

ZnO 增强 $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 电催化析氧性能研究

王伟强, 姚露露, 顾佳俊

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 氢能因热值高、燃烧产物无污染等优良特性, 成为目前新型能源研究的焦点, 有望成为化石能源的理想替代品。电催化水分解作为最具前景的氢气制备方法, 包含两个半反应: 析氧反应 (OER) 和析氢反应 (HER)。其中 OER 目前主要采用贵金属作为催化剂, 但其高成本极大地限制了电催化产氢的工业化。基于 Co_3O_4 的 Co 基掺杂氧化物具有成本低廉、催化活性高且稳定性强等优良特性。目前对于 Co 基掺杂氧化物的研究主要集中于探究掺杂不同金属元素 (Zn, Ni, Fe 等) 对其催化活性的影响, 极少研究掺杂惰性氧化物对其催化活性的影响。合成了一种 CoFeNiZn 复合氧化物, 且具有优良的电催化活性和稳定性。在 1 mol/L KOH 的电解液中, 10 mA/cm² 的电流密度下, CoFeNiZn 复合氧化物过电势 (η_{10}) 为 310 mV, 塔菲尔斜率 (Tafel slope) 为 40 mV/dec, 相比原始 CoFeNi 氧化物 (η_{10} 为 400 mV) 过电势降低了 90 mV。CoFeNiZn 催化剂催化性能的提高主要是由于以惰性 ZnO 作为基质可有效地分散催化活性物质, 并充分暴露 CoFeNi 氧化物的催化活性位点。这一基于催化材料掺杂非活性物质提高催化剂催化活性的发现可以为现有催化剂开发提供新的思路。

关键词: 电催化剂; 析氧反应; $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$; 氧化锌; 电化学惰性材料

中图分类号: O643.36; TB383.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)03-0200-06

$M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ Mixed with ZnO as an Excellent Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction

WANG Weiqiang, YAO Lulu, GU Jiajun

(The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Hydrogen, with high calorific value and environmental friendliness, is expected to become a potential alternative energy to replace exhaustible fossil fuels. Electrochemical water splitting is the most promising method to generate hydrogen, which is composed of two half-reactions: oxygen evolution reaction (OER) and hydrogen evolution reaction (HER). However, conventional catalysts for OER are mainly based on precious metals, whose high cost interrupts the further practical applications in HER. In contrast, Co_3O_4 -based oxides doped with transition metals have advantages of low cost, high catalytic activity and strong stability. But the researches of Co-based oxides mainly focus on the effect of doping transition metals (such as Zn, Ni and Fe) on catalytic performance, few of them explore the influence of electrochemically inactive materials. In this paper, a new CoFeNi oxide mixed with ZnO is synthesized. This CoFeNiZn oxide has a superior performance with small Tafel slope (40 mV/dec) and long-term stability. In 1 mol/L KOH electrolyte, the overpotential of the CoFeNiZn oxide is as low as 310 mV at the current density of 10 mA/cm², which is 90 mV lower than the overpotential of original CoFeNi oxide. The electrochemically inactive ZnO is the critical factor for this remarkable improvement, which can effectively disperse the active materials and fully expose the active sites of CoFeNi oxide. This discovery provides a strategy to design novel catalysts structures for improving electrochemical performance.

Key words: electrocatalyst; oxygen evolution reaction; $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$; zinc oxide; electrochemically inactive materials

1 前 言

近几十年来, 由于化石能源消耗以及由此引发的环境污染问题日益突出, 寻找新的可持续能源成为人类社会面临的严峻挑战^[1, 2]。氢能因具有来源广泛、热值高和燃烧产物无污染等优良特性^[3, 4], 成为目前新型能源研究的焦点^[3, 5]。电催化水分解作为最有前景的产氢方

收稿日期: 2019-10-14 修回日期: 2019-12-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51672175)

第一作者: 王伟强, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 顾佳俊, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: gujjiajun@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201910005

法^[6-8], 包含两个半反应: 析氧反应(OER)和析氢反应(HER)^[9]。其中 HER 的电子传递过程相对简单^[4, 10, 11], 多种性能优异的析氢催化剂已经得到了广泛的应用研究^[4, 12-14]; 而 OER 包含 4 电子转移过程, 且涉及多个活性中间体, 使得相关研究更加复杂和困难^[15]。传统 OER 催化剂主要由贵金属及其氧化物(Ru, Ir, RuO_2 , IrO_2)组成^[16, 17], 但贵金属的高成本和低存储量极大地限制了电催化水分解产氢的工业化应用。因此研发廉价、高效的 OER 催化剂是当前研究的重要方向^[18, 19]。

基于 Co_3O_4 的 Co 基掺杂氧化物以其较低的成本、优异的催化活性与稳定性^[1, 5], 成为目前最具潜力实现推广应用的 OER 催化材料之一^[5, 20-22]。目前对于 Co 基掺杂氧化物 $M_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 的研究主要集中在探究掺杂不同金属元素(Zn, Ni, Fe 等)对催化材料催化活性的影响^[16, 23-26]。 ZnCo_2O_4 具有规则的尖晶石结构, 其中 Zn^{2+} 替换了 Co_3O_4 四面体位置的 Co^{2+} , 八面体位置的 Co^{3+} 保持不变, 相比于 Co_3O_4 , ZnCo_2O_4 的成本进一步降低且对环境更为友好^[5, 27]。 NiCo_2O_4 结构与 ZnCo_2O_4 结构相似, 且具有高活性和耐腐蚀等特性, 但受限于其低本征电导率^[5, 16, 28]。 CoFe_2O_4 具有反式尖晶石结构, Co_3O_4 四面体位置 Co^{2+} 的 1/8 被 Fe^{3+} 占据, 八面体位置 Co^{3+} 的 1/2 被 Fe^{3+} 占据^[12, 26], CoFe_2O_4 良好的导电性、催化活性和化学稳定性使其受到广泛关注^[16]。更进一步的双掺杂体系, 如 NiCo_2O_4 中掺杂 Fe 形成的 $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) 体系, 相比单掺杂体系催化剂, 其催化活性得到大幅提升($x=0.1$ 时催化活性达到最佳)^[12, 26]。多元掺杂可兼具不同元素对催化剂催化活性和稳定性的提高作用, 是目前研究的一个重要方向^[29]。

本文以具有良好催化活性的 CoFeNi 氧化物作为基础研究对象, 引入过渡金属 Zn, 从二元掺杂 Co 基体系进一步拓展到三元掺杂体系, 研究多元素掺杂 Co_3O_4 体系的 OER 催化活性。研究发现, 无催化活性的 ZnO 对于 CoFeNi 氧化物催化活性的提高具有显著作用, 催化活性最佳组分在 1 mol/L KOH 电解液中, 10 mA/cm² 的电流密度下过电势为 310 mV (对照原始组降低了 90 mV), 塔菲尔斜率(Tafel slope)为 40 mV/dec。进一步研究导电性对于催化剂催化活性的影响, 并探究 ZnO 对于催化剂催化活性提高的作用机理。由实验结果分析可知, ZnO 并不是 Co_3O_4 的掺杂氧化物, 本质上是二元掺杂 Co 基体系与 ZnO 构建出的新多相体系。

2 实验

2.1 样品制备

以 $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) 体系为基础, 通过调节 Zn

元素含量合成不同组分的氧化物。在 100 mL 去离子水中溶解金属离子总数为 0.01 mol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。其中 Fe 离子离子数固定为 0.001 mol (即 10%), Co, Ni 和 Zn 离子设置不同离子数比例。向上述离子溶液中加入 0.02 mol (5.8848 g) 乙二胺四乙酸(EDTA)和 0.08 mol (6.18 mL, 浓度为 25%~28%)氨水, 搅拌均匀得到澄清透明溶液。将澄清透明溶液转移到合适的容器中, 在液氮中快速冷冻后进一步在冷冻干燥机内干燥。然后将得到的干燥颗粒在马弗炉中以 2 °C/min 的升温速率升温至 400 °C, 保温 6 h 后随炉冷却, 得到 CoFeNiZn 氧化物^[30, 31]。以相同流程制备纯 ZnO 作为电化学对照组。

多元组分命名为 X-Y-Z (X, Y 和 Z 分别为 Co, Ni 和 Zn 的原子数比例, Fe 为固定比例, 不在名称中显示)。

2.2 样品表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, D-max/2550)检测样品晶体结构。利用扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4800)和透射电子显微镜(TEM, JOEL JEM-2100F, 200 kV)检测样品形貌。利用能谱分析仪(EDS, HITACHI S-4800)对样品进行元素分析。

2.3 电化学性能检测

采用电化学工作站(Biologic VMP3)进行电化学性能测试。以 KOH (1 mol/L) 为电解液, 采用传统三电极体系进行测试: 将 CoFeNiZn 氧化物粉末涂覆在 FTO 导电玻璃上作为工作电极, 石墨棒(99.9995%, Alfa Aesar)为对电极, Hg/HgO 为参比电极。

线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)测试窗口为 0.0 到 0.7 V (相对于参比电极), 扫描速率为 5.0 mV/s。LSV 测试过程中以 Biologic EC-Lab 软件补偿 IR 阻抗损失(85%)。IR 补偿采用的交流阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)于开路电压采集, 可得到频率为 100 kHz, 振幅为 20 mV 的高频阻抗谱。EIS 测试频率从 200 kHz 到 10 MHz, 测试电压为 300 mV (相对于参比电极), 测试振幅为 10 mV。过电势计算公式: 过电势=实际电位-标定得到的可逆氢电极电位(RHE)-1.23 V=实际电位-303 mV。

3 结果与讨论

3.1 XRD 表征与分析

Fe 作为多元催化剂中已知的催化活性掺杂元素, 与 ZnO 的作用相互独立, 且低含量 Fe 化合物在 XRD 图谱中无明显峰, 因此在以下分析中不对 Fe 元素做具体分析。从 XRD 图谱(图 1)可以看出, 在 CoFeNiZn 氧化物中, Ni 元素以 NiCo_2O_4 的形式存在, Zn 元素以 ZnCo_2O_4

和 ZnO 的形式存在。NiCo₂O₄ 和 ZnCo₂O₄ 的衍射峰峰位置几乎重叠, 因此将 NiCo₂O₄ 和 ZnCo₂O₄ 做统一标注。Zn 元素含量较低组分(4-1-1, 4-1-2, 4-1-4)对应衍射峰中没有 ZnO 的特征峰, 表明该组分催化剂中 Zn 元素以 ZnCo₂O₄ 的形式存在; 随着 Zn 元素含量升高, 从 4-1-8 组分开始, ZnO 特征峰开始出现, 表明从该组分开始, 催化剂中 ZnCo₂O₄ 已经饱和, Zn 元素转向形成 ZnO; 从

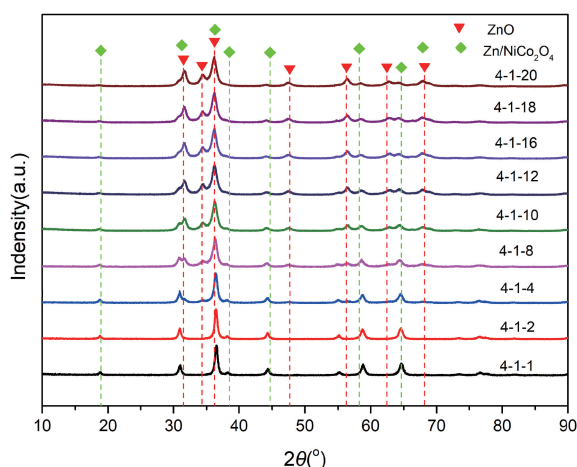


图 1 不同 Zn 元素含量的 CoFeNiZn 氧化物的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of CoFeNiZn oxides with different Zn contents

4-1-18 到 4-1-20 组分, 其衍射峰对应的主要是 ZnO 的特征峰, 而 NiCo₂O₄ 和 ZnCo₂O₄ 因为含量降低, 特征峰强度减弱。由此可知, 随着 Zn 元素含量提高, 催化剂中的 Ni 元素仍以 NiCo₂O₄ 的形式存在, Zn 元素优先形成 ZnCo₂O₄, 在 ZnCo₂O₄ 饱和之后形成 ZnO。

3.2 形貌表征与分析

从 SEM 照片(图 2a)可以看到, CoFeNiZn 氧化物主要为大小均一、直径小于 50 nm 的纳米颗粒, 这些纳米颗粒形成了类似层状的结构。而进一步的 EDS 照片(图 2e~2i)可以看出, Co, Zn, Ni 和 Fe 这 4 种金属元素呈均匀分布, 表明 CoFeNiZn 氧化物中存在的 ZnCo₂O₄、ZnO 和 NiCo₂O₄ 在纳米颗粒尺度上处于均匀混合状态, 且未发生区域聚集。从 TEM 照片(图 2b)可进一步观察到这些氧化物颗粒大小接近 20 nm, 层片堆叠厚度为数个颗粒大小, 与图 2a 中氧化物的层片状形貌相一致。选区电子衍射照片(图 2c)衍射环上可以同时观察到 ZnO 的(101)和(110)晶面以及 Ni/ZnCo₂O₄ 的(400)和(440)晶面, 表明在纳米颗粒级别上, CoFeNiZn 氧化物中 ZnO 和 Ni/ZnCo₂O₄ 也是均匀分布。高分辨透射电镜照片(图 2d)中可观察到清晰晶格, 表明 CoFeNiZn 氧化物纳米颗粒的结晶性优良。

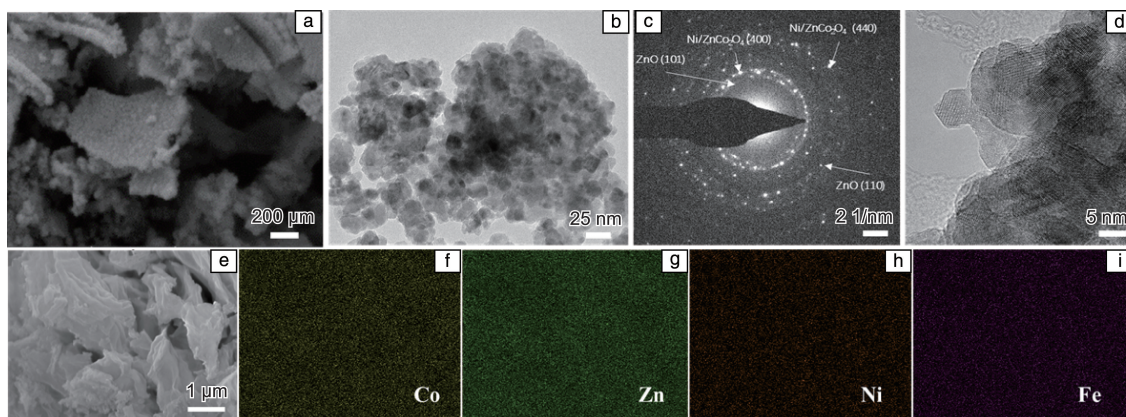


图 2 CoFeNiZn 氧化物: (a)扫描电镜照片, (b)透射电镜照片, (c)选区电子衍射照片, (d)高分辨透射电镜照片, (e~i)X 射线能谱分析结果

Fig. 2 CoFeNiZn oxide: (a) SEM image, (b) TEM image, (c) SAED pattern, (d) HRTEM image, (e~i) EDS analysis results

由图 3a~3g 中可以看出, 从 4-1-8 到 4-1-10 再到 4-1-12 组分, 随着 ZnO 成分出现及其含量逐渐增加, 电催化面积大幅增加; 在 4-1-12 到 4-1-20 组分范围内, 电催化面积变化不大, 表明在该组分范围内, 催化剂电催化活性面积已达到饱和; 相比于 4-1-20 组分, 4-1-24 组分电催化面积大幅减小。进一步分析 CoFeNiZn 氧化物的 BET(Brunauer、Emmett 和 Teller)比表面积变化趋势(图 3h), 4-1-8 到 4-1-10 组分比表面积基本保持稳定, 4-1-10 到 4-1-18 组分比表面积大幅增大, 4-1-18 到 4-1-

20 组分比表面积小幅减小。一般纳米 ZnO 颗粒的 BET 比表面积大于 35 m²/g, 而催化剂最佳组分 4-1-18(Zn 原子百分数在 80%左右)的比表面积为 33.8 m²/g, 两者对比表明, 纳米 ZnO 颗粒借助自身的高比表面积影响了 CoFeNiZn 氧化物整体的比表面积。电催化活性面积和 BET 比表面积的同时变化证明(图 3i), 催化活性氧化物与 ZnO 在纳米颗粒尺度上均匀结合, CoFeNiZn 氧化物通过 ZnO 细化颗粒粒径, 增加催化面积, 暴露更多活性位点, 从而提高催化活性。

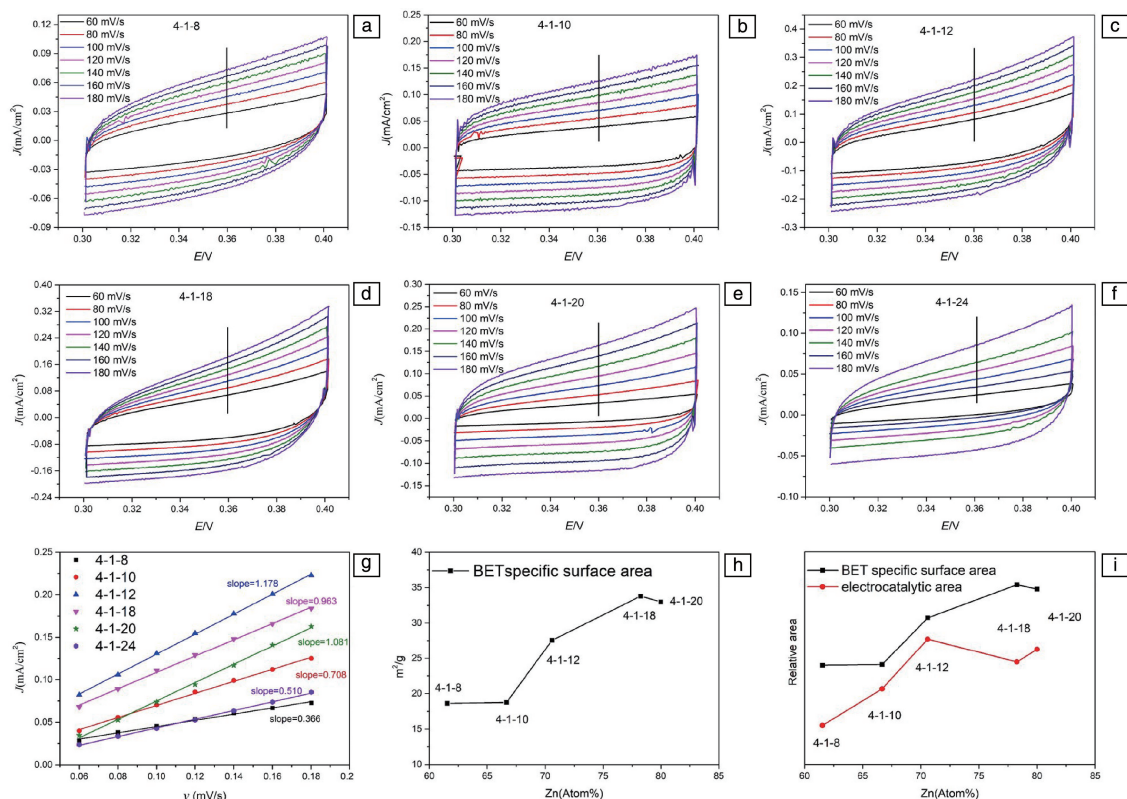


图3 CoFeNiZn 氧化物电催化活性: (a~f) 循环伏安曲线, (g) 电催化面积 (斜率表示双电层电容), (h) BET 比表面积, (i) BET 比表面积与电催化面积对比

Fig. 3 Electrocatalytic active areas of CoFeNiZn oxides: (a~f) CV curves, (g) electrocatalytic areas (slope indicates electric double layer capacitance), (h) BET specific surface areas, (i) comparison of BET specific surface areas and electrocatalytic areas

综合 SEM、EDS、TEM、BET 比表面积和电催化面积结果可知, CoFeNiZn 氧化物形成了层片状交错结构, 并且含有大量孔洞, 从而避免了氧化物颗粒间的团聚, 产生了大量催化界面。CoFeNiZn 氧化物的催化活性氧化物与 ZnO 在纳米颗粒尺度上均匀结合, 在保持纳米颗粒粒径不变的情况下, 充分暴露催化活性位点, 大幅增加电催化活性面积, 从而提高催化剂的催化活性。

3.3 电化学性能检测与分析

为了进一步探究 CoFeNiZn 氧化物体系中 Zn 元素含量变化对催化剂催化活性的影响, 以 1 mol/L 的 KOH 为电解液, 通过三电极系统测量其电化学性能。LSV 曲线 (图 4a) 显示, 引入 Zn 元素后, 不同组分 CoFeNiZn 氧化物的 OER 性能都有了一定程度的提高。随着 Zn 元素含量的提升, 从 4-1-1 到 4-1-8 组分, OER 性能略有提高, 各组分催化剂 η_{10} 在 400 mV 左右波动; 从 4-1-8 到 4-1-18 组分, OER 性能随 Zn 元素含量增加而显著提升, 其中在 4-1-18 组分达到最佳 OER 性能, η_{10} 为 310 mV, 相比 4-1-1 组分, 4-1-18 组分 η_{10} 降低了 90 mV; 从 4-1-18 到 4-1-24 组分, OER 性能随 Zn 元素含量增加而逐渐下降, η_{10} 在 330~350 mV。同时阻抗曲线 (图 4b) 显示, CoFeNiZn 氧

化物的阻抗随着 Zn 元素含量增加呈现先降低后增加的趋势, 在 4-1-18 组分阻抗达到最小值。阻抗变化趋势和 OER 催化活性变化趋势一致, 再次证明 ZnO 含量变化对催化剂催化活性影响的规律, 同时证明降低阻抗是 Zn 元素含量变化过程中提高催化剂催化活性的重要机制。

结合上文 XRD 图谱分析结果, 4-1-1 到 4-1-8 组分, Zn 元素以 ZnCo_2O_4 形式存在, 并在 4-1-8 组分达到饱和; 4-1-8 到 4-1-20 组分, 增加的 Zn 元素以 ZnO 形式存在。对应各组分的 η_{10} 数值, 从 4-1-8 组分开始显著降低, 表明 CoFeNiZn 氧化物催化活性的变化取决于催化剂中 ZnO 的含量。而采用相同方法合成的纯 ZnO 催化活性很差, η_{10} 为 480 mV。由此可知, ZnO 的引入对催化剂催化性能的提升并非来自于 ZnO 的催化活性, 而是来自于催化剂在 ZnO 含量增加过程中颗粒结构的变化。

从 4-1-1 到 4-1-8 组分, Zn 以 ZnCo_2O_4 形式存在, ZnCo_2O_4 的催化活性略高于 Co_3O_4 , 因此整体催化剂催化活性略有提高。从 4-1-8 到 4-1-18 组分, Zn 的存在形式以 ZnO 为主, ZnO 没有催化活性, 而是作为催化剂的载体基质, 减弱催化活性物质 (ZnCo_2O_4 , $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$) 的团聚效应, 充分暴露活性位点, 从而提高催化剂催化活

性;从 4-1-18 到 4-1-24 组分,活性物质浓度降低主导了催化性能的变化,因此催化剂催化活性逐渐降低。而 4-1-18 组分在暴露活性位点、提高催化活性与活性物质浓度降低、降低催化活性之间达到平衡,因此呈现出最佳催化活性。

此外,针对 CoFeNiZn 氧化物导电性不佳的情况,进一步通过添加外加导电剂 Super-P 改善其导电性,并研究导电性改善对于其催化活性的影响。选取 OER 活性最佳的 3 组样品(4-1-16, 4-1-18, 4-1-20)分别与 Super-P 共同研磨,均匀混合后进行导电性实验。增强导电性后各组分的催化性能有不同程度的提升。4-1-16 组分 η_{10} 从 339 mV 降低至 311 mV, 4-1-18 组分 η_{10} 从 310 mV 降低至 308 mV,

4-1-20 组分 η_{10} 从 323 mV 降低至 311 mV(图 4c)。并且在导电性改善后,各组分的阻抗变化规律与其 η_{10} 变化规律一致,表明添加导电剂能降低催化剂阻抗、提高催化剂导电性,从而提高其催化活性(图 4e)。外加导电剂提高导电性的效果与催化剂本征导电性成负相关,本征导电性越好,导电剂的提高作用越弱。导电性优化前后,各组分塔菲尔斜率范围在 35~65 mV/dec,多数稳定在 40 mV/dec,且电催化动力学性能优良(图 4d)。此外,稳定性也是衡量催化剂性能的重要指标,选取 4-1-18 组分在 1 mol/L KOH 电解液中,10 mA/cm² 的电流密度下进行电化学循环测试。经过 20 000 s 循环测试后,过电势保持稳定,表明该催化剂具有良好的电化学循环稳定性(图 4f)。

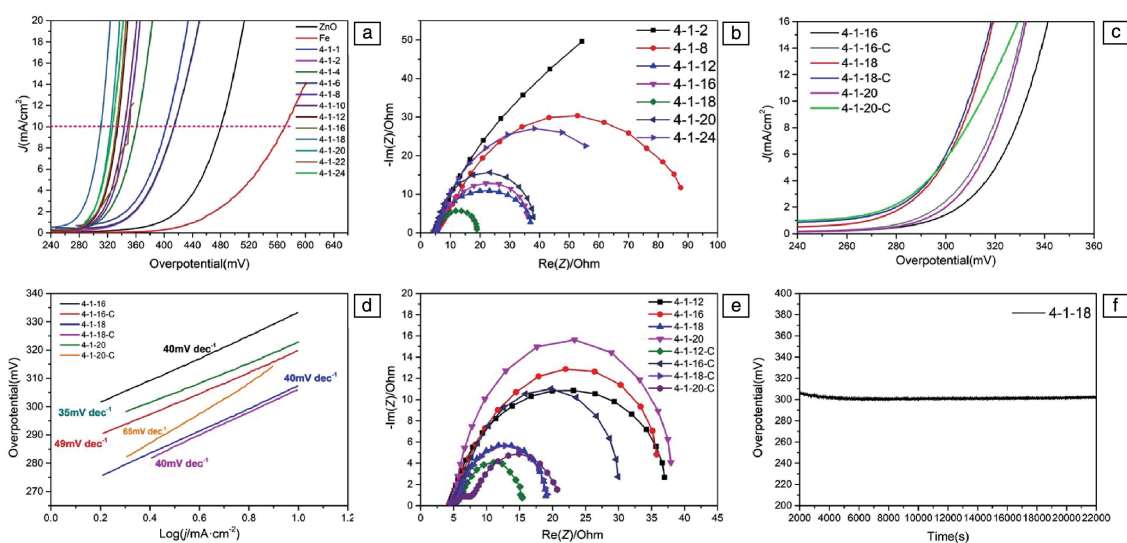


图 4 CoFeNiZn 氧化物电化学性能表征, 电解液为 1 mol/L KOH: (a) 线性扫描伏安曲线, (b) 阻抗图谱, (c) 导电性优化前后线性扫描伏安曲线, (d) 导电性优化前后塔菲尔斜率, (e) 导电性优化前后阻抗图谱, (f) 10 mA/cm² 恒流电流密度下 4-1-18 组分的过电势-时间曲线

Fig. 4 Electrochemical performance of CoFeNiZn oxides in 1 mol/L KOH: (a) LSV curves, (b) impedance spectra, (c) LSV curves before and after conductivity optimization, (d) Tafel slopes before and after conductivity optimization, (e) impedance spectra before and after conductivity optimization, (f) η - t curve of 4-1-18 at 10 mA/cm² for 20 000 s

4 结 论

本文以催化活性优良的 CoFeNi 氧化物作为基础研究对象,发现无催化活性的 ZnO 对 CoFeNi 氧化物的催化活性有显著的提高作用,催化活性最佳的 4-1-18 组分在 1 mol/L KOH 电解液中 η_{10} 为 310 mV,塔菲尔斜率为 40 mV/dec,相比原始的 4-1-8 组分, η_{10} 降低了 90 mV。ZnO 提高 CoFeNi 氧化物催化活性的主要机制为:CoFeNiZn 氧化物中的催化活性氧化物与 ZnO 在纳米颗粒尺度上均匀结合,通过 ZnO 细化纳米颗粒粒径,充分暴露催化活性位点,大幅增加电催化活性面积,提高催化剂催化活性。无催化活性的 ZnO 的催化优化作用可以推

广至其他尖晶石系催化剂甚至其他类别催化剂,为开发新型催化剂提供思路和帮助。

参考文献 References

- [1] KIM J S, KIM B, KIM H, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2018, 8(11): 1702774.
- [2] HUNTER B M, GRAY H B, MULLER A M. Chemical Reviews[J], 2016, 116(22): 14120-14136.
- [3] SUEN N T, HUNG S F, QUAN Q, *et al.* Chemical Society Reviews [J], 2017, 46(2): 337-365.
- [4] ZHAO G, RUI K, DOU S X, *et al.* Advanced Functional Materials [J], 2018, 28(43): 1803291.
- [5] ZHAO Q, YAN Z, CHEN C, *et al.* Chemical Reviews[J], 2017, 117

- (15): 10121–10211.
- [6] GAO Q, ZHANG W, SHI Z, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(2): 1802880.
- [7] WEI C, RAO R R, PENG J, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31(31): 1806296.
- [8] SUN T, XU L, WANG D, *et al.* Nano Research[J], 2019, 12(9): 2067–2080.
- [9] ZHENG Y, JIAO Y, VASILEFF A, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(26): 7568–7579.
- [10] YU P, WANG F, SHIFA T A, *et al.* Nano Energy[J], 2019, 58: 244–276.
- [11] MAHMOOD N, YAO Y, ZHANG J W, *et al.* Advanced Science[J], 2018, 5(2): 1700464.
- [12] CHANDA D, HN T J, PAIDAR M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2014, 39(11): 5713–5722.
- [13] LI A, SUN Y, YAO T, *et al.* Chemistry[J], 2018, 24(69): 18334–18355.
- [14] DU H, KONG R M, GUO X, *et al.* Nanoscale[J], 2018, 10(46): 21617–21624.
- [15] LI D, SHI J, LI C. Small[J], 2018, 14(23): 1704179.
- [16] HAN L, DONG S, WANG E. Advanced Materials[J], 2016, 28(42): 9266–9291.
- [17] LI P, ZHAO R, CHEN H, *et al.* Small[J], 2019, 15(13): 1805103.
- [18] SUN H, YAN Z, LIU F, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 32(3): 1806326.
- [19] WANG Y, KONG B, ZHAO D, *et al.* Nano Today[J], 2017, 15: 26–55.
- [20] LUC W, JIAO F. Accounts of Chemical Research[J] 2016, 49(7): 1351–1358.
- [21] BAJDICH M, GARCIA-MOTA M, VOJVODIC A, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(36): 13521–13530.
- [22] ROSEN J, HUTCHINGS G S, JIAO F. Journal of the American Chemical Society[J], 2013, 135(11): 4516–4521.
- [23] OSGOOD H, DEVAGUPTAPU S V, XU H, *et al.* Nano Today[J], 2016, 11(5): 601–625.
- [24] BURKE M S, KAST M G, TROTOCHAUD L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2015, 137(10): 3638–3648.
- [25] WANG H, XU W, RICHINS S, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 296: 945–953.
- [26] LONG X, LI J, XIAO S, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2014, 53(29): 7584–7588.
- [27] KWON T, JUN M, JOO J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2019, 7(10): 5090–5110.
- [28] GAO X, ZHANG H, LI Q, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2016, 55(21): 6290–6294.
- [29] YAN D, LI Y, HUO J, *et al.* Advanced Materials[J], 2017, 29(48): 1606459.
- [30] YOU B, JIANG N, SHENG M, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2015, 27(22): 7636–7642.
- [31] LIANG Y, LI Y, WANG H, *et al.* Nature Materials[J], 2011, 10(10): 780–786.

(编辑 费蒙飞)