

# 基于催化位点的化学吸附态调控 实现高效等离激元驱动 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 反应

张超<sup>1</sup>, 周昆<sup>2\*</sup>, 王秀林<sup>1</sup>, 姚辉超<sup>1</sup>, 戴若云<sup>1</sup>, 张雨晴<sup>1</sup>

(1. 中海石油气电集团技术研发中心, 北京 100028;

2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽 合肥 230026)

**摘要:**通过在 Au 纳米棒表面沉积不同的高活性金属 (Ag, Pd, Pt) 壳层, 形成等离激元吸光中心-催化位点核壳纳米结构 Au rod@M (M = Ag, Pd, Pt), 以针对性地提高对 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 分子的吸附活化能力。催化实验结果表明, 在不使用空穴牺牲剂时, Au rod@Pt 催化 CO<sub>2</sub> 转化速率 10.39 μmol/(g·h) 与纯 Au 纳米棒相比提高了近 26 倍。原位拉曼光谱结果表明 Pt 壳层对于 Au 纳米棒吸附 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 的能力的提升, 是促进 CO<sub>2</sub> 催化转化效率提高的关键原因; 同时其对中间产物 CO 适当的吸附强度, 进一步推进了光驱动多电子-质子转移生成 CH<sub>4</sub> 的反应过程。这项工作为等离激元催化惰性分子的高效活化转化和吸附态定向调控提供了思路。

**关键词:** 等离激元催化; 人工光合作用; 化学吸附态调控; 原位拉曼光谱

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0208-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.036

## Catalytic site-based chemisorption state modulation for efficient plasmonic exciton driven CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O reactions

ZHANG Chao<sup>1</sup>, ZHOU Kun<sup>2\*</sup>, WANG Xiu-lin<sup>1</sup>, YAO Hui-chao<sup>1</sup>, DAI Ruo-yun<sup>1</sup>, ZHANG Yu-qing<sup>1</sup>

(1. Technology R & D Center, CNOOC Gas & Power Group, Beijing 100028, China;

2. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Au rod@M (M = Ag, Pd or Pt), a core-shell nanostructure with plasmonic exciton light-absorbing centre-catalytic site, is formed by depositing different highly active metal atoms (Ag, Pd or Pt) shell layers on the surface of Au nanorods in order to target and improve the adsorption activation capacity for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O molecules. It is shown by the results from catalytic experiments that in the absence of hole sacrificer, the rate of CO<sub>2</sub> conversion over Au rod@Pt reaches 10.39 μmol/(g·h), which is nearly 26 times higher than that of pure Au nanorods. The results by in situ Raman spectroscopy indicate that Pt shell layer enhances the adsorption capacity of Au nanorods for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, which is the key reason for promoting the catalytic conversion efficiency of CO<sub>2</sub>. Meanwhile, its appropriate adsorption strength for the intermediate product CO further promotes the reaction process of light-driven multi-electron-proton transfer to generate CH<sub>4</sub>. This work provides ideas for the efficient activated conversion of inert molecules over plasmonic exciton and the directed regulation of adsorption state.

**Key words:** plasmonic exciton catalysis; artificial photosynthesis; chemisorption state regulation; in-situ Raman spectroscopy

通过模拟自然界发展人工光合作用过程, 有望实现利用太阳光将二氧化碳和水转化为合成燃料、工业原料和食品等, 是在温和的反应条件下实现太阳能到化学能转化的重要途径之一<sup>[1-2]</sup>。其反应过程仅需要光作为能量源, 兼具经济性及节能性, 这一反应将促进含碳资源的清洁再利用<sup>[3]</sup>。光驱动 CO<sub>2</sub>

的吸附活化是决定该反应过程分子转化和能量利用效率的关键<sup>[4-5]</sup>。半导体和金属等离激元纳米结构是用于 CO<sub>2</sub> 转化反应的两类常用催化剂<sup>[6]</sup>。其中, 金属等离激元材料作为一种具有连续电子能带结构的光响应材料, 可以吸收包含紫外、可见和红外的大部分太阳光谱能量, 产生强烈的局域表面等离振

收稿日期: 2024-11-27; 修回日期: 2025-07-04

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司“十四五”重大科技项目 CCUS 专项课题三子课题五“二氧化碳光电催化技术研究”(KJGG-2022-12-CCUS-030500)

作者简介: 张超(1981-), 男, 博士, 研究方向为液化天然气储运与利用, zhangchao5@cnoc.com.cn; 周昆(1997-), 女, 硕士, 研究方向为等离激元催化, 通讯联系人, zhoukun20200513@163.com。

子共振(LSPR)效应,在实现高效太阳能利用方面具有独特的优势,因此得到广泛研究<sup>[7]</sup>。

然而,单纯的金属等离子体纳米材料(如 Au、Ag 和 Al 等)通常缺乏反应物分子的吸附位点,导致目前单纯的金属等离子体纳米结构的催化性能较为局限,太阳光能-化学能的转化效率很低<sup>[8]</sup>。为了发挥金属等离子体催化剂的吸光性能优势,并将其应用于能源环境绿色化工等相关领域,通过针对性的设计构筑等离子体-催化位点复合结构,高效利用 LSPR 效应驱动化学反应(例如二氧化碳的还原反应),从而构建太阳能向化学能转化的快速通道,实现利用清洁能源的绿色催化过程。

本研究采用在可见光及近红外区域吸光性能更好的 Au 纳米棒作为等离子体吸光单元,Ag、Pd、Pt 等具有可接受 CO<sub>2</sub> 电子的空 d 轨道的金属原子作为催化活性位点<sup>[9]</sup>,并利用湿化学合成法构筑等离子体-催化位点核壳结构 Au rod@M(M=Ag、Pd、Pt)。在没有空穴牺牲剂的情况下,引入不同金属位点后 Au 纳米棒催化 CO<sub>2</sub> 还原的性能均有提升。其中 Au rod@Pt 催化 CO<sub>2</sub> 的转化速率[10.39 μmol/(g·h)]最佳,与纯 Au 纳米棒相比提高了近 26 倍。原位拉曼光谱结果表明,通过针对性地提高核壳结构对 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 的吸附活化能力,可促进 CO<sub>2</sub> 催化转化效率。此外,其对重要的中间产物 CO 具有强度合适的吸附能力,进一步推进了光驱动多电子-质子转移生成 CH<sub>4</sub> 的反应过程。该工作为等离子体催化惰性分子的高效活化和吸附态定向调控提供了思路。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

十六烷基三甲基溴化铵(C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN)、四水合氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)、抗坏血酸,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司;硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),分析纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;氯亚钯酸钾(K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>),分析纯,北京华威锐科化工有限公司;氯铂酸六水合物(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司。

Zeiss SU8220 场发射扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司公司;JEOL JEM-2100F 透射电子显微镜(TEM)及能量色散 X 射线光谱(EDS mapping),日本电子公司;Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪(XRD),日本理学公司;Agilent Technologies Cary 60 紫外-可

见分光光度计(UV-Vis),美国安捷伦科技有限公司;WITec alpha 300R 型共聚焦拉曼显微镜,德国 WITec 有限公司。

### 1.2 催化剂合成方法

#### 1.2.1 Au 纳米棒的合成

Au 纳米棒采用晶种控制生长的方法,具体分为两步。

Au 晶种溶液的制备<sup>[10]</sup>:取 0.2 mol/L 的 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)溶液 225 μL,于 20 mL 玻璃小瓶中加入 2.14 mL 去离子水和 112.5 μL 的 HAuCl<sub>4</sub>(10 mmol/L),剧烈搅拌。随后使用移液枪迅速加入 157.5 μL 冰水配置的 NaBH<sub>4</sub> 溶液(16.4 mmol/L),并继续强搅拌 1 min,溶液由亮黄色迅速变为褐色。之后做好的晶种溶液在 30℃ 下陈化 30 min 以备后用。

Au 纳米棒的生长:在 Au 纳米棒的合成过程中,首先取 0.1 mol/L 的 CTAB 溶液 195 mL,置于 250 mL 锥形瓶中,并在室温下搅拌。再加入 5 mL HAuCl<sub>4</sub> 溶液(20 mmol/L)和 5 mL AgNO<sub>3</sub> 溶液(4 mmol/L)。随后滴加 800 μL 抗坏血酸溶液,再立即加入 1 mL 配置好的晶种溶液。反应 1 h 之后,制好的 Au 纳米棒用离心机以 11 000 r/min 离心 10 min 进行收集,并用去离子水清洗 3 次。样品洗好重新分散在去离子水中,以备后用。

#### 1.2.2 Au rod@M 纳米棒的合成

Au rod@M(M=Ag、Pd、Pt)纳米核壳结构的制备:在该样品的制备中,取 0.05 mol/L 的 CTAB 溶液 150 mL,置于 250 mL 圆底烧瓶中。随后加入含有 8 mg Au 纳米棒的分散液。用移液枪依次加入 2 mL 活性位点的前驱体溶液 AgNO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>(均为 1 mL,10 mmol/L),以及 5 mL 抗坏血酸溶液。在反应 2 h 后,产物通过离心机以 9 500 r/min 离心 10 min 进行收集,并用去离子水清洗 3 遍后重新分散在 4 mL 水中。

### 1.3 催化剂性能测试

在等离子体驱动的二氧化碳催化转化反应中,我们使用自制的石英管在常温常压的纯 CO<sub>2</sub> 气氛下进行。一次反应中加入 0.5 mg 催化剂,在光强为 400 mW/cm<sup>2</sup> 的氙灯(PLS-SXE300)全谱光照射下,搅拌 3 h。反应产物通过配备火焰离子检测器的气相色谱(GC-7890A,Agilent)进行检测。

## 2 结果与讨论

本文所用的等离子体纳米催化剂是通过湿化学

合成方法获得的,我们首先使用优化过的晶种诱导生长法获得高质量的 Au 纳米棒。在此基础上,以  $C_{19}H_{42}BrN$  为表面活性剂、抗坏血酸为还原剂,分别以  $AgNO_3$ 、 $K_2PdCl_4$ 、 $H_2PtCl_6$  溶液为前驱物,在 Au 纳米棒表面沉积金属 Ag、Pd 和 Pt 壳层。

图 1(a)~(c)分别为沉积 Ag、Pd 和 Pt 金属催化位点后的 Au 纳米棒结构的 SEM 图,结果表明不同金属催化位点的引入并没有改变 Au 纳米棒原先的棒状形貌,纵向尺寸均约为 70 nm。不同样品的 TEM 图显示,与单纯的 Au 纳米棒[见图 2(a)]相比,图 2(b)~(d)中的纳米颗粒虽然保留了棒状结构,但其表面均明显地出现了一层与 Au 衬度不同的金属壳层,意味着可能形成 Au rod@ Ag、Au rod@ Pd 和 Au rod@ Pt 3 种不同的核壳纳米结构。

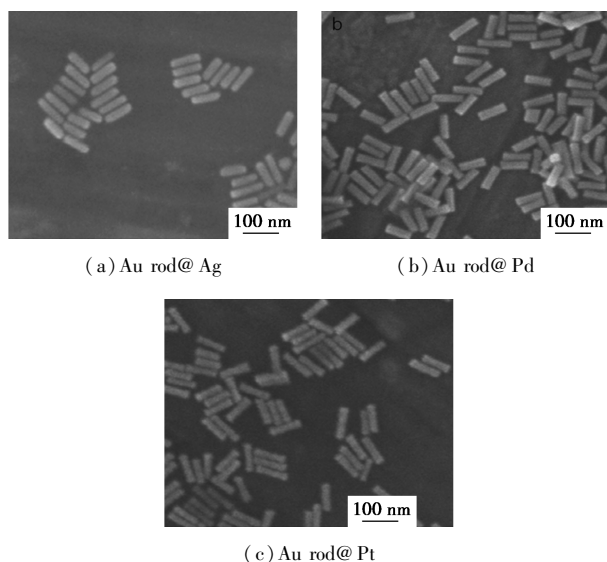


图 1 SEM 图

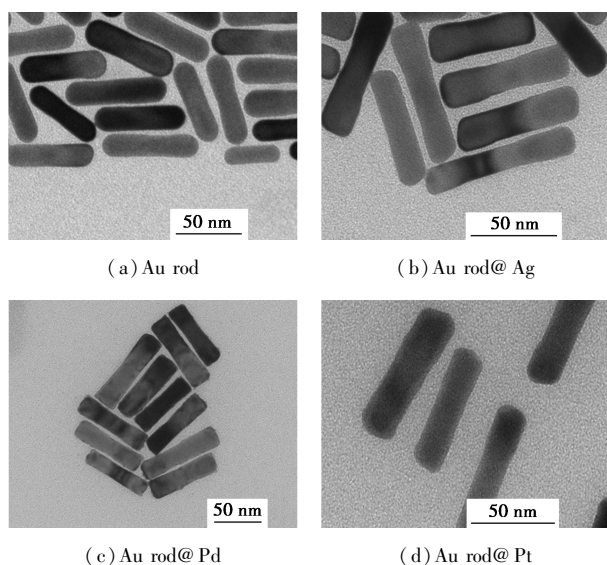


图 2 TEM 图

为了验证以上猜想,我们使用元素 EDS 谱表征分析了所得纳米颗粒的元素分布情况。如图 3(a)~(c)所示,Au rod@ Ag、Au rod@ Pd 和 Au rod@ Pt 的 EDS 面分布结果显示 3 个样品中的 Au 元素都更集中于核部分,而相应的 Ag、Pd、Pt 元素则均匀的分布在周围的壳层,证明了等离子激元-催化位点核壳

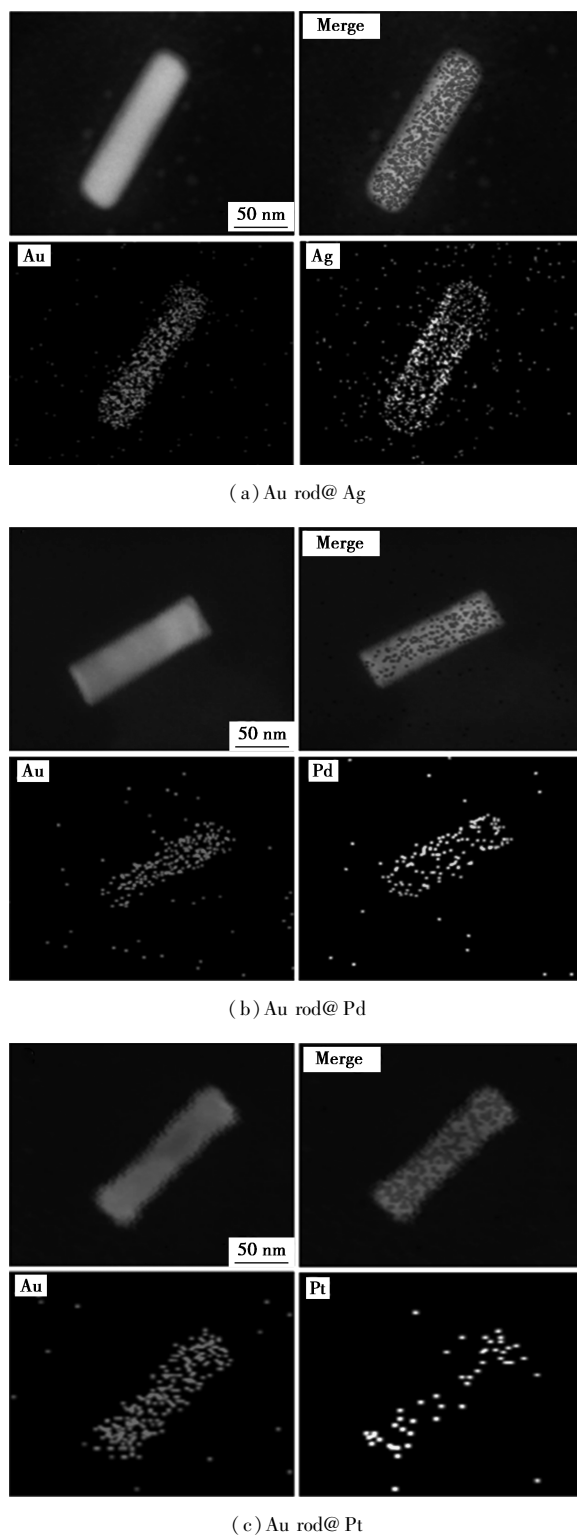
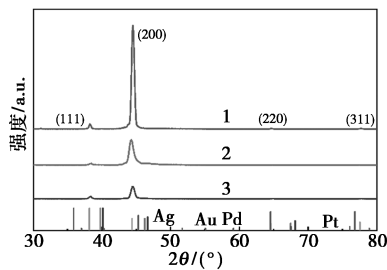


图 3 X 射线面分布能谱图

纳米结构的成功制备。研究表明,这样的元素分布方式更利于对 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附与活化<sup>[11]</sup>。

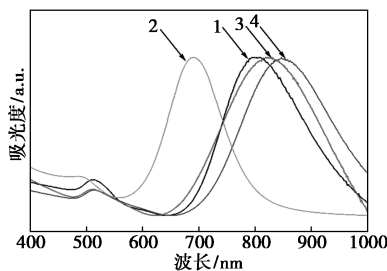
通过 XRD 表征分析催化剂的晶体结构,以解析催化位点在 Au 纳米棒表面的具体生长方式。如图 4 所示,Au rod@ M (M = Ag、Pd、Pt) 样品在 38.3°、44.6°、64.7°和 77.5°处出现了明显的衍射峰,这些衍射峰可与归属为具有面心立方最密堆积结构 Au 的 {111}、{200}、{220} 和 {311} 的衍射峰<sup>[12]</sup>。XRD 衍射图的结构表明,不同金属原子的引入并未改变 Au 纳米结构本来的晶体结构。值得注意的是,不同的样品的 XRD 衍射峰略有偏移,可以归因于不同金属原子壳层的影响,证明该核壳的生长是以 Au 纳米棒为模板的外延生长。



1—Au rod@ Ag;2—Au rod@ Pd;3—Au rod@ Pt

图 4 XRD 图

在完成 Au rod@ M 的结构表征后,进一步测试了沉积 Pt、Ag、Pd 壳层对催化剂光吸收性能的影响。如图 5 所示,Au rod@ Pt 的紫外-可见吸收光谱中出现了 450~600 nm 以及 600~1 000 nm 处的两个吸收峰,分别对应了 Au 纳米棒样品等离子共振的两个吸收模式,也就是所谓的横向模式 (T mode) 和纵向模式 (L mode)<sup>[13-14]</sup>。可以观察到在合成的等离子共振-催化位点核壳纳米结构中 Au rod@ Pt 相较于 Au rod,产生了最大程度的红移,这有效拓宽了其光吸收范围。

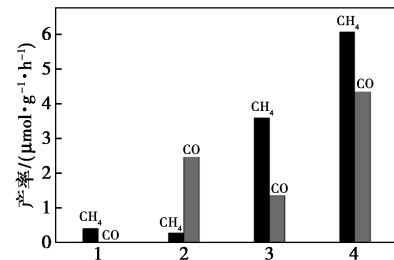


1—Au rod;2—Au rod@ Ag;3—Au rod@ Pd;4—Au rod@ Pt

图 5 紫外-可见吸收光谱

为评估活性位点修饰对 Au 纳米棒光催化 CO<sub>2</sub> 转化性能的影响,在 400 mW/cm<sup>2</sup> 全谱光照射下,于

常压 CO<sub>2</sub> 气氛中的纯水里进行性能测试(图 6)。结果表明,纯 Au 纳米棒催化 CO<sub>2</sub> 转化仅能实现 0.4 μmol/(g·h) 的甲烷产率,而在没有额外空穴牺牲剂的情况下,外延生长的方式在 Au 纳米棒表面沉积不同金属壳层而形成的等离子共振吸光中心-催化位点核壳纳米结构 Au rod@ M (M = Ag、Pd、Pt),CO<sub>2</sub> 催化转化速率的性能均有提升。尤其是用 Pt 催化活性位点对其进行修饰后,Au rod@ Pt 催化剂实现了最高的 CO<sub>2</sub> 转化速率[10.39 μmol/(g·h)],CO<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>4</sub> 的产率几乎为纯 Au 纳米棒性能的 26 倍。

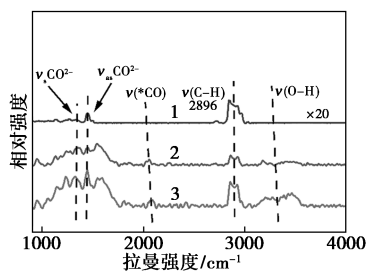


1—Au rod;2—Au rod@ Ag;3—Au rod@ Pd;4—Au rod@ Pt

图 6 使用上述催化剂时前 3 h 的 CH<sub>4</sub> 及 CO 平均产率,反应条件在直接使用 400 mW/cm<sup>2</sup> 全谱光照射下 CO<sub>2</sub> 氛围催化

为探测不同催化位点在等离子共振催化 CO<sub>2</sub> 转化中的性能差异,采用原位拉曼光谱对实际催化反应过程中,不同 Au rod@ M 催化剂表面上化学物种的吸附态进行了监测。如图 7 所示,在 Au rod@ Pt 的原位拉曼光谱中,1 275~1 394 cm<sup>-1</sup> 及 1 403~1 508 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别归属于 CO<sub>2</sub> 的对称伸缩振动 ( $\nu_s$  CO<sub>2</sub>) 和不对称伸缩振动 ( $\nu_{as}$  CO<sub>2</sub>)<sup>[15]</sup>。3 077~3 578 cm<sup>-1</sup> 的宽吸收峰对应催化剂表面吸附的羟基产生的 O—H 伸缩振动峰 ( $\nu$ O—H)<sup>[16]</sup>,随着水分解产生的 H 离子被 CO<sub>2</sub> 加氢过程持续消耗,催化剂表面的 OH 基团不断累积。拉曼信号证明了 Au rod@ Pt 纳米结构对反应底物 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 的强吸附。值得注意的是,2 043~2 075 cm<sup>-1</sup> 处的 CO 吸附态 ( $\nu$ CO) 的伸缩振动峰<sup>[17]</sup>,证实了 Au rod@ Pt 对 CO (CO<sub>2</sub> 还原过程中的重要中间物) 也具有一定的吸附能力,并促使其可以被继续加氢转化为碳氢化合物。同时,在 2 896 cm<sup>-1</sup> 处出现的 C—H 键的伸缩振动峰 ( $\nu$ C—H) 信号<sup>[18]</sup>,清楚证明了 CO<sub>2</sub> 生成 CH<sub>4</sub> 过程中,多电子-质子转移过程所产—CH, —CH<sub>2</sub> 和 —CH<sub>3</sub> 等的吸附产物。尽管 Au rod@ Pd 也存在上述振动峰,然而其拉曼峰强度显著低于 Au rod@ Pt,这归因于 Au rod@ Pd 对反应底物及中间产物的

吸附程度较弱,最终导致了其相对较低的催化性能。然而,在 Au rod@ Ag 的光谱中并未检测到 CO 吸附态的特征峰,这可能因为 Ag 位点对 CO 吸附能力不足,最终导致了 CO 的快速脱附和 Au rod@ Ag 的高 CO 选择性。虽然在 Au rod@ Ag 表面仍能检测到少量的 C—H 生成,但 CO 的快速脱附明显降低了对 H 的消耗,因而并未观察到明显的吸附态 O—H 的累积。需要注意的是, Au rod@ Ag 的光谱强度远高于 Au rod@ Pt 及 Au rod@ Pd 的光谱强度,我们将这一发现归因于 Ag 增强的拉曼信号<sup>[19]</sup>。总的来说,促进 CO<sub>2</sub> 催化转化效率的关键原因是 Pt 壳层对于 Au 纳米棒关于反应底物即 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 吸附能力的提升;同时其对中间产物 CO 合适的吸附强度,也进一步推进了光驱动多电子-质子转移生成 CH<sub>4</sub> 的反应过程。



1—Au rod@ Ag; 2—Au rod@ Pd; 3—Au rod@ Pt

图 7 原位拉曼光谱

### 3 结论

本文以外延生长的方式在 Au 纳米棒表面沉积了不同金属壳层,形成等离激元吸光中心-催化位点核壳纳米结构 Au rod@ M (M = Ag、Pd、Pt)。CO<sub>2</sub> 催化转化测试表明,沉积金属壳层后,Au 纳米棒的催化性能均有提升。其中,Au rod@ Pt 在无空穴牺牲剂的情况下表现最优,CO<sub>2</sub> 转化效率几乎为纯 Au rod 催化性能的 26 倍。Au 元素集中于核部分 Pt 元素均匀分布在周围的元素分布方式增大了 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附与活化。通过原位拉曼测试证明沉积活性位点后催化剂对反应底物 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 吸附能力的提升,是提高 CO<sub>2</sub> 催化转化效率的关键原因。此外,催化位点对 CO 合适的吸附能力,可进一步促进吸附的 CO 被继续加氢生成碳氢化合物。这项作为金属等离激元催化惰性分子的高效活化转化和吸附态定向调控提供了思路。

### 参考文献

[1] Chu S, Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable

energy future[J]. Nature, 2012, 488(7411): 294–303.

- [2] Keijer T, Bouwens T, Hessels J, *et al.* Supramolecular strategies in artificial photosynthesis[J]. Chemical Science, 2021, 12(1): 50–70.
- [3] Low J X, Cheng B, Yu J G. Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: A review[J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 658–686.
- [4] Yang J L, Wang H J, Qi X S, *et al.* Understanding the behaviors of plasmon-induced hot carriers and their applications in photocatalysis[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(10): 12149–12160.
- [5] Alberio J, Peng Y, García H. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to C<sup>2+</sup> products[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(10): 5734–5749.
- [6] Li Y Q, Lei Y M, Li D Z, *et al.* Recent progress on photocatalytic CO<sub>2</sub> conversion reactions over plasmonic metal-based catalysts[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(15): 10177–10204.
- [7] Fang H J, Pan Y S, Yan H X, *et al.* Surface deposition of Ag/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> on rod-like BiPO<sub>4</sub> to construct plasmon-induced heterostructures with ameliorated photocatalytic performance[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 127: 105722.
- [8] Sun L C, Zhang Q F, Li G G, *et al.* Multifaceted gold-palladium bimetallic nanorods and their geometric compositional, and catalytic tunabilities[J]. ACS Nano, 2017, 11(3): 3213–3228.
- [9] Liu H M, Li M, Dao T D, *et al.* Design of PdAu alloy plasmonic nanoparticles for improved catalytic performance in CO<sub>2</sub> reduction with visible light irradiation[J]. Nano Energy, 2016, 26: 398–404.
- [10] Nikoobakht B, El-Sayed M A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(10): 1957–1962.
- [11] Khanal B P, Zubarev E R. Synthesis of asymmetric one-dimensional Pd on Au bimetallic nanostructures[J]. Langmuir, 2021, 37(32): 9901–9909.
- [12] Yuzawa H, Yoshida T, Yoshida H. Gold nanoparticles on titanium oxide effective for photocatalytic hydrogen formation under visible light[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2012, 115: 294–302.
- [13] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105(19): 4065–4067.
- [14] Link S, El-Sayed M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(40): 8410–8426.
- [15] Pan Z W H, Wang K, Ye K H, *et al.* Intermediate adsorption states switch to selectively catalyze electrochemical CO<sub>2</sub> reduction[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(6): 3871–3880.
- [16] Yang H, Hu Y W, Chen J J, *et al.* Intermediates adsorption engineering of CO<sub>2</sub> electroreduction reaction in highly selective heterostructure Cu-based electrocatalysts for CO production[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(27): 1901396.
- [17] Ross M B, Dinh C T, Li Y, *et al.* Tunable Cu enrichment enables designer syngas electrosynthesis from CO<sub>2</sub>[J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 9359–9363.
- [18] Hu C, Chen X, Low J, *et al.* Near-infrared-featured broadband CO<sub>2</sub> reduction with water to hydrocarbons by surface plasmon[J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 221.
- [19] Li Y C, Wang Z, Yuan T, *et al.* Binding site diversity promotes CO<sub>2</sub> electroreduction to ethanol[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(21): 8584–8591. ■