

面向人工生态循环系统的气凝胶材料研究进展

李华鑫, 乐 弦, 肖 洲, 余显波, 孙丰垒, 薛 潮, 向军辉

(中国科学院大学材料与光电技术学院, 中国科学院大学材料与光电技术中心, 北京 101400)

摘 要: 能源危机和环境污染是当今人类社会面临的全球性难题, 减少二氧化碳(CO₂)和其他温室气体的排放, 实现碳中和是当务之急。以“能量的提供—储存—消耗—再提供”为目标的“人工生态循环”系统可以通过消耗 CO₂ 获取物质和能源并实现循环利用, 有助于缓解上述问题。气凝胶材料具有超高孔隙率、超大比表面积和超低密度等特性, 其连续三维网络结构不仅能够提供丰富的电荷转移通道, 而且可以作为载体来掺杂或负载各种有机或无机活性材料以获得催化性能优异的复合材料, 在“人工生态循环”系统, 包括光化学、电化学、储能材料等领域具有广泛的应用前景。概述了气凝胶材料在人工生态循环中光化学、电化学、人工固氮、储氢、热电材料等方面的相关应用, 并对气凝胶材料的发展前景进行了总结和展望。

关键词: 人工生态循环; 气凝胶; 碳中和; 人工光合作用; 人工固氮; 催化

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1422-14

网络出版时间: 2022-03-31



Recent Advances on Aerogels Used for Artificial Ecological Cycle System

LI Huaxin, YUE Xian, XIAO Zhou, YU Xianbo, SUN Fenglei, XUE Chao, XIANG Junhui

(Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, College of Materials Sciences and Opto-Electronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China)

Abstract: The energy crisis and environmental pollution are the existing global problems for human beings. It is a priority to reduce the emission of carbon dioxide (CO₂) and other greenhouse gases and to achieve carbon neutrality. The “artificial ecological cycle” for “(energy supply—storage—consumption—resupply)” enables to recycle and obtain material and energy *via* the consumption of CO₂ to alleviate these problems. Aerogels with a ultra-high porosity, a large specific surface area and a ultra-low density, and a continuous three-dimensional network structure can provide abundant charge transfer channels, and can be used as carriers to dope or load various organic or inorganic active materials to obtain composite materials with excellent catalytic performance for a wide range of applications in “artificial ecological cycle” system, *i.e.*, photochemistry, electrochemistry, energy storage materials and other fields. In this review, we outlined the relevant applications of aerogels in photochemistry, electrochemistry, artificial nitrogen fixation, hydrogen storage and thermoelectric materials in the artificial ecological cycle, as well as outlooked the development prospects of aerogels.

Keywords: artificial ecological cycle; aerogels; carbon neutrality; artificial photosynthesis; artificial nitrogen fixation; catalysis

第二次工业革命之后, 世界上形成了以“化石能源为主, 可再生能源为辅”的能源利用格局^[1]。减少二氧化碳(CO₂)和其他温室气体的排放, 开发和利用新的可再生能源, 实现碳中和, 已逐渐成为全

球关注的热点^[2]。寻找高效能、低能耗、环境友好的能源转换和储存材料及装置, 是全球可持续发展的重中之重^[3-4]。为应对能源危机和环境污染等世界性难题, 世界各国不断提高对新能源和可再生能源

收稿日期: 2021-08-19。 修订日期: 2021-11-04。

基金项目: 国家“世界一流大学和一流学科”建设计划项目(111800XX62); 上海瀚澎新材料科技有限公司、优澎(嘉兴)新材料科技有限公司资助新型气凝胶材料制备技术项目(Y64101D1G2); 国家自然科学基金面上项目(51375237)。

第一作者: 李华鑫(1994—), 女, 博士研究生。

通信作者: 向军辉(1970—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-19. Revised date: 2021-11-04.

First author: LI Huaxin (1994—), female, Doctoral candidate.

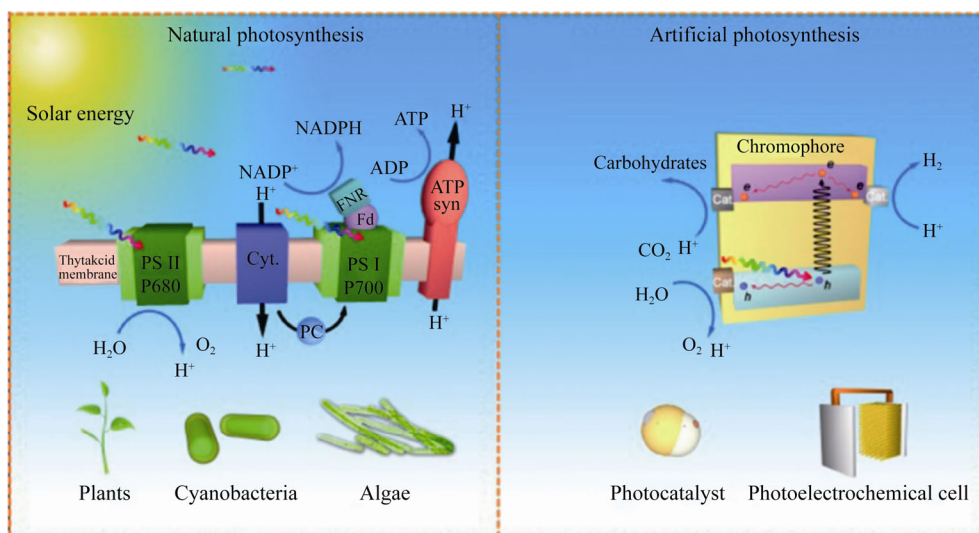
E-mail: lihuaxin17@mailsucas.ac.cn

Correspondent author: XIANG Junhui (1970—), male, Ph.D., Professor.

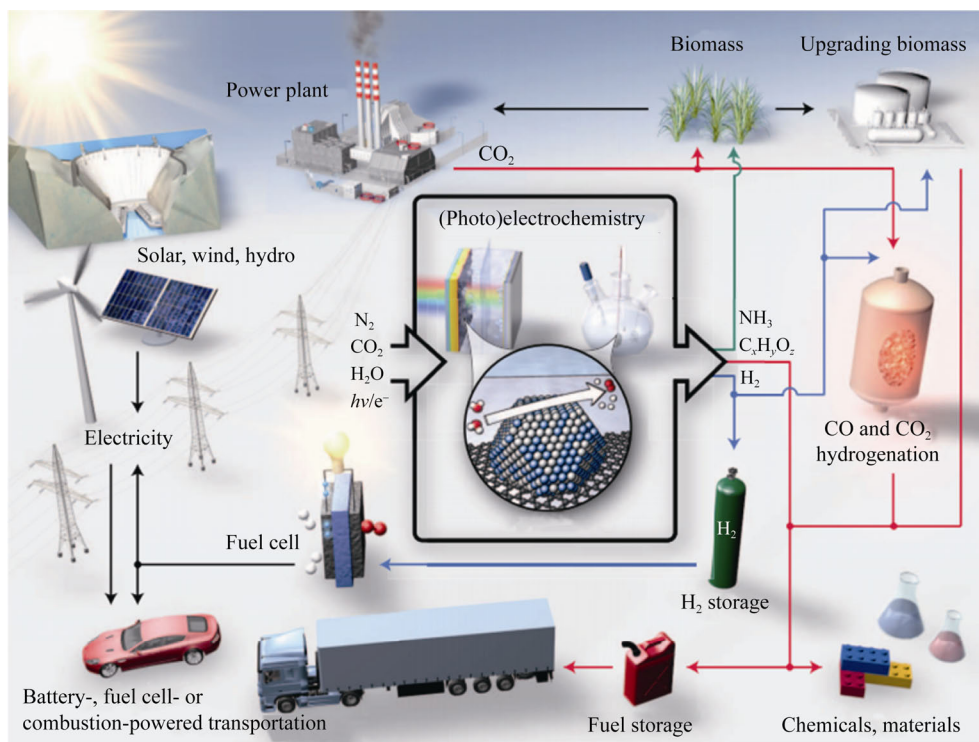
E-mail: xiangjh@ucas.edu.cn

开发利用的力度, 努力推动以高效、清洁、低碳、智能为特征的绿色能源时代的到来。模拟自然界的光合作用, 利用新能源系统(如风能或太阳能)提供电能和光能^[5-11], 催化转化可再生“能源”(水、二氧化碳^[12]、氨^[13-14], 等), 生产高燃烧值的化学产品和能源, 同时, 实现能量的储存和输运, 这种以 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 为支撑, 实现物质和能源的可再生循环过程被称为“人工生态循环”(图 1a 和图 1b)。近年

来, “碳达峰”和“碳中和”(“双碳目标”)概念已深入人心, “碳达峰”即二氧化碳的排放不再增长, 达到峰值后逐步降低。“碳中和”即企业、团体或个人测算在一定时间内直接或间接产生的温室气体排放总量, 然后通过各种形式抵消自身产生的 CO_2 排放量, 实现 CO_2 的“零排放”。中国已经承诺在 2030 年实现“碳达峰”以及在 2060 年达到“碳中和”^[15]。尽快改变中国长期以来高度依赖化石能源以及大量排放温室



(a) Conversion of solar energy to chemical fuels by natural and artificial photosynthesis approaches^[17]



(b) Schematic of a sustainable energy landscape based on electrochemistry^[1]

图 1 人工生态循环系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of artificial ecological cycle system

气体和大气污染物的状况, 倾力发展人工生态循环系统, 对于中国乃至世界的可持续发展都具有重要意义^[12, 16–17]。

人工生态循环包括以 C/H/O/N 为主的物质合成–利用–再生的“物质循环”和能量提供–储存–消耗–再提供的“能量转换”。C/H/O/N 等物质循环主要以人工光合作用和人工固氮为基础。例如, 光化学催化、电化学催化等化学方法可实现碳烃等有机燃料可以再生, 能够有效缓解世界能源短缺问题, 降低大气中 CO₂ 含量并持续提供碳中和指标^[5, 11, 18], 其中, 以析氢反应(HER)/析氧反应(OER)/氧还原反应(ORR)/二氧化碳还原反应(CO₂RR)为代表的电化学反应过程和电化学材料可用于大规模生产氢、氧、C/H 燃料转化、二次燃料电池等, 在电化学能量转化领域发挥关键作用, 也是清洁绿色能源开发和应用的重大突破。

人工生态循环系统中涉及的光化学催化/电化学催化反应都需要在催化剂作用下进行。目前对电化学催化剂的研究主要集中在高效催化剂的设计、合成、表征以及催化活性的选择性上。催化剂的催化活性主要受到 2 个方面的影响: 1) 催化活性取决于暴露的活性位点数量, 可通过调整催化剂的大小、形态和晶体结构以提供更多的活性位点来改进^[19–22]; 2) 活性位点的内在活性主要依赖于它们的微观电

子结构, 可以通过产生空位、掺杂和界面修饰等方法来调节^[23–24]。如何进一步提升催化剂的催化活性和绿色可回收性一直是学术界的热点研究课题。

气凝胶是一种具有超多孔三维纳米网络结构的固体材料^[25], 其结构具有孔隙率超高、密度超低、比表面积超大等特点。气凝胶的密度仅为 0.003~0.500 g/cm³ (约为空气密度的 2.75 倍), 被认为是“世界上密度最低的固体”^[26–27]。与传统泡沫不同, 气凝胶在纳米尺度上拥有非常小的孔隙和复杂的互连性以及纳米尺度的分形结构, 这些特性使其保温绝热性能比传统泡沫材料高约 2~5 倍^[28–29]。气凝胶材料的优良性能使其在保温隔热^[30–31], 电极材料^[32–33], 催化剂载体^[34], 传感器^[35], 环境吸附材料^[36–37], 锂离子电池^[38], 药物输送系统^[39–40]等方面具有极大的应用潜力。例如, TiO₂ 气凝胶可用于光化学催化反应^[41], 金属气凝胶可用于电化学催化反应^[42], 碳气凝胶和石墨气凝胶可作为催化剂载体^[43]等。不同于传统的催化剂, 气凝胶材料的超多孔性可以提供大量的催化活性位点, 显著提高催化效率, 促进人工生态循环的高效运转。

本文概述了气凝胶材料在人工生态循环系统的典型应用(如图 2 所示), 总结并归纳了不同种类气凝胶材料在人工生态循环系统中的最新研究成果, 并展望了气凝胶材料在该领域的研究和应用前景。

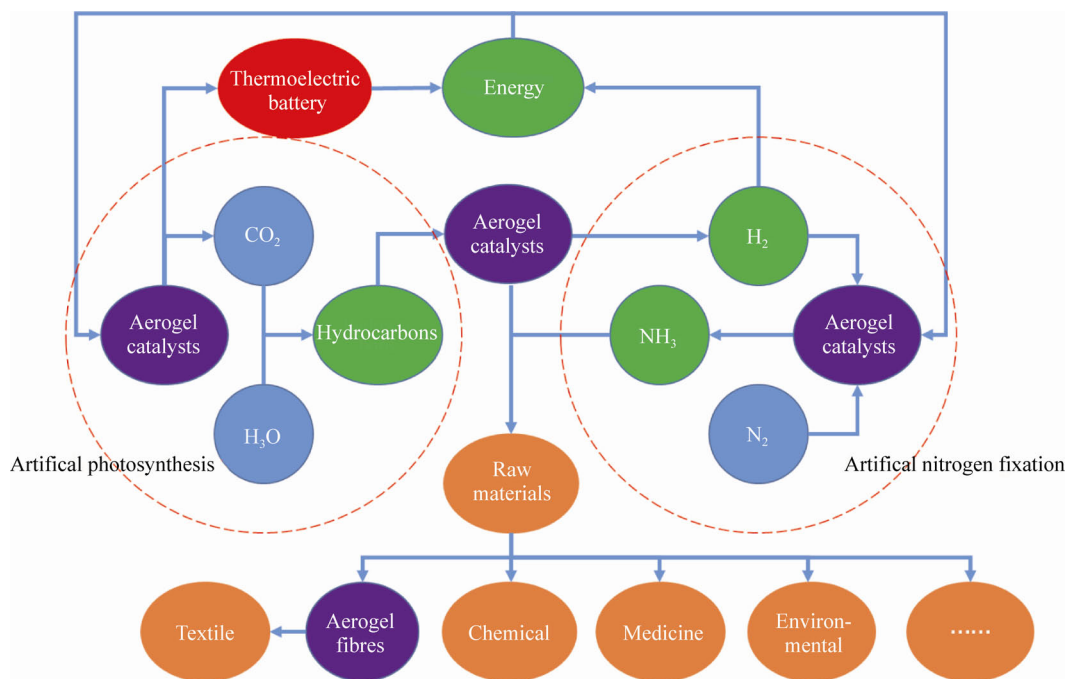


图 2 气凝胶在人工生态循环系统中的应用

Fig. 2 Application of aerogels in artificial ecological circulation system

1 物质循环

1.1 人工光合作用

人工光合作用是模拟自然界光合作用的部分或全部过程, 将 CO_2 和 H_2O 合成富能有机物, 同时释放 O_2 ^[44-45]。将气凝胶用于光化学、电化学材料, 有望实现高效的人工光合作用, 满足人类对 C/H/O 化合物持续增长的需求, 助力实现碳中和的目标。

1.1.1 气凝胶材料在电化学材料中的应用 近年来, 由于能源短缺和环境污染问题, 氢燃料电池和金属空气电池等新型能源转换和储存技术受到广泛关注。电化学是这些技术中不可替代的关键组成部分, 受到了研究人员的广泛关注和深入研究^[9-10, 46]。然而, 大多数电化学催化材料仍然存在着活化电位高、成本高和稳定性差等问题。因此, 设计和制备具有高催化活性、高效、高稳定性的电化学催化剂是亟待解决的问题之一^[47-49]。气凝胶的三维网络结构不仅形成了电荷传输的导电通道, 而且还可以用作掺杂或负载各种有机或无机活性材料的框架^[27-28], 这种分形特征可用于合成具有优异性能的复合材料, 在电化学中得到了广泛的应用^[50]。目前, 用于电化学的气凝胶主要分为金属气凝胶、碳气凝胶和石墨烯气凝胶。

Ni、Co 等金属气凝胶以及一些多金属复合气凝胶, 可在 OER、HER、ORR 和 CO_2RR 中被用作电化学催化剂。金属气凝胶材料在电化学中的优势主要体现在以下几个方面^[51-52]: 1) 三维网络的多孔结构使金属气凝胶具有超大比表面积, 从而进一步改善了质子-电子传递过程, 使反应物容易在活性位点扩散, 提高了催化剂的催化活性; 2) 金属气凝胶主要由小于 10 nm 的相互交联纳米链组成, 该纳米尺寸是电化学反应的最佳尺寸; 3) 此外, 线性纳米链结构使金属气凝胶具有“自支撑性”, 因此使其具有更好的耐久性和稳定性, 进一步提高了催化剂的寿命。

氢能是生态系统中一种高效、清洁的能源, 自 20 世纪 70 年代以来一直被认为是化石燃料的理想替代品, 而电解水被认为是其大规模生产的关键技术^[53]。水分解反应可分为析氢(HER)和析氧(OER)半反应, 然而, 反应动力学慢和较高的过电位极大地限制了电解水的发展。气凝胶的三维多孔结构可有效提高电化学过程中电子和离子的传递途径, Chen 等^[54]设计并制备了一种具有三维(3D)结构的二硫化钼量子点(MoS_2QD)气凝胶, 可在酸性、中性

和碱性(如海水)真实生态环境中有效地用作 HER 电化学催化剂使用。此外, 该催化剂具有超低的过电位(53 mV)和在 0.5 mol/L 硫酸中超过 100 h 的电化学稳定性。Gao 等^[55]采用一步自凝胶法和超临界干燥法制备了 Au 改性分层多孔 Ni 气凝胶。结果表明, 掺杂 3% (摩尔分数) Au 的 Ni 气凝胶只需要 377 mV 的低起始电位水平就能驱动 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的大电流密度, 而 Ni 气凝胶需要的起始电位水平为 428 mV。此外, 3% Au 掺杂 Ni 气凝胶在长期运行下具有优异的稳定性。气凝胶的层状多孔结构为催化剂提供了丰富的活性催化位点, 催化剂中的 Au 进一步加速了电子转移, 更有利于 OER 反应。

近年来, 研究人员还利用金属气凝胶对 CO_2 进行电化学还原, 实现了 CO_2 生成烃类的高效还原。Wang 等^[56]利用共还原法制备了用于电化学 CO_2 还原为 CO 的 Ag-Cu 双金属气凝胶。研究表明, $\text{Ag}_{88}\text{Cu}_{12}$ 金属气凝胶的疏水性、三维网络多孔结构、丰富的晶界和几何效应的协同作用促进了催化剂与 $\text{Ag}_{88}\text{Cu}_{12}$ 中 *COOH 中间体之间的吸附, 提高了催化剂的性能。Ma 等^[57]设计并开发了一种非贵金属 Bi-Sn 复合金属气凝胶(图 3), 其三维网络结构的提供了更多的反应活性位点, 并且对甲酸具有高度的选择性, 实验证明了甲酸的 Faraday 效率高达 93.9%。在 DFT 计算中, Bi 和 Sn 的共同存在优化和降低了甲酸产生时的反应能量势垒, 并提高了催化活性。上述 2 种简单易行的合成方法为金属气凝胶在 CO_2RR 中的应用提供了一条新的途径, 为进一步的工业化奠定了基础。

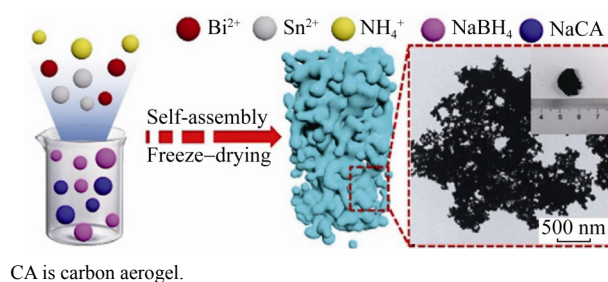


图 3 Bi-Sn 气凝胶材料制备示意图^[57]

Fig. 3 Illustration of the synthesis of Bi-Sn aerogel^[57]

电化学反应涉及 3 个过程: 物质转移、电荷转移和界面反应, 因此反应过程中的传质率、电子迁移率和暴露的活性位点会影响碳材料的催化活性。碳气凝胶的三维网络结构可以为物质扩散和加速传质提供通道, 同时暴露出更多的活性中心, 以确保反应物与电极材料之间的充分接触。催化活性元素的负载/掺杂作为修饰催化剂电子结构的最直接的

手段之一,一直是电化学催化剂各个研究领域的热点课题。碳气凝胶由于其独特的三维结构和优良的电导率,被广泛用作电化学材料或载体。Hong 等^[58]报道了一种“原位固相聚合”策略来合成用于 ORR 的 N 掺杂碳气凝胶。该合成策略有效避免了金属的团聚,成功制备了单分散的 Fe/Fe₃C 纳米颗粒 N 掺杂碳气凝胶,并将其应用于 ORR 催化反应。碳气凝胶的高比表面积增强了催化剂的反应活性,促进了质子的迁移,提高了催化活性。同时,合成策略也为其他材料的合成开辟了新的途径。

无金属 N 掺杂是提高碳气凝胶电化学性能的有效手段之一。根据 N 原子与 C 原子的结合形式, N 掺杂到 sp^2 杂化 C 结构可以形成不同的掺杂形式,主要是石墨-N、吡啶-N 和吡咯-N (图 4)^[59–61]。N 的掺杂形式和掺杂形态对碳材料的电催化性能至关重要,吡啶-N 和吡咯-N 主要位于材料的边缘和缺陷位点,它们不会增加离域 p 轨道中的电子数量,而石墨-N 掺杂会在离域 p 轨道中引入额外的电子。Zhang 等^[62]采用简单的化学氧化聚合方法合成了由均相聚吡咯(PPy)纳米管组成的三维 N 掺杂碳纳米管气凝胶,并将其用作高性能的无金属 ORR 催化剂。研究表明,导电石墨-N 和有效活性位点在 1 050 °C 同时出现,并且酸性条件下的 ORR 行为遵循准四电子途径。经过 1 500 次加速降解试验后,ORR 稳定性优于市售 Pt/C 催化剂。除了掺杂 N 的碳气凝胶外,硼(B)、氧(O)、硫(S)、氟(F)和磷(P)也可以掺杂来修饰碳气凝胶。Chen 等^[63]首次合成并报道了 N、P 掺杂的碳气凝胶(NPCA),并用于促进 CO₂ 电化学还原为 CO。DFT 计算揭示了 NPCA 的

动力学特性,结果表明吡啶-N 可以提高 CO₂RR 的活性,而 P 能阻碍 *H 的吸附,从而提升 CO₂RR 的高选择性。因此, N 和 P 的共掺杂协同促进了 CO₂ 的转化。

石墨烯及其衍生物由于具有二维结构、优异的电导率和易于功能化等特殊性质,在能源领域引起了广泛的关注。与二维石墨烯相比,石墨烯气凝胶由相互连接的层状结构组成三维网络,在微观和宏观尺度上形成层状结构,更有利于提高其比表面积,因而使石墨烯气凝胶具备优异的导电性。近年来,越来越多的研究报道了石墨烯气凝胶在电化学材料中的应用。

Cao 等^[64]在室温条件下通过简单的表面吸附化学还原方法成功地将聚丙胺(PA)功能化的超细铑纳米粒子(Rh-uNPs)均匀地负载在三维石墨烯-气凝胶聚烯烃(GA)纳米复合材料上,结果表明, PA@Rh-uNPs/GA-5000 纳米复合材料(5 000 为 PA 的分子量)在 pH 值为 1~14 范围内的电解质中表现出优异的 HER 活性和耐久性。然而,尽管贵金属掺杂石墨烯气凝胶在各种电化学指标中都表现出优异的性能,但其昂贵的价格和成本限制了贵金属催化剂的开发和应用。通过设计和精确控制掺杂过渡金属(如 Fe、Co、Ni 等)及其金属氧化物的石墨烯气凝胶也可以表现出优异的电化学性能。Yuan 等^[65]制备了硼氮掺杂钴负载石墨烯气凝胶并用于 ORR。在这种三维纳米结构中, CoO_x 纳米粒子均匀地分布在石墨烯表面。在 0.1 mol/L KOH 溶液中, ORR 的起始电位、半波电位和极限电流密度分别为 -0.02 V (vs. Ag/AgCl)、-0.3 V (vs. Ag/AgCl) 和 5.6 mA/cm², 与商用的 20% (质量分数) Pt/C 催化剂相当。结果表明,气凝胶的三维网络结构、独特的电子结构以及吡啶-N 与 BC₃ 相的协同作用是催化剂具有良好电化学活性的主要原因。这项研究为三维石墨烯纳米结构在 ORR 中的应用提供了一些启示,并可以推广到其他电化学体系。Gu 等^[66]成功设计并制备了 Ni/Fe 纳米颗粒(Ni₃FeN NPs)负载氧化石墨烯气凝胶(Ni₃FeN/r-GO),用作高效稳定双功能(OER 和 HER)电化学催化剂。DFT 计算表明, Ni 和 Fe 之间的协同效应可以改变双金属氮化物的电荷分布,从而优化了材料表面的电子结构。此外,由于纳米气凝胶的高连通性和高电导率, r-GO 的三维层状电导率结构可以提高电子传输和催化活性。该研究为探索一种简单而环保的生物质转化途径提供了一种方法,为制备性能优良的水溶性双金属氮化物体系提供了一条新

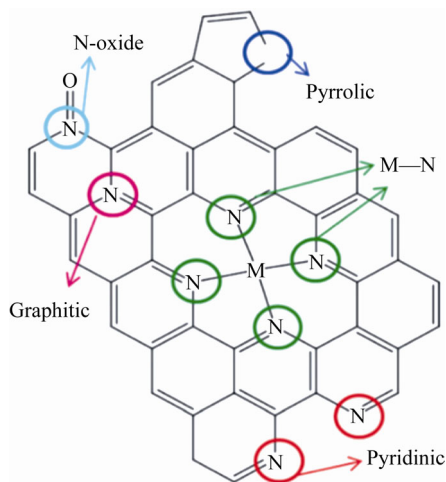


图 4 N-C 催化剂中不同化学环境中氮原子的结构模型^[59]
Fig. 4 Structural models of nitrogen atoms in various chemical environments in the N-C catalyst^[59]

的途径。

1.1.2 气凝胶在光化学材料中的应用 光化学技术被认为是解决环境污染和能源危机最关键的技术之一。然而, 光化学催化剂大多以粉末的形式存在, 而粉末形式的催化剂往往容易团聚结块且不便回收, 极大限制了其实际应用。相比之下, 气凝胶基催化剂由于具有宏观可操作性和可回收性以及高比表面积而备受关注。随着合成技术的发展, 气凝胶光化学材料的种类已经从传统的氧化物和硫化物气凝胶扩展到目前的复合气凝胶。此外, 它们的应用已经从最初的物理吸附发展到目前的光化学反应, 包括环境修复和清洁能源的生产, 如光降解有机污染物和光解制氢。

TiO_2 纳米材料在光化学制氢和环境污染处理方面引起了研究人员的极大兴趣^[67]。 TiO_2 气凝胶因其高比表面积、结构稳定、无毒无害以及强氧化能力而备受关注。此外, 催化反应的发生也取决于 TiO_2 的晶体形态, 如金红石、锐钛矿相等。因此, 多孔 TiO_2 气凝胶除了需要满足高比表面积的特性, 还需要呈现特定的晶型结构。目前对 TiO_2 气凝胶的研究主要集中于: 1) 设计一个合理的制备途径来增加 TiO_2 气凝胶的比表面积; 2) 通过构建金属界面来调节能带结构; 3) 通过引入氧空位和元素掺杂来改变金属价态^[68-70]。

Yue 等^[71]采用溶剂热法合成具有高比表面积、高光化学催化降解率的 TiO_2 气凝胶协同改进策略(图 5)。所合成的 TiO_2 气凝胶显示出独特的锐钛矿晶体结构, 并且显示出更高的比表面积($>300 \text{ m}^2/\text{g}$)。光化学性能测试表明, 紫外光照射 35 min 后, 光催化降解甲基橙(MO)的效率达到 97%, 且材料对甲基橙的降解效率远高于商用 P25 粉末。协同改进的合成策略大大提高了 TiO_2 气凝胶光化学的活性, 但其不足之处是制备工艺复杂且成本昂贵, 不利于工业化生产。基于上述研究基础, Yue 等^[72]继而提出了

一种制备高比表面积($>400 \text{ m}^2/\text{g}$)、多孔核壳结构和锐钛矿型晶体结构 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 气凝胶材料的简单合成方法。首先常压干燥法制备结构稳定的、不同尺寸的 SiO_2 微球骨架, 然后通过液相沉积法制备了具有 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 多孔核壳结构的气凝胶材料。需要指出的是, 壳层中的 SiO_2 微球不仅起到阻挡相邻 TiO_2 纳米晶间电荷转移的作用, 而且在晶界产生大量的体缺陷, 阻碍电子-空穴复合。除此之外, 合成方法简便绿色, 光化学催化效率高, 具有工业化生产的潜力, 研究表明, TiO_2 的锐钛矿晶体结构分布于 $\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ 多孔核壳结构表面, 气凝胶自身的多孔结构使其表现出优异的析氢速率, 在实验优化的条件下, H_2 的产率大约是商业 P25 粉末的 3 倍。

贵金属与半导体的耦合可以有效提高可见光响应范围和电荷分离效率。Zhao 等^[73]采用溶胶-凝胶法结合超临界干燥技术, 成功合成了具有增强可见光化学活性的 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 三元复合气凝胶。研究表明, 在经过 800°C 热处理后, TiO_2 具有锐钛矿晶体结构, 通过调整 TiO_2 中的 Si 物质的量可以调节 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 的孔隙结构, SiO_2 的存在有助于保持光化学效果的长期稳定性, 而 Ag 粒子有利于降低材料电荷转移的电阻, 减少电子-空穴的复合。因此, 在 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 三者协同作用下, 使其具有更高的光化学活性和更持久的稳定性。

石墨烯气凝胶是由相互连接的三维网络结构单元组成, 这种三维多孔整体材料结构可以提供较大的比表面积, 更有利于光的收集和吸附。此外, 气凝胶的三维多孔结构从本质上可以抑制亚基的聚集或叠加, 从而暴露出催化表面反应的更多活性位点和增强光化学反应。

Lu 等^[74]报道了一系列通过添加不同质量比的无金属商业化 Elicarb 石墨烯(EGR)掺杂还原 GO(RGO)-Eosin Y 气凝胶(RGO@EGR-EY 气凝胶)的合成方法。所制备的 RGO@EGR-EY 气凝胶与 RGO

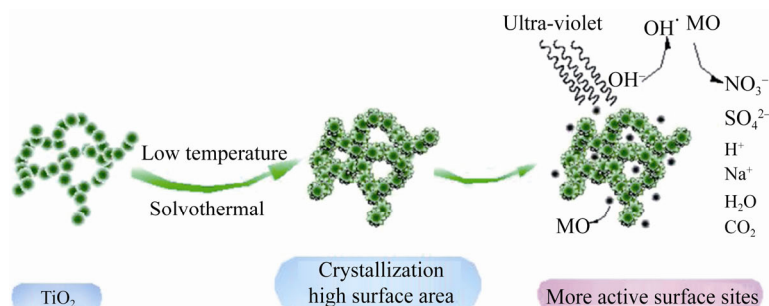


图 5 甲基橙(MO)光化学分解机理示意图^[71]

Fig. 5 Schematic representation of the methyl orange (MO) photocatalytic decomposition mechanism^[71]

气凝胶相比, 整体三维结构更加完整、高电导率以及高可见光活性。这项工作有望通过利用商业化的高导电石墨烯, 构建更高效的气凝胶基人工氧化还原催化剂, 为提高 RGO 气凝胶开辟新的应用领域。非贵金属催化剂二硫化钼(MoS_2)因其优异的化学和电子性能而受到广泛的研究。Qiao 等^[75]创造性地提出一种零维(0D) TiO_2 /二维(2D) MoS_2 /三维(3D)石墨烯气凝胶/复合材料, 并成功地制备了三维三元 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ /石墨烯气凝胶。Qiao 等将 0D TiO_2 纳米粒子负载在 2D MoS_2 纳米片上形成一个具有紧密连接的二元异质结, 然后将 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 二元异质结嵌入了 3D 石墨烯气凝胶互穿网络中。利用光电化学系统对 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ /石墨烯气凝胶的光催化性能进行的测试结果表明, 在 0.6 V 下 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ /石墨烯气凝胶的光电流密度提高到 $105 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 约为纯 TiO_2 的 10 倍。由于 3D 石墨烯气凝胶独特的的多孔结构, 使得 $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ 异质结具有巨大的比表面积、最大的反应位点、优异的导电性和正耦合效应, 从而提高了光化学产 H_2 和光降解性能。

聚合物气凝胶是无机气凝胶的模板材料, 由于其超聚合特性, 常用于制备各种高比表面积、高催

化活性的光化学有机-无机杂化气凝胶。具有光化学催化活性的无机材料在有机聚合物的聚合或凝胶化过程中形成三维网络结构, 并通过较强的聚合物链连接得到高强度的有机-无机非均相气凝胶^[76–77]。

Zhou 等^[78]采用 1-丁基-3 甲基甲咪唑氯化铵 ([Bmim]Cl) 离子液体作为溶剂, 通过溶解-再生方法制备了聚苯胺(PANI)修饰的纤维素气凝胶。气凝胶对亚甲基蓝(MB)具有良好的光化学降解活性, 自然光照射 2 h, MB 降解率达 95%。通过这种简单的溶解-再生方法得到的纤维素气凝胶具有优异的持久性和增强的光化学活性, 使得这种方法具有大规模应用的潜力。Jiang 等^[79]用通过聚合苯胺合成了具有三维网络纳米结构的聚苯胺水凝胶, 并将 TiO_2 纳米颗粒负载在水凝胶的三维基质上, 最后通过真空干燥得到 PANI/ TiO_2 复合气凝胶。结果表明, PANI/ TiO_2 复合三维材料具有吸附协同作用, 能有效去除有机污染物(图 6)。PANI/ TiO_2 复合材料的三维网络结构具有反应活性高、不易分离、易回收等优点。这项作为无机纳米复合材料的制备提供了新思路, 并展示了在去除水中各种污染物方面的潜在应用。

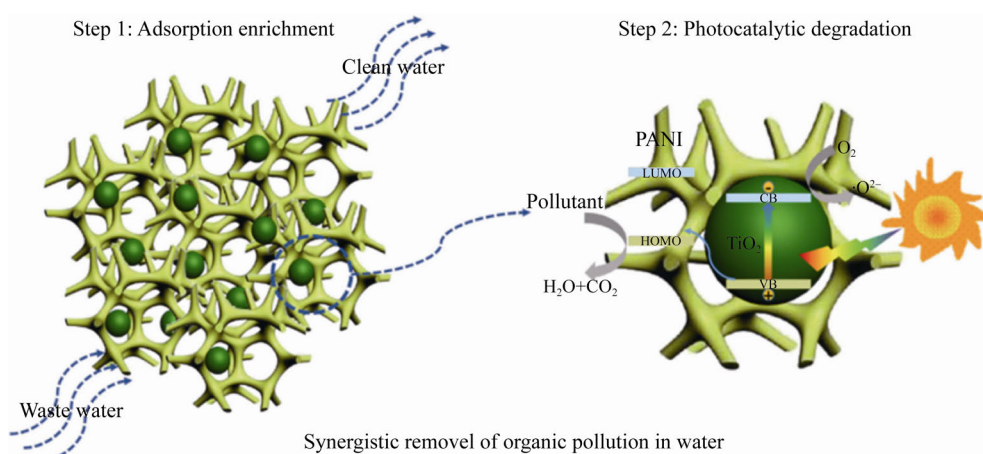


图 6 紫外光照射下 PANI/ TiO_2 气凝胶协同去除机理的示意图^[76]

Fig. 6 Schematic drawing illustrating the synergistic removal mechanism of polyaniline (PANI)/ TiO_2 hydrogel under ultraviolet (UV) light irradiation^[76]

1.2 人工固氮

氨(NH_3)是一种重要的工业原料, 高效的氢载体和新兴的航运燃料, 也是人类社会和生态系统最有价值的化学物质之一^[80]。随着全球粮食和能源危机的加剧, 对 NH_3 的不断增长的需求刺激了对人工固氮的研究热潮。在工业上, 氨的合成仍然依赖于传统的 Haber-Bosch 工艺, 这不仅要求高温(300°C)和高压(15 MPa)等苛刻的反应条件, 而且消耗大量能源, 约占全球能耗的 1%~3%^[81–82]。此外,

Haber-Bosch 的工艺是以天然气重整产生的 H_2 为基础, 整个过程将会排放出大量的 CO_2 , 造成环境退化和温室效应。鉴于上述情况, 迫切需要开发一种绿色、可持续和环保的氨工艺, 以取代 Haber-Bosch 工艺^[83–84]。

利用太阳能、风能等环境友好能源实现常温、常压下人工固氮是十分有前景和必要的发展方式, 在环境温度和压力条件下的电化学催化反应已被证明对氮还原(NRR)反应是有效的, 例如, 金属有机

框架(MOF)^[85-87]和石墨烯^[88-89]催化剂具有高 NRR Faraday 效率。因此,电化学催化被认为是可以有效替代传统的 Haber-Bosch 制备氨的方法之一。在上文中,介绍了金属气凝胶、碳气凝胶和石墨烯气凝胶在 OER、HER、ORR 和 CO₂RR 中的应用研究。然而,由于 NRR 反应的实验条件要求更高,如超净实验空间、超纯 N₂、精密的检测设备等因素^[90-91],产物 NH₃ 的检测也受到空气中 NH₃ 浓度的影响,NRR 仍然面临着高效电化学催化剂的巨大需求,以激活惰性 N≡N 键和催化反应的低 Faraday 效率限制了 NRR 的发展。

目前,气凝胶在 NRR 中的应用报道还较少,其三维互连网络和高孔隙率的独特结构有助于增加比表面积并提高电荷转移效率,是优化电化学效果的重要有利因素。此外,自支撑气凝胶还具有优越的稳定性,作为 NRR 的电化学催化剂或载体具有很大的应用潜力。

Liu 等^[92]报道了一种具有导电和弹性的自支撑 TiO₂ 纳米纤维气凝胶(TiO₂-NAs),并直接作为电化学催化剂用于环境固氮。其是通过柔性 TiO₂ 纳米纤维的定向自组装,然后再进行锂还原而制造的。分层有序的多孔网络结构,确保了良好的弹性和结构稳定性。为了解决不利于电化学的 TiO₂ 的极低导电性,气凝胶进一步进行锂还原,由此产生大量的氧空位(OVs)来调节 TiO₂ 的电子结构,电导率高达 38.2 mS/cm。此外,密度泛函理论(DFT)计算表明,这些 OV 可以促进氮的吸附和活化,有助于提高电化学催化活性。通过靛酚蓝法测定,其 NH₃ 产率为 4.19×10^{-10} mol/(s·cm²),Faraday 效率为 20.3%。该团队也报道了中空碳纳米纤维气凝胶(HC NFA)负载二维纳米材料的 NRR 催化剂^[93]。他们通过简便、有效的空位调控策略,通过合理地引入 2 种不同的二维硫系化合物,即过渡金属二卤代物(MoSe₂)和后过渡金属一卤代物(GaSe),合成了一种高孔隙、高导电、超轻、高弹性、硒空位可调的 Ga-Mo-Se (Ga_yMo_{1-y}Se_{2-x})中空碳纳米纤维气凝胶(HC NFA)。DFT 模拟表明,在 MoSe₂ 中引入 Ga 并伴随 Se 空位的形成,能够降低 N₂ 吸附和还原的自由能垒。得益于独特的结构设计及基体活性优化,中空碳纳米纤维气凝胶负载的二维 Ga-Mo-Se 在 -0.3 V vs. RHE (标准氢电极)的电势下,氨产率为 2.57×10^{-10} mol/(s·cm²),Faraday 效率为 26.5%。该项工作为二维纳米材料活性调控以及高性能固氮催化剂的开发提供了新思路。Liu 等^[94]报道了一种由 MoO₂ 和 FeS₂

(MoO₂/FeS₂/GA)支撑的三维石墨烯气凝胶(GA),以模拟 MoFe 硝化酶,用于开发 NRR 电化学催化剂。结果表明,每毫克催化剂在 0.1 mol/L HCl 电解液中 NH₃ 产率为 40.18 μg/h mg_{cat}⁻¹,在 0.25 V vs. RHE 电位下的 Faraday 效率(FE)为 37.44%。与 GA、FeS₂/GA 和 MoO₂/GA 以及其他 NRR 电化学催化剂相比,其电化学性能最优。该研究不仅可以在常温常压下制备 NH₃,而且为 NRR 的三维支撑气凝胶电化学催化剂载体的设计提供了新的思路。

2 能量转换

第 3 次科技革命以来,能源已经成为世界各国经济的命脉。世界经济的现代化,得益于化石等不可再生能源,如石油、天然气、煤炭的广泛应用,然而,这些不可再生能源将在有限的时间内宣告枯竭。化石能源与原料链条的中断,必将导致世界经济危机和冲突的加剧,最终葬送现代市场经济^[95-96]。为了减少对化石燃料的依赖,加强对能源/燃料替代用品的研究已成为主流趋势,主要的替代能源有:燃料电池^[97]、生物能^[98]、太阳能^[99]、潮汐能^[100]和风能^[101]等。但是迄今为止只有水利发电和核能有明显的功效。太阳能虽然用之不竭,但转换效率还有待提高,其他新能源也分别存在各种制约因素。模拟自然生态系统,通过人工生态循环系统实现高效率的能量转换,是有效缓解能源危机的重要途径之一。

2.1 气凝胶在储氢领域的应用

氢能作为一种新型清洁二次能源,具有原料来源丰富、能源密度高、环保、储存方法多样等优点。因此,大规模应用氢能对促进人类能源问题的解决具有重要意义^[102-104]。实现氢能的大规模应用需要解决氢气的制备、储存和应用等关键问题,然而,经济高效的储氢技术以及安全性等问题是制约氢能使用的关键^[105-106]。目前少部分储氢材料具有较高的储氢能力,如金属氢化物^[52]和金属有机框架(MOF)^[107-109]等。尽管储氢条件苛刻(77 K、 6.0×10^6 Pa),氢气的吸收释放率低,但多孔结构、高吸附容量的多孔炭材料可实现反复吸脱氢过程,因此,人们倾向于选择多孔炭材料代替金属氢化物作为新一代储氢材料^[110]。常见的碳基储氢材料包括碳纳米管、石墨烯、高比表面积活性炭和碳气凝胶。其中,碳气凝胶具有丰富的纳米尺度(1~100 nm)孔隙、孔隙度高(80%~98%)、比表面积大(600~3 200 m²/g)、结构可控、易于掺杂等优点,已成为最有前途的储氢材料

之一^[111–112]。

Lawrence-Laivermore 国家实验室和 Kabbour 的研究表明, 采用超临界干燥的碳气凝胶在 77 K 和 3×10^6 Pa 压力下的氢吸附量为 5.3% (质量分数), 在 77 K 和 6.89×10^5 Pa 压力下的氢吸附量为 5.9%。此外, 氢气的吸附量大约与碳气凝胶的制备工艺、孔结构和比表面积有较大关系^[113]。Tian 等^[114]的后续研究表明, 碳气凝胶的孔结构可以通过不同的活化方法进行调整, 可有效提高碳气凝胶的比表面积 ($2\,139\text{ m}^2/\text{g}$), 并且采用真空冷冻干燥的方法, 在 77 K 和 3.5×10^6 Pa 压力下制备的碳气凝胶(CAs)具有 5.2% 的吸氢性能, 与超临界干燥法的结果相当。

Singh 等^[115]以间苯二酚和甲醛为原料, 采用溶胶-凝胶法和常压干燥法合成了纯 Pt 掺杂 CAs。所采用的最佳合成条件保证了亚微孔(0.30~1.46 nm)的优势, 有利于储氢。结果表明, 在 77 K 以亚微孔为主的 CAs 可获得约 5.65% 的储氢容量。氢的吸附/解吸研究表明, 在室温和液氮温度是完全可逆的。CAs 的机理分析表明, 亚微孔中的储氢是通过体积填充机制而不是表面覆盖机制实现的, 这可能导致

冷凝。

碳气凝胶的储氢行为是通过物理吸附进行的, 物理吸附是一个放热过程, 氢与碳气凝胶之间的相互作用较弱, 因此为了考虑吸附效率, 吸附过程需要在低温(通常在 77 K 液氮温度)下进行。随着温度的升高, 材料的储氢能力明显降低, 离实际应用的要求还有一定差距。因此, 有必要通过一定的手段提高碳气凝胶的室温储氢能力, 增强材料与氢的相互作用。近年来, 人们利用铂、铜、钴等过渡金属对碳气凝胶进行表面修饰, 增强碳基体与氢的相互作用, 并在碳气凝胶体系中引入化学吸附和溢出效应, 以提高碳气凝胶的储氢性能。

如图 7 所示, Zhong 等^[116]采用辐射方法制备铂掺杂碳气凝胶(CAs-Pt)。结果表明, 辐照后的 CAs 网络中不仅存在大量的 Pt 纳米球, 而且还存在大量的 Pt 纳米颗粒。原始 CAs 和 CA-Pt 样品在常温条件下的吸氢能力为 Pt 的溢出效应提供了直接证据。在常温 298 K 和 5×10^6 Pa 压力下, CAs 和 CAs-Pt 的最大贮氢量分别为 0.24% 和 0.78%, Pt 的掺杂大大提高了常温条件下 CAs 的吸氢能力。

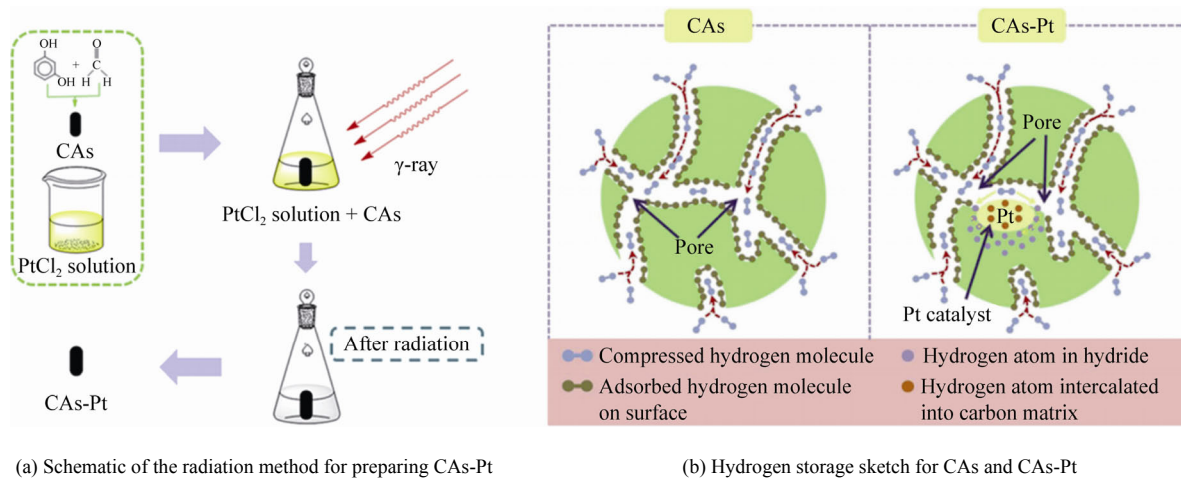


图 7 CAs-Pt 制备示意图以及 CAs 和 CAs-Pt 储氢对比^[116]

Fig. 7 Schematic of the preparing CAs-Pt and comparison of CAs and CAs-Pt for hydrogen storage^[116]

2.2 气凝胶在热电领域的应用

热电(TE)材料是一种能实现热能和电能相互转换的功能材料, 1821 年发现的 Seebeck 效应和 1834 年发现的 Peltier 效应为热电能量转换器和热电制冷的应用提供了理论依据^[117–118]。热电转换技术可将自然界和人类活动产生的余废热直接转化为有效电能, 具有无传动部件、不排放燃烧污染物、安全可靠、应用温度范围宽等特点。热电装置可以直接将太阳、放射性同位素、汽车尾气、工业生产余热甚

至人体散发的热量转化为电能, 有效提高能源利用率。开发高质量、高性能、高效率的热电材料在推动绿色环保、可持续发展道路上具有重要的战略意义。气凝胶具有三维网络结构, 可以提供多种电子传输路径, 从而提高电导率, 例如石墨烯气凝胶、碳气凝胶等中存在丰富的结点和界面, 采用高孔隙率结构用作热电材料可以降低材料热导率, 利于产生较大的温差, 从而有利于提高材料的热电优值(ZT), 是一种理想的热电材料或热电材料载体。

导电聚合物基复合气凝胶薄膜具有良好的柔性和超低的导热系数, 是一种理想的热电材料。Wang 等^[119]提出了一种简单的冷冻干燥方法来制备独立的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT:PSS)气凝胶膜, 而不添加任何交联剂。他们系统制备了一系列 PEDOT:PSS/碲纳米线(Te-NWs)复合气凝胶膜, 并基于串联和并联模型研究了二元复合体系的结构与电荷输运机制的关系。在室温下, 热电优值(ZT)约为 2.0×10^{-2} 。基于这种柔性和高度增强的 TE 性能, 制备了 p 型 PEDOT:PSS/TE-NWs 气凝胶薄膜和 n 型碳纳米管纤维组成的原型 TE 发生器样机, 在 60 K 温度梯度下, 输出功率可达 $1.28 \mu\text{W}$, 可用于可穿戴电子器件。本研究为优化高功率因数、低热导率的复合气凝胶薄膜的 TE 性能提供了一条有效途径。

在过去 10 a 研究中, 聚合物-石墨烯或碳纳米管热电复合材料取得了一些重要进展, 这主要是由于有机单体原位聚合的模板效应以及其高导电性(σ)。Tan 等^[120]通过构建三维双互连网络多孔微结构来实现 rGO/单壁碳纳米管(SWCNT)杂化气凝胶的增强热电性能和去除有机溶剂的双重功能(图 8)。杂化气凝胶电导率的提高主要归功于三维互连网络微结构, 以促进多种电子传输。电导率(σ)、Seebeck 系数(S)和导热系数(κ)这 3 个热电参数可以独立调整, 并且可以实现大大增强的 ZT 值。特别地, 杂化气凝胶显示出 8.03×10^{-3} 的高 TE 优值, 并且在高压压缩应变下, 电导率大大增加, Seebeck 系数仍保持不变。此外, 杂化气凝胶表现出对各种有机溶剂的高吸收能力和对低沸点有机溶剂的良好回收能力。双功能的 rGO/SWCNT 杂化气凝胶为新型碳纳米颗粒混合材料的制造提供启示, 并在能源和环境问题上提供更广泛的潜在应用。

为了实现从材料到应用的跨越, 基于热电材料特殊的热-电转换功能, 热电-电池复合系统也成为目前研究的热点方向之一。Dong 等^[121]首次在有二维石墨烯片作为特殊交联剂的情况下, 将具有中空核心和微孔外壳的亚微米大小的碳球组装成大块气凝胶。由此得到了低密度的石墨烯交联空心碳球(GHCS)气凝胶具有超低密度($51 \sim 67 \text{ mg/cm}^3$)、高导电性($263 \sim 695 \text{ S/m}$)和高比表面积($569 \sim 609 \text{ m}^2/\text{g}$)。将 GHCS-气凝胶应用于电池, 其最大输出功率为 1.05 W/m^2 , 相对于 Carnot 引擎的最大能量转换效率为 1.4%, 超过了目前其他报道的简单 U 形热电-电池。基于 GHCS-气凝胶的热电偶的性能可以通过在

活性电极中嵌入 Pt 纳米粒子或通过堆叠电极配置得到进一步加强, 在能源、催化、传感器等许多先进的技术领域具有巨大的应用潜力。

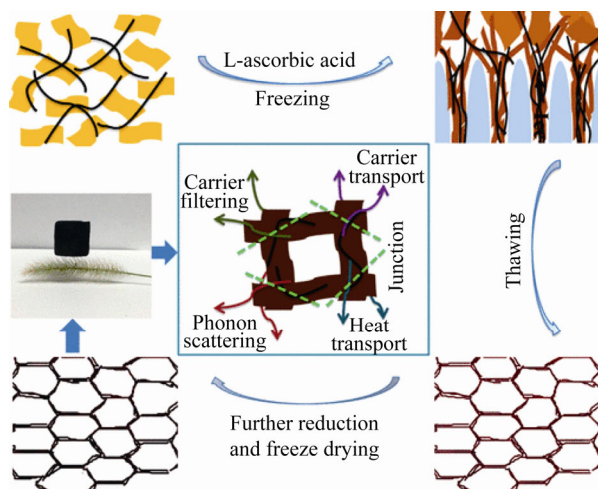


图 8 rGO/SWCNT 杂化气凝胶制备路线示意图以及杂化气凝胶抑制热传导和提高 Seebeck 系数机制

Fig. 8 Schematic diagram of the preparation route of reduced graphene oxide (rGO)/single-walled carbon nanotube (SWCNT) hybrid aerogels and the mechanism of heat conduction inhibition and enhancement of Seebeck coefficient in hybrid aerogels

2.3 其他

太阳能作为一种清洁、取之不尽、用之不竭的能源, 有效利用太阳能将降低人类对化石燃料的依赖程度, 缓解全球能源危机。随着全球淡水资源短缺, 推动海水淡化和废水净化已经成为目前的研究热点, 其中, 利用太阳能蒸汽发电是通过有效利用自然界丰富的太阳能来提取淡水的有效方法之一。对于太阳能蒸汽发电, 主要的重点是设计可生物降解的、可持续的、低成本的、具有高太阳能蒸汽发电效率的新材料。Jiang 等^[122]设计了一种双层气凝胶结构, 采用天然丰富的纤维素纳米纤维(CNFs)作为基本结构, 以实现可持续性和生物降解性, 并采用碳纳米管(CNT)层来实现高效的太阳能利用。由于其合理设计的结构和热调节性能, 双层 CNF-CNT 气凝胶表现出很高的太阳能转换效率, 在 1 kW/m^2 (1 个太阳)的太阳辐射下, 转换效率为 76.3%和 $1.11 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。纳米纤维气凝胶为设计具有卓越性能的可生物降解、可持续和可扩展的太阳能蒸汽生成装置提供了一条新的途径。

随着对高效储能和转换装置的需求日益增长, 柔性储能器件和传感器在可穿戴电子领域的应用越来越受到人们的关注, 轻质弹性碳材料因其诸多优

点,例如热稳定性和化学稳定性,低密度,高导电性等,成为开发高性能柔性可穿戴储能传感器件的重要候选材料之一。Cui等^[123]使用可再生生物质碳源制备了一种具有层状多孔结构大比表面积($2\,200\text{ m}^2/\text{g}$)的新型碳气凝胶,并用于可逆储锂电容器。研究表明在电流密度为 0.1 A/g 时,其最高可逆储锂容量达到 $827.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,并具有稳定的高循环特性。Chen等^[124]研发一种用于压力传感和储能的木质轻质弹性碳气凝胶。研究表明该碳气凝胶具有优良的力学性能,包括高压缩性(高达95%的应变)和抗疲劳性。同时,碳气凝胶在较宽的工作压力范围内($0\sim 16.89\text{ kPa}$),可准确检测人体生物信号。此外,当它作为超级电容器的电极时,展现出优异的电化学性能,包括高电容、高能量密度、优异的循环稳定性和优异的机械灵活性。

3 总结和展望

随着全球绿色革命的推进,世界各国正在努力构建以高效、清洁、低碳、智能为主要特征的绿色能源时代。发展人工生态循环系统,促进化石燃料能源系统向绿色能源为主的能源系统转变,对于解决能源危机和环境污染等问题,实现碳中和,具有重要意义。充分发挥气凝胶的催化特性,才是真正体现其重要价值、“改变世界”的有效途径。

气凝胶材料在人工生态循环系统中作为高效催化材料,有望扮演关键角色,推动实现高效的物质循环和能量转换。在人工光合作用中,金属气凝胶、碳气凝胶和石墨烯气凝胶可以在电化学领域大显身手。而无机氧化物气凝胶、石墨烯及其复合物以及有机-无机杂化气凝胶有望在光化学领域一展所长。另外,在人工固氮过程中,气凝胶材料在实现常温常压氮还原方面具有很大潜力。在能量转换过程中,碳气凝胶、金属负载碳气凝胶、石墨烯气凝胶等在储氢、热电以及其他能量转换功能材料领域也具有广阔的应用前景。

目前,气凝胶材料仍存在一定的局限性,在今后的研究中应重点关注以下几个方面:

1) 加强对多组分、复合结构体系气凝胶的研究。目前针对气凝胶的研究主要集中在单一组分、单一结构气凝胶方面,而对于有机-无机杂化气凝胶、金属气凝胶、多尺度网络互穿结构气凝胶等的研究还要进一步深化;

2) 深入研究气凝胶在电化学、光化学应用中的作用机理。对于气凝胶材料,目前的关注点主要局

限于绝热特性及其在保温隔热领域的应用。气凝胶在电化学、光化学、储氢和人工固氮等方面的应用机理研究尚不完善。需要进一步研究气凝胶催化作用的内在机理,揭示气凝胶性能与结构之间的对应规律。另外,高性能和多功能的气凝胶电化学/光化学材料还有待进一步开发;

3) 优化工艺,实现规模化生产和应用。虽然大量关于气凝胶优异催化性能的报道,但目前相关成果大多停留在实验研究阶段。有必要大力开发、优化生产工艺,降低成本,推进气凝胶的工业化生产及应用,使气凝胶真正成为“改变世界的神奇材料”。

参考文献:

- [1] BUI M, ADJIMAN C S, BARDOW A, et al. Carbon capture and storage (CCS): The way forward[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1062–1176.
- [2] AL-GHAMDI S G, BILEC M M. On-site renewable energy and green buildings: A system-level analysis[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 4606–4614.
- [3] YAN Z F, HAO Z P, LU M G Q. Perspective on sustainable energy technologies in Asia and Pacific states[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 3713–3714.
- [4] TAIEBAT M, BROWN A L, SAFFORD H R, et al. A review on energy, environmental, and sustainability implications of connected and automated vehicles[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 11449–1146.
- [5] DAGGASH H A, PATZSCHKE C F, HEUBERGER C F, et al. Closing the carbon cycle to maximise climate change mitigation: Power-to-methanol vs. power-to-direct air capture[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2018, 2: 1153–1169.
- [6] SHERMAN P, CHEN X, MCELROY M. Offshore wind: An opportunity for cost-competitive decarbonization of China's energy economy[J]. *Sci Adv*, 2020, 6: eaax9571.
- [7] DETZ R J, REEK J N H, VAN DER ZWAAN B C C. The future of solar fuels: When could they become competitive?[J]. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1653–1669.
- [8] KAUFFMAN D R, THAKKAR J, SIVA R, et al. Efficient electrochemical CO_2 conversion powered by renewable energy[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 15626–15632.
- [9] ARMAROLI N, BALZANI V. Towards an electricity-powered world[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3193–3222.
- [10] HANK C, STERNBERG A, KÖPPEL N, et al. Energy efficiency and economic assessment of imported energy carriers based on renewable electricity[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2020, 4: 2256–2273.
- [11] DING T, ZHOU Y, ONG W L, et al. Hybrid solar-driven interfacial evaporation systems: Beyond water production towards high solar energy utilization[J]. *Mater Today*, 2021, 42: 178–191.
- [12] CENTI G, QUADRELLI E A, PERATHONER S. Catalysis for CO_2 conversion: A key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries, *Energy*[J]. *Environ Sci*, 2013, 6: 1711–1731.
- [13] SALMON N, BAÑARES-ALCÁNTARA R. Green ammonia as a spatial energy vector: A review[J]. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5: 2814–2839.
- [14] GIDDEY S, BADWAL S, MUNNINGS C, et al. Ammonia as a

- renewable energy transportation media[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 10231–10239.
- [15] SHI X, SUN Y, SHEN Y. China's ambitious energy transition plans[J]. *Science*, 2021, 373: 170.
- [16] ONG W J. Learning from natural leaves: Going green with artificial photosynthesis forum[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 5579–5580.
- [17] SU J, VAYSSIERES L. A place in the sun for artificial photosynthesis?[J]. *ACS Energy Lett*, 2016, 1: 121–135.
- [18] SEH Z, KIBSGAARD J, DICKENS C, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design[J]. *Science*, 2017, 355: eaad4998.
- [19] HE Y, LIU S, PRIEST C, et al. Atomically dispersed metal–nitrogen–carbon catalysts for fuel cells: advances in catalyst design, electrode performance, and durability improvement[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 3484–3524.
- [20] ZHANG Z. Recent advances in atomic level engineering of nanostructured catalysts for electrochemical CO₂ reduction[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1910534.
- [21] SINGH K, RAZMJOOEI F, YU J S. Active sites and factors influencing them for efficient oxygen reduction reaction in metal-N coordinated pyrolyzed and non-pyrolyzed catalysts: A review[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 20095–20119.
- [22] MAHYUDDIN M H, SHIOTA Y, YOSHIKAWA K. Methane selective oxidation to methanol by metal-exchanged zeolites: A review of active sites and their reactivity[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 1744–1768.
- [23] KONG L, ZHONG M, SHUANG W, et al. Electrochemically active sites inside crystalline porous materials for energy storage and conversion[J]. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 2378–2407.
- [24] ZHAO C X, LIU J N, WANG J, et al. Recent advances of noble-metal-free bifunctional oxygen reduction and evolution electrocatalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 7745–7778.
- [25] LI C, CHEN Z, DONG W, et al. A review of silicon-based aerogel thermal insulation materials: Performance optimization through composition and microstructure[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2021, 553: 120517.
- [26] LINHARES T, PESSOA DE AMORIM M T, DURÃES L. Silica aerogel composites with embedded fibres: A review on their preparation, properties and applications[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 22768–22802.
- [27] ROLISON D R, DUNN B. Electrically conductive oxide aerogels: New materials in electrochemistry[J]. *J Mater Chem A*, 2001, 11: 963–980.
- [28] AHANKARI S, PALIWAL P, SUBHEDAR A, et al. Recent developments in nanocellulose-based aerogels in thermal applications: A review[J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 3849–3874.
- [29] NOROOZI M, PANAHI-SARMAD M, ABRISHAM M, et al. Nanostructure of aerogels and their applications in thermal energy insulation[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 5319–5349.
- [30] GONG P, BUAHOM P, TRAN M P, et al. Heat transfer in microcellular polystyrene/multi-walled carbon nanotube nanocomposite foams[J]. *Carbon*, 2015, 93: 819–829.
- [31] 乐弦, 陈俊勇, 李华鑫, 等. 气凝胶材料的结构强化研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4): 681–691.
YUE Xian, CHEN Junyong, LI Huaxin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(4): 681–691.
- [32] KUNDU M K, BHOWMIK T, BARMAN S. Gold aerogel supported on graphitic carbon nitride: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction and hydrogen evolution reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23120–23135.
- [33] CHEN Y, LYU S, HAN S, et al. Nanocellulose/polypyrrole aerogel electrodes with higher conductivity via adding vapor grown nano-carbon fibers as conducting networks for supercapacitor application[J]. *RSC Adv*, 2018, 8: 39918–39928.
- [34] YUAN W, HOU C, ZHANG X, et al. Constructing a cathode catalyst layer of a passive direct methanol fuel cell with highly hydrophilic carbon aerogel for improved water management[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 37626–37634.
- [35] WANG L, ZHANG M, YANG B, et al. Highly compressible, thermally stable, light-weight, and robust aramid nanofibers/Ti₃AlC₂ MXene composite aerogel for sensitive pressure sensor[J]. *ACS Nano*, 2020, 14: 10633–10647.
- [36] WU T, ZHANG B, WU Z, et al. Three-dimensional reduced graphene oxide aerogel stabilizes molybdenum trioxide with enhanced photocatalytic activity for dye degradation[J]. *RSC Adv*, 2019, 9: 37573–37583.
- [37] LEE I, KANG S M, JANG S C, et al. One-pot gamma ray-induced green synthesis of a Prussian blue-laden polyvinylpyrrolidone/reduced graphene oxide aerogel for the removal of hazardous pollutants[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 1737–1748.
- [38] ZHENG Q, KVIT A, CAI Z, et al. A freestanding cellulose nanofibril-reduced graphene oxide–molybdenum oxynitride aerogel film electrode for all-solid-state supercapacitors with ultrahigh energy density[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 12528–12541.
- [39] BANG A, SADEKAR A G, BUBACK C, et al. Evaluation of dysprosia aerogels as drug delivery systems: A comparative study with random and ordered mesoporous silicas[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 4891–4902.
- [40] RAJANNA S K, KUMAR D, VINJAMUR M, et al. Silica aerogel microparticles from rice husk ash for drug delivery[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 949–956.
- [41] ZU G, SHEN J, WANG W, et al. Silica–titania composite aerogel photocatalysts by chemical liquid deposition of titania onto nanoporous silica scaffolds[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 5400–5409.
- [42] DOUK A S, FARSAADROOH M, DAMANIGOI F, et al. Porous three-dimensional network of Pd–Cu aerogel toward formic acid oxidation[J]. *RSC Adv*, 2018, 8: 23539–23545.
- [43] YUE Y, LIU N, MA Y, et al. Highly self-healable 3D microsupercapacitor with mxene-graphene composite aerogel[J]. *ACS Nano*, 2018, 12: 4224–4232.
- [44] BOZAL-GINESTA C, DURRANT J R. Artificial photosynthesis—concluding remarks[J]. *Faraday Discuss*, 2019, 215: 439–451.
- [45] LEWIS N S. Developing a scalable artificial photosynthesis technology through nanomaterials by design[J]. *Nat Nanotechnol*, 2016, 11: 1010–1019.
- [46] WANG D, WANG J, LIU Z E, et al. High-performance electrochemical catalysts based on three-dimensional porous architecture with conductive interconnected networks[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 28265–28273.
- [47] HUANG X, SHEN T, SUN S, et al. Synergistic modulation of carbon-based, precious-metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 6989–7003.
- [48] HUANG J, BUONSANTI R. Colloidal nanocrystals as heterogeneous catalysts for electrochemical CO₂ conversion[J]. *Chem Mater*, 2018, 31: 13–25.
- [49] NGUYEN T N, SALEHI M, LE Q V, et al. Fundamentals of electrochemical CO₂ reduction on single-metal-atom catalysts[J]. *ACS*

- Catal, 2020, 10: 10068–10095.
- [50] KORTLEVER R, SHEN J, SCHOUTEN K J P, et al. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide[J]. J Phy Chem Lett, 2015, 6: 4073–4082.
- [51] WANG H, FANG Q, GU W, et al. Noble metal aerogels[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 52234–52250.
- [52] SCHNEEMANN A, WHITE J L, KANG S, et al. Nanostructured metal hydrides for hydrogen storage[J]. Chem Rev, 2018, 118: 10775–10839.
- [53] DA SILVA G C, FERNANDES M R, TICIANELLI E A. Activity and stability of Pt/IrO₂ bifunctional materials as catalysts for the oxygen evolution/reduction reactions[J]. ACS Catal, 2018, 8: 2081–2092.
- [54] CHEN I W P, HSIAO C H, HUANG J Y, et al. Highly efficient hydrogen evolution from seawater by biofunctionalized exfoliated MoS₂ quantum dot aerogel electrocatalysts that is superior to Pt[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 14159–14165.
- [55] GAO W, LEI M, LI L, et al. Promoting the electrocatalytic properties of nickel aerogel by gold decoration for efficient electrocatalytic oxygen evolution in alkali[J]. Chem Commun, 2020, 56: 15446–15449.
- [56] WANG W, GONG S, LIU, J, et al. Ag–Cu aerogel for electrochemical CO₂ conversion to CO[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 595: 159–167.
- [57] MA T, WU Z, WU H, et al. Engineering Bi–Sn interface in bimetallic aerogel with 3D porous structure for highly selective electrocatalytic CO₂ reduction to HCOOH[J]. Angew Chem Int Edit, 2021, 60: 12554–12559.
- [58] HONG W, FENG X, TAN L, et al. Preparation of monodisperse ferrous nanoparticles embedded in carbon aerogels *via in situ* solid phase polymerization for electrocatalytic oxygen reduction[J]. Nanoscale, 2020, 12: 15318–15324.
- [59] VARELA A S, SAHRAIE R N, STEINBERG J, et al. Metal-doped nitrogenated carbon as an efficient catalyst for direct CO₂ electroreduction to CO and hydrocarbons[J]. Angew Chem Int Edit, 2015, 54: 10758–10762.
- [60] WANG M, ZHANG B, DING J, et al. Three-dimensional nitrogen-doped graphene aerogel-supported mno nanoparticles as efficient electrocatalysts for CO₂ reduction to CO[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8: 4983–4994.
- [61] KOSHY D, CHEN S, LEE D, et al. Understanding the origin of highly selective CO₂ electroreduction to CO on Ni, N-doped carbon catalysts[J]. Angew Chem Int Edit, 2020, 59: 4043–4050.
- [62] ZHANG C, MA B, ZHOU Y. Three-dimensional polypyrrole derived N-doped carbon nanotube aerogel as a high-performance metal-free catalyst for oxygen reduction reaction[J]. ChemCatChem, 2019, 11: 5495–5504.
- [63] CHEN C, SUN X, YAN X, et al. Boosting CO₂ electroreduction on N,P–Co-doped carbon aerogels[J]. Angew Chem Int Edit, 2020, 59: 11123–11129.
- [64] CAO K W, SUN H Y, XUE Q, et al. Functionalized ultrafine rhodium nanoparticles on graphene aerogels for the hydrogen evolution reaction[J]. ChemElectroChem, 2021, 8: 1759–1765.
- [65] YUAN R, XU Y, WANG Y, et al. One-pot hydrothermal preparation of B and N co-doped graphene aerogels loaded with cobalt oxides for the synergistic enhancement of oxygen reduction electrocatalysis[J]. J Electroanal Chem, 2020, 877: 114555.
- [66] GU Y, CHEN S, REN J, et al. Electronic structure tuning in Ni₃FeN/r-GO aerogel toward bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. ACS Nano, 2018, 12: 245–253.
- [67] SAITOW K I, WANG Y, TAKAHASHI S. Mechano-synthesized orange TiO₂ shows significant photocatalysis under visible light[J]. Sci Rep, 2018, 8: 15549.
- [68] ANSARI S A, CHO M H. Highly visible light responsive, narrow band gap TiO₂ nanoparticles modified by elemental red phosphorus for photocatalysis and photoelectrochemical applications[J]. Sci Rep, 2016, 6: 25405.
- [69] GUO Q, ZHOU C, ZHIBO M, et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges[J]. Adv Mater, 2019, 31: 1901997.
- [70] 慕楠, 刘艳改, 惠壮, 等. 银纳米线/二氧化钛核壳结构的制备及可见光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(9): 1460–1467.
- MU Nan, LIU Yangai, HUI Zhuang, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(9): 1460–1467.
- [71] YUE X, XIANG J, CHEN J, et al. High surface area, high catalytic activity titanium dioxide aerogels prepared by solvothermal crystallization[J]. J Mater Sci Technol, 2020, 47: 223–230.
- [72] YUE X, LI H, QIU Y, et al. A facile synthesis method of TiO₂@SiO₂ porous core shell structure for photocatalytic hydrogen evolution[J]. J Solid State Chem, 2021, 300: 122250.
- [73] ZHAO X, JU W, ZHANG J, et al. Mesoporous TiO₂/SiO₂/Ag ternary composite aerogels for high photocatalysis[J]. New J Chem, 2019, 43: 6234–6241.
- [74] LU K Q, YUAN L, XIN X, et al. Hybridization of graphene oxide with commercial graphene for constructing 3D metal-free aerogel with enhanced photocatalysis[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 226: 16–22.
- [75] QIAO H, HUANG Z, LIU S, et al. Novel Mixed-dimensional photocatalysts based on 3D graphene aerogel embedded with TiO₂/MoS₂ hybrid[J]. J Phy Chem C, 2019, 123: 10949–10955.
- [76] WAN W, ZHANG R, MA M, et al. Monolithic aerogel photocatalysts: A review[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 754–775.
- [77] HASANPOUR M, HATAMI M. Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study[J]. J Mol Liq, 2020, 309: 113094.
- [78] ZHOU Z, ZHANG X, LU C, et al. Polyaniline-decorated cellulose aerogel nanocomposite with strong interfacial adhesion and enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Adv, 2014, 4: 8966–8972.
- [79] JIANG W, LIU Y, WANG J, et al. Separation-free polyaniline/TiO₂ 3D hydrogel with high photocatalytic activity[J]. Adv Mater Interfaces, 2016, 3: 1500502.
- [80] LIU H, WEI L, LIU F, et al. Homogeneous, heterogeneous, and biological catalysts for electrochemical N₂ reduction toward NH₃ under ambient conditions[J]. ACS Catal, 2019, 9: 5245–5267.
- [81] PIKAAR I, MATASSA S, RABAEY K, et al. Microbes and the next nitrogen revolution[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51: 7297–7303.
- [82] SMITH C, HILL A K, TORRENTE-MURCIANO L. Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape[J]. Energ Environ Sci, 2020, 13: 331–344.
- [83] MUZAMMIL I, LEE D H, DINH D K, et al. A novel energy efficient path for nitrogen fixation using a non-thermal arc[J]. RSC Adv, 2021, 11: 12729–12738.
- [84] WANG M, KHAN M A, MOHSIN I, et al. Can sustainable ammonia synthesis pathways compete with fossil-fuel based Haber–Bosch processes?[J]. Energ Environ Sci, 2021, 14: 2535–2548.
- [85] FU Y, LI K, BATMUNKH M, et al. Unsaturated p-metal-based metal–organic frameworks for selective nitrogen reduction under ambient conditions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12: 44830–44839.
- [86] LI W, FANG W, WU C, et al. Bimetal-MOF nanosheets as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and nitrogen reduction reaction[J]. J Mater Chem A, 2020, 8: 3658–3666.

- [87] WEN L, LI X, ZHANG R, et al. Oxygen vacancy engineering of MOF-derived Zn-doped Co_3O_4 nanopolyhedrons for enhanced electrochemical nitrogen fixation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 14181–14188.
- [88] MA D, ZENG Z, LIU L, et al. Theoretical screening of the transition metal heteronuclear dimer anchored graphdiyne for electrocatalytic nitrogen reduction[J]. *J Energ Chem*, 2021, 54: 501–509.
- [89] ZHENG G, LI L, HAO S, et al. Double atom catalysts: Heteronuclear transition metal dimer anchored on nitrogen-doped graphene as superior electrocatalyst for nitrogen reduction reaction[J]. *Adv Theo Sim*, 2020, 3: 2000190.
- [90] SURYANTO B H R, DU H L, WANG D, et al. Challenges and prospects in the catalysis of electroreduction of nitrogen to ammonia[J]. *Nat Catal*, 2019, 2: 290–296.
- [91] CHOI J, SURYANTO B H R, WANG D, et al. Identification and elimination of false positives in electrochemical nitrogen reduction studies[J]. *Nat Commun*, 2020, 11: 5546.
- [92] LIU Y T, ZHANG M, WANG Y, et al. Conductive and elastic TiO_2 nanofibrous aerogels: A new concept toward self-supported electrocatalysts with superior activity and durability[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 23252–23260.
- [93] ZHANG M, ZHANG L, HUANG S, et al. 2D gallium molybdenum selenide grown on a hollow carbon nanofibrous aerogel for high-efficiency electroreduction of nitrogen: Optimized basal plane activity via selenium vacancy modulation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, 292: 120175.
- [94] LIU J, KONG W, JIN Z, et al. A MoFe nitrogenase-mimicking electrocatalyst for nitrogen fixation with high faradaic efficiency[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 19278–19282.
- [95] MELIN H. Towards a solution to the energy crisis[J]. *Nat Astron*, 2020, 4: 837–838.
- [96] BURN D. Nuclear power and the energy crisis[J]. *New Blackfriars*, 1992, 73: 121–131.
- [97] CULLEN D A, NEYERLIN K C, AHLUWALIA R K, et al. New roads and challenges for fuel cells in heavy-duty transportation[J]. *Nat Energy*, 2021, 6: 462–474.
- [98] KARP A, SHIELD I. Bioenergy from plants and the sustainable yield challenge[J]. *New Phytol*, 2008, 179: 15–32.
- [99] BALZANI V, CREDI A, VENTURI M. Photochemical conversion of solar energy[J]. *ChemSusChem*, 2008, 1: 26–58.
- [100] DOUZIECH M, HELLWEG S, VERONES F. Are wave and tidal energy plants new green technologies?[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 7870–7878.
- [101] VUPPALADADIYAM A K, PRINSEN P, RAHEEM A, et al. Sustainability analysis of microalgae production systems: A review on resource with unexploited high-value reserves[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 14031–14049.
- [102] XIA Y, YANG Z, ZHU Y. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: Advancement and challenges[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 9365–9381.
- [103] 杨明, 王圣平, 张运丰, 等. 储氢材料的研究现状与发展趋势[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(7): 1053–1060.
YANG Ming, WANG Shengping, ZHANG Yunfeng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2011, 39(7): 1053–1060.
- [104] REARDON H, HANLON J M, HUGHES R W, et al. Emerging concepts in solid-state hydrogen storage: The role of nanomaterials design[J]. *Energ Environ Sci*, 2012, 5: 5951–5979.
- [105] SAKINTUNA B, LAMARI-DARKRIM F, HIRSCHER M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 1121–1140.
- [106] CHO E S, RUMINSKI A M, ALONI S, et al. Erratum: Graphene oxide/metal nanocrystal multilaminates as the atomic limit for safe and selective hydrogen storage[J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 11145.
- [107] AHMED A, SETH S, PUREWAL J, et al. Exceptional hydrogen storage achieved by screening nearly half a million metal-organic frameworks[J]. *Nat Commun*, 2019, 10: 1568.
- [108] GALLAGHER, J. Hydrogen storage: Cold feat[J]. *Nat Energy*, 2016, 1: 16167.
- [109] KLONTZAS E, MAVRANDONAKIS A, TYLIANAKIS E, et al. Improving hydrogen storage capacity of MOF by functionalization of the organic linker with lithium atoms[J]. *Nano Lett*, 2008, 8: 1572–1576.
- [110] HU W, HUANG J, YU P, et al. Hierarchically porous carbon derived from neolamarckia cadamba for electrochemical capacitance and hydrogen storage[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 15385–15393.
- [111] BAHN E, CZAKKEL O, NAGY B, et al. Diffusion of molecular hydrogen in carbon aerogel[J]. *Carbon*, 2016, 98: 572–581.
- [112] KABBOUR H, BAUMANN T F, SATCHER J H, et al. Toward new candidates for hydrogen storage: High-surface-area carbon aerogels[J]. *Chem Mater*, 2006, 18: 6085–6087.
- [113] YANG S J, KIM T, IM J H, et al. MOF-derived hierarchically porous carbon with exceptional porosity and hydrogen storage capacity[J]. *Chem Mater*, 2012, 24: 464–470.
- [114] TIAN H Y, BUCKLEY C E, WANG S B, et al. Enhanced hydrogen storage capacity in carbon aerogels treated with KOH[J]. *Carbon*, 2009, 47: 2128–2130.
- [115] SINGH S, BHATNAGAR A, DIXIT V, et al. Synthesis, characterization and hydrogen storage characteristics of ambient pressure dried carbon aerogel[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 3561–3570.
- [116] ZHONG M, FU Z, MI R, et al. Fabrication of Pt-doped carbon aerogels for hydrogen storage by radiation method[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, 43: 19174–19181.
- [117] MÜCHLER L, CASPER F, YAN B, et al. Topological insulators and thermoelectric materials[J]. *Phys Status Solidi R*, 2013, 7: 91–100.
- [118] HASAN M, WAHID H, NAYAN N, et al. Inorganic thermoelectric materials: A review International[J]. *J Energ Res*, 2020, 44: 6170–6222.
- [119] WANG X, LIU P, JIANG Q, et al. Efficient DMSO-vapor annealing for enhancing thermoelectric performance of PEDOT: PSS-based aerogel[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 2408–2417.
- [120] TAN D, ZHAO J, GAO C, et al. Carbon nanoparticle hybrid aerogels: 3D double-interconnected network porous microstructure, thermoelectric, and solvent-removal functions[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 21820–21828.
- [121] DONG D, GUO H, LI G, et al. Assembling hollow carbon sphere-graphene polyolithic aerogels for thermoelectric cells[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 470–477.
- [122] JIANG F, LIU H, LI Y, et al. Lightweight, mesoporous, and highly absorptive all-nanofiber aerogel for efficient solar steam generation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 10: 1104–1112.
- [123] CUI J, XI Y, CHEN S, et al. Prolifera-green-tide as sustainable source for carbonaceous aerogels with hierarchical pore to achieve multiple energy storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 8487–8495.
- [124] CHEN Z, ZHUO H, HU Y, et al. Wood-derived lightweight and elastic carbon aerogel for pressure sensing and energy storage[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1910292.