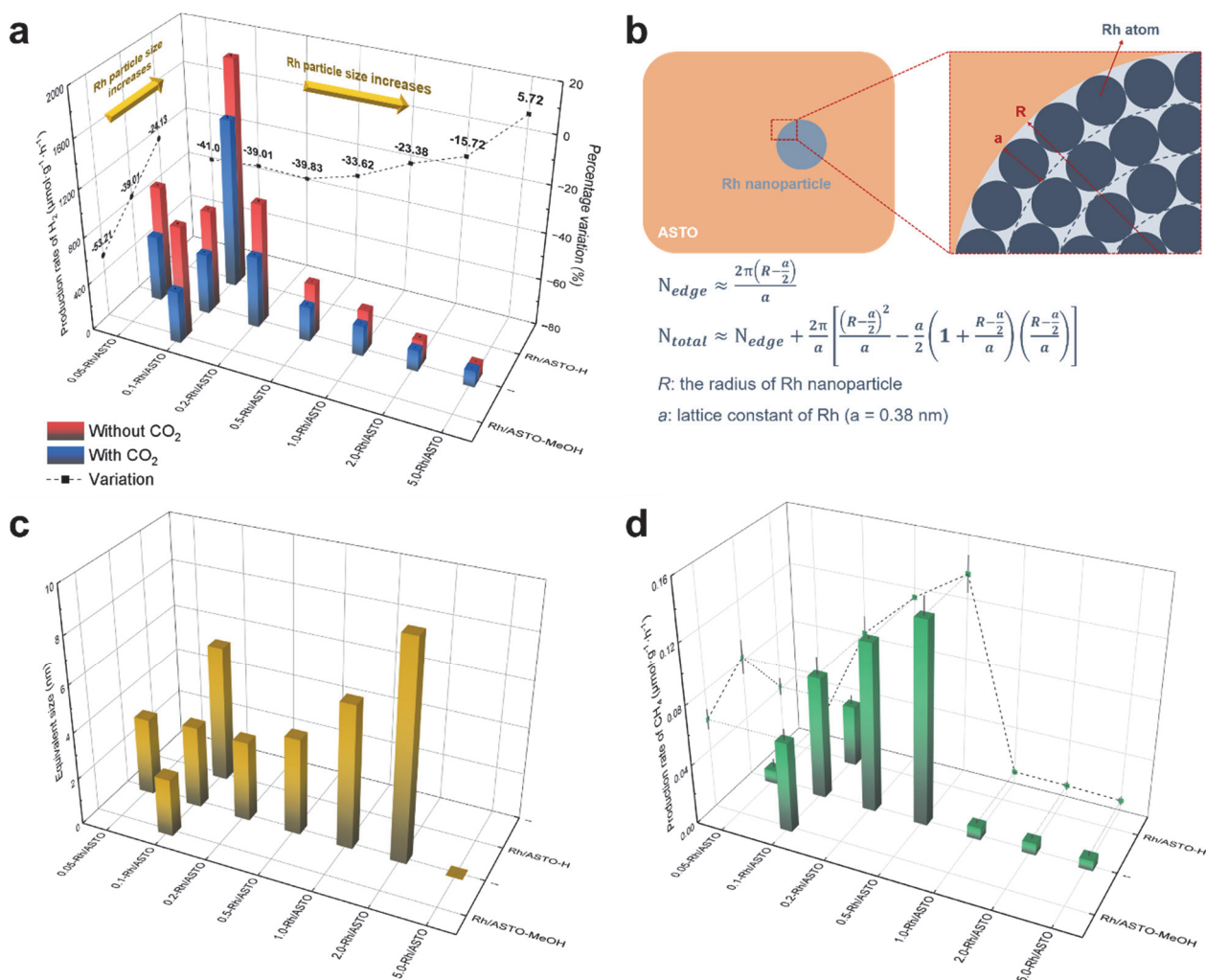


Fig. 8 (a) The production rates of H₂ and the percentage variations in the absence or presence of CO₂ on *x*-Rh/ASTO (*x* = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0), Rh/ASTO-MeOH and Rh/ASTO-H. (b) The simplified geometric model of Rh particles and the formulas for estimating the number of atoms at the edge of metal-semiconductor interface and total surface atoms (*N_{edge}* and *N_{total}*). (c) The equivalent sizes of Rh particles. (d) The production rates of CH₄ on *x*-Rh/ASTO (*x* = 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0), Rh/ASTO-MeOH and Rh/ASTO-H.

小尺寸颗粒，这些Rh纳米颗粒在贡献了大部分产氢量的同时对CO₂高度敏感，从而导致等效粒径计算值偏小。

为实现高效反应进程，CO₂与H₂O所需活性位点的分布对促进CO₂转化过程中的有效质子转移和脱氧过程至关重要。根据原位DRIFTS结果，可推导出Rh/ASTO上CO₂转化为CH₄的反应路径为：CO₂ → *CO₂ → *COOH → *CO → *CHO → *CH₂O → *CH₃O → *CH₄。H₂O解离产生的*H主要吸附在Rh纳米颗粒表面，而CO₂活化则主要发生在半导体氧化物表面或金属-半导体界面处[42,66]。质子化过程需要适度的*H覆盖度与顺畅的质子转移。图8d展示了负载不同尺寸Rh颗粒ASTO的CH₄生成速率，图S19则呈现了按所负载Rh质量进行归一化处理后的H₂与CH₄生成速率。

随着Rh粒径减小，单位质量Rh的产氢速率呈单调上升趋势，但过小或过大的Rh颗粒均不利于CH₄生成。当Rh粒径过小时，金属-半导体界面边缘位点比例增加，导致碳酸盐物种过度吸附，这些物种会竞争性消耗*H吸附所需的活性位点，从而降低*H覆盖度致使质子化效率下降。尺寸适中的Rh纳米颗粒可实现*H覆盖度与CO₂活化之间的平衡，其中0.5-Rh/ASTO表现出最高的CH₄生成速率，约为ASTO的38倍。然而当粒径超出最优范围时，甲烷产量急剧下降。虽然继续增大Rh颗粒可降低活性位点重叠的影响，但质子迁移效率会因平均迁移路径延长而下降，促进了氢脱附而非进一步CO₂质子化，此时析氢反应占主导地位，甲烷生成几乎终止。

3.5 界面竞争机制

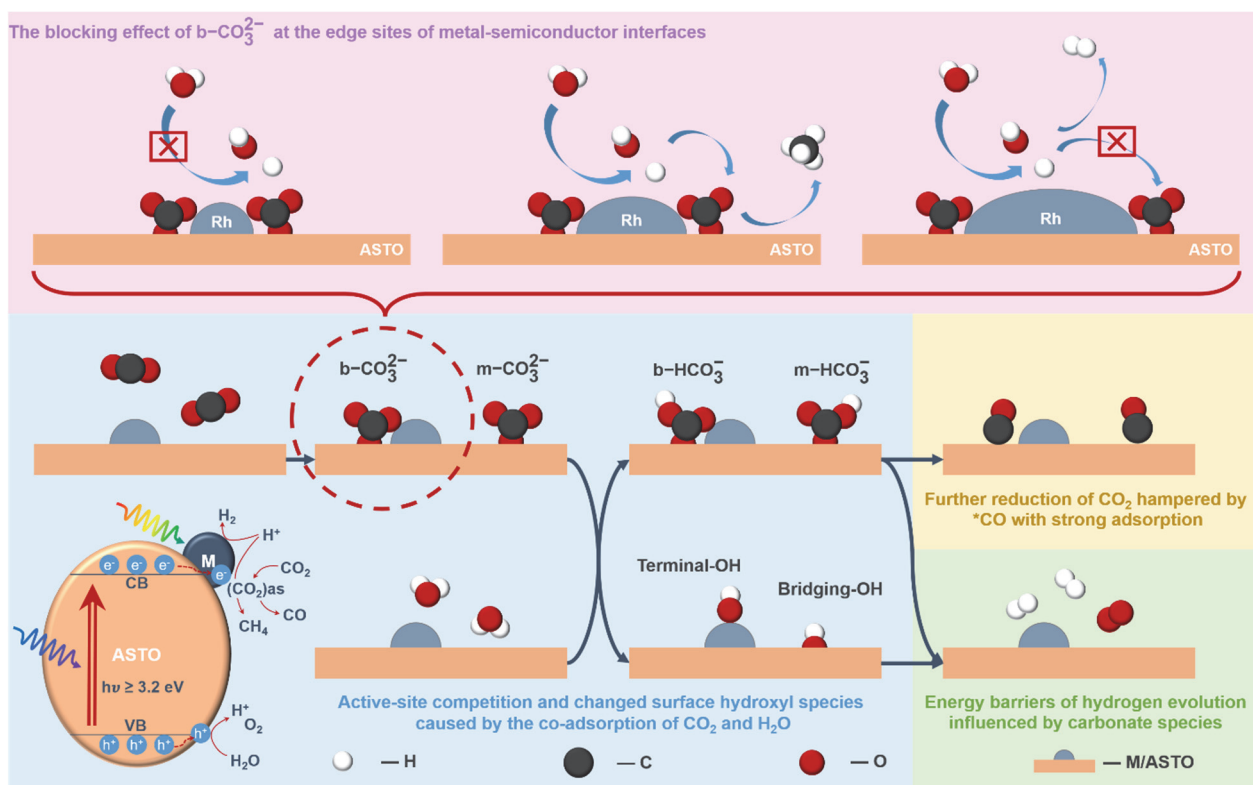


Fig. 9 Mechanism of interfacial competition between HER and CO₂RR.

基于上述实验与计算结果的详细分析, CO₂与H₂O在界面处的竞争机制得以明晰(图9)。Al掺杂SrTiO₃在紫外光激发下产生光生电子-空穴对, 负载的NMNPs吸收部分可见-近红外光诱导表面局域升温。价带(VB)空穴驱动水氧化生成O₂, 而导带(CB)电子迁移至NMNPs参与还原反应, 生成H₂、CO和CH₄。热效应与非热效应协同促进了CO₂与H₂O的转化。CO₂与H₂O衍生中间基团在金属-半导体界面处的相互作用是HER与CO₂RR竞争的根源。CO₂与H₂O的共吸附使得表面羟基物种发生转变并引发金属-半导体界面边缘活性位点的竞争。具体而言, b-CO₃²⁻优先占据金属-半导体界面边缘位点并影响析氢能垒, 这在一定程度上解释了不同M/ASTOs体系中CO₂对析氢性能的差异化影响。在Rh/ASTO上, b-CO₃²⁻在金属-半导体界面边缘位点的阻塞效应是CO₂抑制析氢的主导因素。利用尺寸效应可调控金属-半导体界面边缘活性位点的比例, 同时影响了中间基团的相互作用, 从而调节析氢与CO₂质子化之间的竞争关系。

然而, b-CO₃²⁻在金属-半导体界面位点的阻塞效应仅代表复杂竞争机制的一个方面。众所周知, CO因其强吸附性对贵金属催化剂具有很强的毒化作用[67,68]。DRIFTS实验和DFT计算结果也验证了M/ASTOs材料对CO的吸附能力显著增强(图6h和表S3)。*CO的过度积累阻碍了CO₂RR后续反

应进程。此外, 氢的快速脱附也加剧了析氢速率与碳产物生成速率之间的差异。

4 结论与展望

太阳能驱动的光热催化CO₂和H₂O转化制备高附加值产品, 是缓解能源短缺与环境问题的理想途径。然而, HER与CO₂RR之间的竞争导致产物选择性不佳。本研究制备了一系列富含边缘位点的贵金属-半导体界面材料用于连续光热催化转化CO₂和H₂O。不同贵金属助催化剂上CO₂对析氢性能的影响表现出显著差异。通过原位DRIFTS和DFT计算研究关键中间基团的相互作用, 结果表明, 双齿碳酸盐倾向于占据金属-半导体界面边缘位点, 竞争性消耗可用于*H吸附位点, 并改变相邻位点的析氢能垒。在Rh负载催化剂上, b-CO₃²⁻在界面边缘的位点阻塞效应是导致HER与CO₂RR竞争的主导因素, 同时通过建立简化几何模型量化了颗粒尺寸、活性位点比例与CO₂引起产氢变化之间的关系。通过调控Rh颗粒尺寸可以调节边缘活性位点, 从而影响析氢与CO₂质子化反应的竞争。在尺寸适中的Rh颗粒上, *H覆盖度与CO₂活化达到相对平衡, 从而促进CO₂RR生成甲烷。

然而, 碳产物的形成仍受限于*CO的毒化效应及质子耦合多电子转移的动力学挑战。需要更

全面系统的研究来阐明 HER 与 CO₂RR 之间的潜在竞争机制, 并通过合理的催化材料设计来抑制 HER 竞争。为实现 CO₂ 和 H₂O 的高效转化, 催化活性位点设计需考虑以下关键因素: (1) 构建多种活性位点, 分别促进 CO₂ 与 H₂O 吸附活化; (2) 对关键中间体保持适中的吸附强度, 防止过早脱附或催化剂中毒; (3) 有策略地设计活性位点空间分布, 以优化反应过程中的质子传递。

Author Contribution: Conceptualization, C.X. and Y.Z.; Methodology, J.H. and Y.L.; Validation, J.H.; Formal Analysis, J.H. and Y.L.; Investigation, J.H. and Y.L.; Data Curation, J.H., C.L. and M.W.; Writing, Original Draft Preparation, J.H.; Writing, Review & Editing, C.X.; Visualization, J.H.; Supervision, C.X. and Y.Z.; Project Administration, Y.Z.; Funding Acquisition, C.X. and Y.Z.

Supporting Information: available free of charge *via* the internet at <https://www.whxb.pku.edu.cn>.

References

- [1] E. Gong, S. Ali, C.B. Hiragond, H.S. Kim, N.S. Powar, D. Kim, H. Kim, S.-I. In, *Energy Environ. Sci.* **15** (3) (2022) 880, <https://doi.org/10.1039/D1EE02714J>.
- [2] Z. Zhang, B. Rhimi, Z. Liu, M. Zhou, G. Deng, W. Wei, L. Mao, H. Li, Z. Jiang, *Acta Phys. -Chim. Sin.* **40**(12) (2024) 2406029, <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202406029>.
- [3] H. Shen, T. Peppel, J. Strunk, Z. Sun, *Sol. RRL* **4**(8) (2020) 1900546, <https://doi.org/10.1002/solr.201900546>.
- [4] J. Hong, C. Xu, B. Deng, Y. Gao, X. Zhu, X. Zhang, Y. Zhang, *Adv. Sci.* **9**(3) (2021) 2103926, <https://doi.org/10.1002/advs.202103926>.
- [5] C. Zhang, Z. Wu, J. Shen, L. He, W. Sun, *Acta Phys. -Chim. Sin.* **40**(1) (2024) 2304004, <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202304004>.
- [6] Y. Li, R. Li, Z. Li, Y. Xu, H. Yuan, S. Ouyang, T. Zhang, *Sol. RRL* **6**(10) (2022) 2200493, <https://doi.org/10.1002/solr.202200493>.
- [7] J. Zhao, R. Shi, G.I.N. Waterhouse, T. Zhang, *Nano Energy* **102** (2022) 107650, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107650>.
- [8] T. Takata, J. Jiang, Y. Sakata, M. Nakabayashi, N. Shibata, V. Nandal, K. Seki, T. Hisatomi, K. Domen, *Nature* **581** (2020) 411, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2278-9>.
- [9] Y. Goto, T. Hisatomi, Q. Wang, T. Higashi, K. Ishikiriyama, T. Maeda, Y. Sakata, S. Okunaka, H. Tokudome, M. Katayama, S. Akiyama, H. Nishiyama, Y. Inoue, T. Takewaki, T. Setoyama, T. Minegishi, T. Takata, T. Yamada, K. Domen, *Joule* **2**(3) (2018) 509, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.12.009>.
- [10] Y. Xie, C. Xu, Y. Liu, E. Zhang, Z. Chen, X. Zhan, G. Deng, Y. Gao, Y. Zhang, *Adv. Sci.* **12** (3) (2024) 2410201, <https://doi.org/10.1002/advs.202410201>.
- [11] S. Wang, K. Teramura, T. Hisatomi, K. Domen, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, *ChemistrySelect* **5** (28) (2020) 8779, <https://doi.org/10.1002/slct.202001693>.
- [12] S. Wang, K. Teramura, T. Hisatomi, K. Domen, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**(2) (2020) 1468, <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01927>.
- [13] Z. Li, B. Han, W. Bai, G. Wei, X. Li, J. Qi, D. Liu, Y. Zheng, L. Zhu, *Sep. Purif. Technol.* **324** (2023) 124528, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124528>.
- [14] R. Chen, Q. Wu, J. Luo, X. Zu, S. Zhu, Y. Sun, *Acta Phys. -Chim. Sin.* **41** (3) (2025) 100019, <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202308052>.
- [15] Y. Cao, R. Guo, M. Ma, Z. Huang, Y. Zhou, *Acta Phys. -Chim. Sin.* **40** (1) (2024) 2303029, <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202303029>.
- [16] X. Hu, Z. Xie, Q. Tang, H. Wang, L. Zhang, J. Wang, *Appl. Catal. B* **298** (2021) 120635, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120635>.
- [17] W. Huang, L. Zhang, Z. Li, X. Zhang, X. Dong, Y. Zhang, *J. CO₂ Util.* **55** (2022) 101801, <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101801>.
- [18] S. Guo, X. Li, J. Li, B. Wei, *Nat. Commun.* **12**(1) (2021) 1343, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21526-4>.
- [19] M. Sun, Y. Wang, T. Dong, L. Zhou, A. Dai, J. Kou, C. Lu, *Langmuir* **38** (9) (2022) 2811, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02894>.
- [20] X. Zhu, Y. Liu, M. Wang, L. Zhang, Q. Li, E. Zhang, H. Mo, Y. Gao, C. Xu, Y. Zhang, *Chem. Eng. J.* **479** (2024) 147636, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147636>.
- [21] L. Zhang, C. Li, Y. Liu, C. Xu, Y. Zhang, *npj Comput. Mater.* **10** (1) (2024) 132, <https://doi.org/10.1038/s41524-024-01325-3>.
- [22] J. Fu, K. Jiang, X. Qiu, J. Yu, M. Liu, *Mater. Today* **32** (2020) 222, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.06.009>.
- [23] T. Suguro, F. Kishimoto, N. Kariya, T. Fukui, M. Nakabayashi, N. Shibata, T. Takata, K. Domen, K. Takanabe, *Nat. Commun.* **13** (1) (2022) 5698, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33439-x>.
- [24] W. Huang, L. Zhang, J. Hong, H. Mo, C. Xu, Y. Zhang, *Waste Dispos. Sust. Energy* **6** (2024) 309, <https://doi.org/10.1007/s42768-023-00185-9>.
- [25] F. Ye, F. Wang, C. Meng, L. Bai, J. Li, P. Xing, B. Teng, L. Zhao, S. Bai, *Appl. Catal. B* **230** (2018) 145, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.046>.
- [26] J.A.H. Dreyer, P. Li, L. Zhang, G.K. Beh, R. Zhang, P.H.-L. Sit, W.Y. Teoh, *Appl. Catal. B* **219** (2017) 715,

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.011>.
- [27] Y.-J. Zhang, V. Sethuraman, R. Michalsky, A.A. Peterson, *ACS Catal.* **4** (10) (2014) 3742, <https://doi.org/10.1021/cs5012298>.
- [28] Q. Wang, K. Domen, *Chem. Rev.* **120**(2) (2020) 919-985, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>.
- [29] J. Ran, M. Jaroniec, S.-Z. Qiao, *Adv. Mater.* **30** (7) (2018) 1704649, <https://doi.org/10.1002/adma.201704649>.
- [30] Y. Liu, P.-F. Sui, Y.-C. Wang, Y. Wei, C. Xu, Y. Zhang, J.-L. Luo, *Appl. Catal. B* **374** (2025) 125391, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125391>.
- [31] C. Guo, X. Wei, H. Pang, J. Zhou, R. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **686** (2025) 162086, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.162086>.
- [32] Y. Zhu, C. Gao, S. Bai, S. Chen, R. Long, L. Song, Z. Li, Y. Xiong, *Nano Res.* **10** (2017) 3396, <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1552-0>.
- [33] H. Yang, H. Cai, D. Li, Y. Kong, S. Feng, X. Jiang, Q. Hu, C. He, *Natl. Sci. Rev.* **11** (12) (2024) 361, <https://doi.org/10.1093/nsr/nwae361>.
- [34] Q. Zhai, S. Xie, W. Fan, Q. Zhang, Y. Wang, W. Deng, Y. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (22) (2013) 5776, <https://doi.org/10.1002/anie.201301473>.
- [35] J.K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbæk, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, C.H. Christensen, *Chem. Soc. Rev.* **37** (10) (2008) 2163, <https://doi.org/10.1039/B800260F>.
- [36] B. Ni, X. Wang, *Adv. Sci.* **2** (7) (2015) 1500085, <https://doi.org/10.1002/advs.201500085>.
- [37] T.F. Jaramillo, K.P. Jørgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, *Science* **317** (5834) (2007) 100, <https://doi.org/10.1126/science.1141483>.
- [38] J. Hu, W. Shang, C. Xin, J. Guo, X. Cheng, S. Zhang, S. Song, W. Liu, F. Ju, J. Hou, Y. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**(27) (2023) e202304754, <https://doi.org/10.1002/anie.202304754>.
- [39] Z. Huang, T. Cheng, A.H. Shah, G. Zhong, C. Wan, P. Wang, M. Ding, J. Huang, Z. Wan, S. Wang, J. Cai, B. Peng, H. Liu, Y. Huang, W.A. Goddard, X. Duan, *Nat. Catal.* **7** (2024) 678, <https://doi.org/10.1038/s41929-024-01156-x>.
- [40] W. Zhu, R. Michalsky, Ö. Metin, H. Lv, S. Guo, C.J. Wright, X. Sun, A.A. Peterson, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **135**(45) (2013) 16833-16836, <https://doi.org/10.1021/ja409445p>.
- [41] L. Liu, A. Corma, *Chem. Rev.* **118** (10) (2018) 4981, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>.
- [42] J.-J. Yang, Y. Zhang, X.-Y. Xie, W.-H. Fang, G. Cui, *ACS Catal.* **12**(14) (2022) 8558, <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01519>.
- [43] X. Zhang, Z. Li, T. Liu, M. Li, C. Zeng, H. Matsumoto, H. Han, *Chinese J. Catal.* **43**(8) (2022) 2223, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)64048-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)64048-2).
- [44] J. Tao, J.P. Perdew, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**(14) (2003) 146401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.146401>.
- [45] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**(15) (2010) 154104, <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [46] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* **58**(7) (1998) 3641, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.3641>.
- [47] J. VandeVondele, J. Hutter, *J. Chem. Phys.* **127**(11) (2007) 114105, <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.
- [48] F. Maurer, J. Jelic, J. Wang, A. Gänzler, P. Dolcet, C. Wöll, Y. Wang, F. Studt, M. Casapu, J.D. Grunwaldt, *Nat. Catal.* **3** (2020) 824, <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00508-7>.
- [49] X. Zhou, Q. Shen, K. Yuan, W. Yang, Q. Chen, Z. Geng, J. Zhang, X. Shao, W. Chen, G. Xu, X. Yang, K. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **140**(2) (2018) 554-, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10394>.
- [50] P. Makula, M. Pacia, W. Macyk, *J. Phys. Chem. Lett.* **9** (23) (2018) 6814, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [51] X. Bian, Y. Zhao, C. Zhou, T. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** (24) (2023) e202219340, <https://doi.org/10.1002/anie.202219340>.
- [52] Q. Li, X. Zhu, C. Li, J. Hong, Y. Liu, M. Wang, C. Xu, Y. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* **91** (2024) 488, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.135>.
- [53] G. Baffou, I. Bordacchini, A. Baldi, R. Quidant, *Light Sci. Appl.* **9** (2020) 108, <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00345-0>.
- [54] N. Zhumabay, J.A. Bau, R. Ahmad, L. Braic, H. Zhang, L. Cavallo, M. Rueping, *Small Struct.* **6** (1) (2025) 2400283, <https://doi.org/10.1002/sstr.202400283>.
- [55] K.S. Finnie, D.J. Cassidy, J.R. Bartlett, J.L. Woolfrey, *Langmuir* **17** (3) (2001) 816, <https://doi.org/10.1021/la0009240>.
- [56] E.-M. Köck, M. Kogler, T. Bielz, B. Klötzer, S. Penner, *J. Phys. Chem. C* **117** (34) (2013) 17666, <https://doi.org/10.1021/jp405625x>.
- [57] C. Binet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, *Catal. Today* **50** (2) (1999) 207, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00504-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00504-5).
- [58] Y. Fukuda, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (6) (1973) 1616, <https://doi.org/10.1246/bcsj.46.1616>.
- [59] D. Qin, D. Xie, H. Zheng, Z. Li, J. Tang, Z. Wei, *Catal. Lett.* **151** (2021) 2894, <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03539-2>.
- [60] X. Jiao, X. Li, X. Jin, Y. Sun, J. Xu, L. Liang, H. Ju, J. Zhu, Y. Pan, W. Yan, Y. Lin, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **139** (49) (2017) 18044, <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10287>.
- [61] A. Li, Q. Cao, G. Zhou, B.V.K.J. Schmidt, W. Zhu, X. Yuan, H. Huo, J. Gong, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (41) (2019) 14549, <https://doi.org/10.1002/anie.201908058>.
- [62] L. Wang, E. Guan, Y. Wang, L. Wang, Z. Gong, Y. Cui, X. Meng, B.C. Gates, F.-S. Xiao, *Nat. Commun.* **11** (2020) 1033, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14817-9>.

- [63] S. Kattel, B. Yan, Y. Yang, J.G. Chen, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (38) (2016) 12440, <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05791>.
- [64] Y. Cao, Z. Sui, Y. Zhu, X. Zhou, D. Chen, *ACS Catal.* **7** (11) (2017) 7835, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01745>.
- [65] Y. Wang, M. Peng, C. Ye, C. Gan, J. Zhang, C. Guo, *Appl. Organomet. Chem.* **33** (9) (2019) e5076, <https://doi.org/10.1002/aoc.5076>.
- [66] Y. Wang, H. Arandiyani, J. Scott, K.-F. Aguey-Zinsou, R. Amal, *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (12) (2018) 6781, <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00817>.
- [67] A. Bagger, K.D. Jensen, M. Rashedi, R. Luo, J. Du, D. Zhang, I.J. Pereira, M. Escudero-Escribano, M. Arenz, J. Rossmeisl, *Chem. Sci.* **13** (45) (2022) 13409, <https://doi.org/10.1039/D2SC05160E>.
- [68] W. Chen, J. Cao, W. Fu, J. Zhang, G. Qian, J. Yang, D. Chen, X. Zhou, W. Yuan, X. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** (16) (2022) e202200190, <https://doi.org/10.1002/anie.202200190>.