

# ZnO/Pt 光阳极的水热法一步合成及其光电化学性能

王小磊, 邱志勇

(大连理工大学材料科学与工程学院 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116000)

**摘要:** 展示了一种非传统的水热方法, 由金属薄膜与超纯水的一步水热法合成制备 ZnO 薄膜负载 Pt 纳米粒子的光阳极催化剂。通过改变初始金属薄膜的成分, 可以调节光阳极中 Pt 纳米粒子的负载量, 并通过对光电化学催化水分解效率的测量, 系统探讨 Pt 负载量对光阳极催化剂光电化学性能的影响。由于该水热法所生成的光阳极催化剂具有独特微纳结构, 因此该 ZnO/Pt 复合光阳极即使在催化剂质量为微克级时仍表现出高的催化活性, 并且随着 Pt 纳米粒子负载量的增加, 其水分解性能得到提高。当 Pt 纳米粒子的物质的量分数为 5.6% 时, ZnO/Pt 复合光阳极光电流密度达到最大值, 约为纯 ZnO 光阳极光电流密度的 1.3 倍。不仅制备出一种高催化活性的复合光电催化剂, 而且为氧化物半导体贵金属复合催化剂的制备提供了一种简单、绿色的新方法。

**关键词:** 一步水热法; ZnO; Pt; 光电化学; 水分解

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)03-0238-06

**引用格式:** 王小磊, 邱志勇. ZnO/Pt 光阳极的水热法一步合成及其光电化学性能[J]. 中国材料进展, 2024, 43(3): 238-243.

WANG X L, QIU Z Y. One-Step Hydrothermal Synthesis and Photoelectrochemical Properties of ZnO/Pt Photoanodes[J]. Materials China, 2024, 43(3): 238-243.

## One-Step Hydrothermal Synthesis and Photoelectrochemical Properties of ZnO/Pt Photoanodes

WANG Xiaolei, QIU Zhiyong

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China)

**Abstract:** This study presents a non-traditional hydrothermal method for synthesizing a zinc oxide film-supported platinum nanoparticle photocatalyst in a one-step reaction between a metal film and ultrapure water. By changing the composition of the initial metal film, the loading amount of platinum nanoparticles in the photocatalyst was modulated, and the effect of the platinum loading amount on its photoelectrochemical performance was systematically discussed through the measurement of the catalytic efficiency for water splitting. The unique micro/nanostructure generated by this hydrothermal method enabled the ZnO/Pt composite photocatalyst in this study to exhibit high catalytic activity, even at microgram levels. Its water-splitting performance was enhanced with an increasing platinum nanoparticle loading amount. The photocurrent density reached a maximum of about 1.3 times the pure zinc oxide water splitting efficiency when the amount of substance fraction of platinum nanoparticles was 5.6%. This study prepared a high active composite photoelectrochemical catalyst and provided a simple and environmentally friendly method for preparing oxide semiconductor noble metal composite catalysts.

**Key words:** one-step hydrothermal method; zinc oxide; platinum; photoelectrochemical; water splitting

### 1 前言

全球对能源的需求日益增加及化石能源的急剧消耗

使得绿色可再生能源的开发变得迫在眉睫<sup>[1-4]</sup>。氢能因其高能量密度和无与伦比的清洁特性而成为替代化石燃料的候选能源之一, 清洁高效的氢气制备无疑是氢能利用的核心课题。其中, 利用太阳能光电化学水分解制氢是氢能制备的重点开发方向, 而开发高效稳定的光阳极是其关键技术问题<sup>[5, 6]</sup>。在半导体中, 由光激发产生具有强氧化还原性的电子-空穴对是光水解反应发生的基本要素。因此, ZnO、TiO<sub>2</sub>、BiVO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物半导体一直是水解光阳极材料的重要探索方向<sup>[6-10]</sup>。此外, Pt, Ag, Au 等贵金属辅助催化剂也被证明可以有效延长

收稿日期: 2023-03-07 修回日期: 2023-04-24

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52171173)

第一作者: 王小磊, 女, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 邱志勇, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: qiuzy@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202303003

电子-空穴对寿命,并充当活性位点,进一步提高复合催化剂的水解效率<sup>[9-13]</sup>。氧化物半导体与贵金属复合的光阳极已经成为光阳极开发的主流方向,并受到广泛的研究和讨论。然而,在实际应用中,它仍然存在着合成工艺复杂、造价高、活性材料利用率低等问题。特别是,传统的制备工艺常常伴随着高能耗和污染物的产生,与氢能环保清洁的理念背道而驰。因此,开发绿色、清洁、高效的制备方法仍然是光阳极制备领域中具有挑战性的课题。

本研究以常见的 ZnO 负载 Pt 纳米粒子光阳极为研究对象。ZnO 价格低廉、带隙适中、电子迁移率高且稳定性良好,在各种光电化学反应中都是光阳极的基础材料之一<sup>[11-17]</sup>。将 ZnO 与 Pt 等贵金属复合可进一步实现电子-空穴对的有效分离,从而延长电子-空穴对的寿命,显著提高材料催化活性<sup>[18, 19]</sup>。ZnO 与 Pt 等贵金属复合光阳极已被广泛研究,并在水分解反应、有机染料降解等领域得到广泛应用<sup>[18-23]</sup>。然而,在现有的制备方法中,ZnO 基体与贵金属纳米粒子一般为分步制备。首先,使用水热、电沉积等方法合成 ZnO 基体,然后再通过光致还原、电化学法等合成贵金属纳米粒子并负载在基体上<sup>[18-23]</sup>。传统制备方法繁琐的工艺步骤不仅增加了光阳极的制备成本,而且分步合成的复杂性导致基体及纳米粒子复合状态不稳定且不可控,也降低了光阳极活性材料的利用率。因此,开发直接且高效的合成方法是推进该类半导体贵金属复合光阳极应用的核心技术节点。

本工作展示了一种区别于传统方法的水热法,并利用该方法一步合成了 ZnO 薄膜负载 Pt 纳米粒子的光阳极催化剂。与传统水热法高温高压环境下以水为溶剂或反应媒介生成析出产物不同,本工作直接通过超纯热水与 Zn/Pt 金属双层膜反应,一步完成 ZnO 基体、Pt 纳米粒子的合成及两者的复合。制备过程中水为反应物直接参与 ZnO 的化学合成中,反应过程除微量的氢气外无任何污染物产生。该制备方法具有环境友好、高效简便的特点,同时生成的微纳多孔结构为水解过程提供了高效的反应通道,提高了活性物质的利用效率。原位嵌入的 Pt 纳米粒子也提高了贵金属的利用率。进一步对本实验中测试一步合成的 ZnO/Pt 光阳极的水分解活性进行测试,并系统探讨 Pt 纳米粒子物质的量分数对光阳极水分解活性的影响。该制备方法为半导体贵金属复合光阳极的应用提供了一个直接高效的合成途径,具有推广应用的潜力。

## 2 实验

以 Zn/Pt 双层金属薄膜为水热反应初始材料。其中 Zn 和 Pt 薄膜均以高纯度金属靶为原料,利用射频磁控溅射方法在高纯氩气的环境下直接沉积在氧化铟锡玻璃基

板上。所有样品中 Zn 层厚度固定为 80 nm。通过控制 Pt 层厚度调整最终产物中 Pt 纳米粒子的负载量。考虑到 Pt 层厚度增加形成的致密连续结构会阻碍水与 Zn 的反应,本工作将 Pt 层厚度控制在 0~6 nm,对应于 Pt 原子物质的量分数 0%~10.7%。通过水热反应,将 Zn/Pt 双层金属薄膜一步合成为 ZnO 负载 Pt 纳米粒子的光阳极催化剂。如图 1a~1c 所示,将 Zn/Pt 双层金属薄膜直接浸入到热的超纯水中,此时 Zn 与水的反应可表示为:  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2 \uparrow$ ,在此过程中超纯水温度控制在 368 K。经过 30 min 反应后,薄膜的金属光泽完全消失变为透明,而惰性金属 Pt 则不与水发生反应,原位转化为纳米尺度的 Pt 粒子,嵌入生成的多孔 ZnO 基体中。

利用 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对光阳极的晶体结构和形貌进行表征。利用 X 线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对光阳极的表面组分价态进行表征。利用紫外可见光近红外分光光度计(ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer, UV-vis-NIR)测试薄膜样品的光学性能。所有的电化学测试均在三电极体系下进行,以制备好的 ZnO/Pt 光阳极为工作电极, Pt 丝为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 0.5 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液为电解质。测试光源是一个氙灯,模拟太阳光调节光照强度在样品处为  $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。线性扫描伏安曲线(linear scan voltammograms curves, LSV curves)在扫描速率为 50 mV/s 下测试。瞬态光电流密度在 1.0 V vs. Ag/AgCl 下测试。电化学阻抗图谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)在 0.1 V vs. Ag/AgCl 下测试,测试频率范围为  $10^{-1} \sim 10^5 \text{ Hz}$ ,电压振幅为 5 mV。

## 3 结果与讨论

水热处理前的 Zn/Pt 双层金属薄膜和水热处理后的 ZnO/Pt 薄膜 SEM 照片如图 1d 和 1e 所示。作为初始材料的 Zn/Pt 双层薄膜表面可以观察到较大的金属 Zn 晶粒,其尺度与薄膜厚度相当,纳米级的 Pt 附着于 Zn 晶粒表面。与超纯水反应后, Zn 被粒径细小的 ZnO 取代, ZnO 表面形貌仍有初始 Zn 晶粒的特征。Zn 与超纯水的水热反应由薄膜表面向内部进行,因此水热反应生成的 ZnO 颗粒呈疏松结构,其间隙保留有允许水分子侵入的微纳通道,这种结构有利于提高水分解反应中水与催化剂 ZnO 的接触面积,从而提高催化活性物质的利用效率。此外,由表及里的反应也使生成的 ZnO 与导电底电极间保持良好的结合,从而减小底电极与催化剂的接触电阻。由于 Pt 不与热水发生反应,故以纳米粒子的形式自然地嵌入到反应后产物中,作为辅助催化剂提高催化效率。

图 1f~1h 为反应生成的 ZnO/Pt 光阳极对应于 Zn, Pt, O 的光电子能谱。由光电子能谱可知, ZnO/Pt 光阳极中, Zn 元素的  $2p_{1/2}$  及  $2p_{3/2}$  轨道为单峰, 但因金属 Zn 与  $Zn^{2+}$  间的化学位移过小而难以区分。由 O 原子能谱可见, 大部分 O 原子以 ZnO 中对应的  $O^{2-}$  存在。由光电子能谱计算的  $O^{2-}$  的原子百分比与 Zn 元素相当, 可见水热反应后 ZnO/Pt 光阳极中 Zn 元素以 ZnO 为主要存在形式。此外, 在表面附近检测出大量以  $OH^-$  的形式存在的 O 元素, 这可能与水热反应后形成的多孔亲水表面的吸附相

关。另一方面, 能谱中的 Pt 均以金属单质形式存在。值得注意的是, 光阳极中 Pt 的 4f 电子结合能的两个峰位比自由金属 Pt 的 4f 电子结合能均有所降低, 这意味着在光电极中的 Pt 处在更有利于接受电子的受主状态。作者认为这是原位生成的 ZnO/Pt 光阳极继承了 Zn/Pt 双层薄膜中 Zn 与 Pt 的紧密结合的结果。光电子能谱所检测的光阳极表面附近 Pt 元素的物质的量分数远小于初始薄膜中的 Pt 的物质的量分数, 这说明绝大部分的 Pt 原位内嵌于薄膜内部。

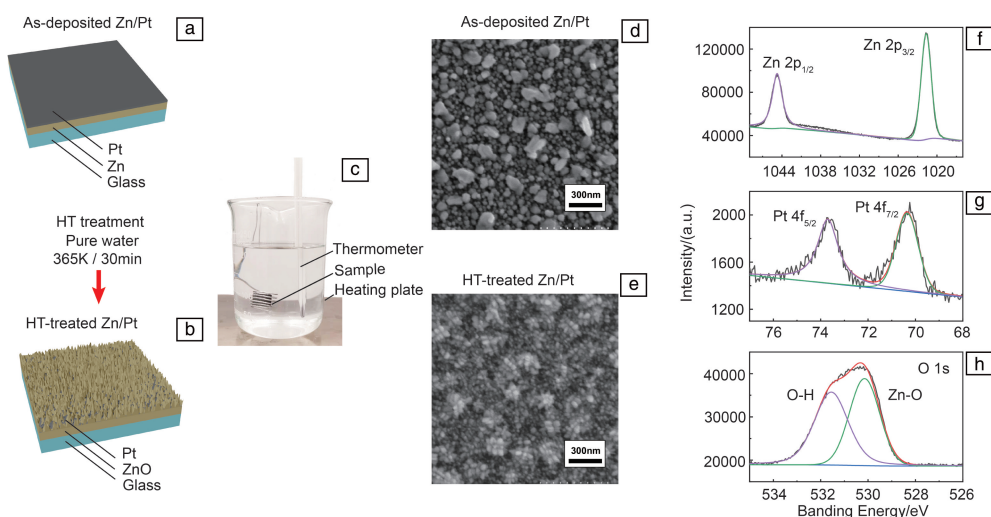


图 1 图 1 水热处理前(a)和水热处理后(b)Zn/Pt 薄膜的结构示意图; 水热处理装置照片(c); 水热处理前(d)和水热处理后(e)Zn/Pt 薄膜的 SEM 照片; 水热处理后 ZnO/Pt 光阳极的 Zn 2p(f), Pt 4f(g), O 1s(h) 的 XPS 能谱

Fig. 1 The schematics of zinc/platinum film before (a) and after (b) the hydrothermal treatment; photo of hydrothermal treatment experiment setup (c); SEM images of zinc/platinum film before (d) and after (e) the hydrothermal treatment; XPS spectra of Zn 2p (f), Pt 4f (g) and O 1s (h) of a ZnO/Pt photoanode

如图 2a 的 XRD 图谱所示, 初始薄膜中对应于 Zn (002) 的衍射峰在水热反应后被对应于 ZnO 的衍射峰取代, 证实了 Zn 与水反应生成 ZnO 的化学过程。由于 Pt 层的厚度仅为数纳米, 反应前后仅能观测到微弱的 Pt(111) 衍射峰。在水热反应后的样品中, 可以观测到 Pt 衍射峰强度随着 Pt 的物质的量分数的增加而增强, 证明了水热反应后 Pt 仍以金属的形式内嵌在 ZnO 主体中。

从水热反应前后样品的照片可以看到初始的 Zn/Pt 双层金属薄膜均呈现明显的金属光泽(图 2b)。而经水热反应后变为透明或半透明状态, 其透过率随着 Pt 物质的量分数的增加而降低。这从侧面印证了水热反应后的 ZnO/Pt 光阳极主体为透明的 ZnO, 而 Pt 纳米粒子是影响薄膜吸光特性的主体。不同 Pt 物质的量分数的 ZnO/Pt 光阳极的透过率曲线如图 2c 所示。随着 Pt 含量的增加, 薄膜在可见光波段的透过率整体下降, 说明 Pt 纳米粒子含量的增加可能有利于光阳极对可见光的利用效率。参

照图 2d 所示的波长为 580 nm 时 ZnO/Pt 薄膜透过率与 Pt 物质的量分数依存曲线可知, 透过率与 Pt 含量基本呈线性关系。此外, 水热反应生成的 ZnO/Pt 光阳极光谱的吸收沿与纯 ZnO 的吸收沿基本一致<sup>[24]</sup>, 且与 Pt 的含量无关。

图 3a 为不同 Pt 含量光阳极在无光照条件下的线性扫描伏安曲线。对比纯 ZnO 样品, 引入 Pt 纳米粒子后样品的水分解起始电位明显降低, 同电位下的电流密度亦显著增强。取相对电位为 1.5 V 处的电流为参照, 可知电流密度随 Pt 含量呈先上升后下降的趋势(图 3b)。其最大值出现在 Pt 物质的量分数为 8.2% 附近。水解起始电位也表现出了与电流密度相似的规律, 最低的起始电位也出现在 Pt 物质的量分数为 8.2% 附近(图 3c)。这表明在水热 ZnO 光电极上负载一定量的 Pt 可以有效提高其水分解效率。这种提高可能是源于适量的 Pt 纳米粒子可以提高光阳极的导电性, 并防止 ZnO 的腐蚀, 作为反应活性位点促进反应的进行。



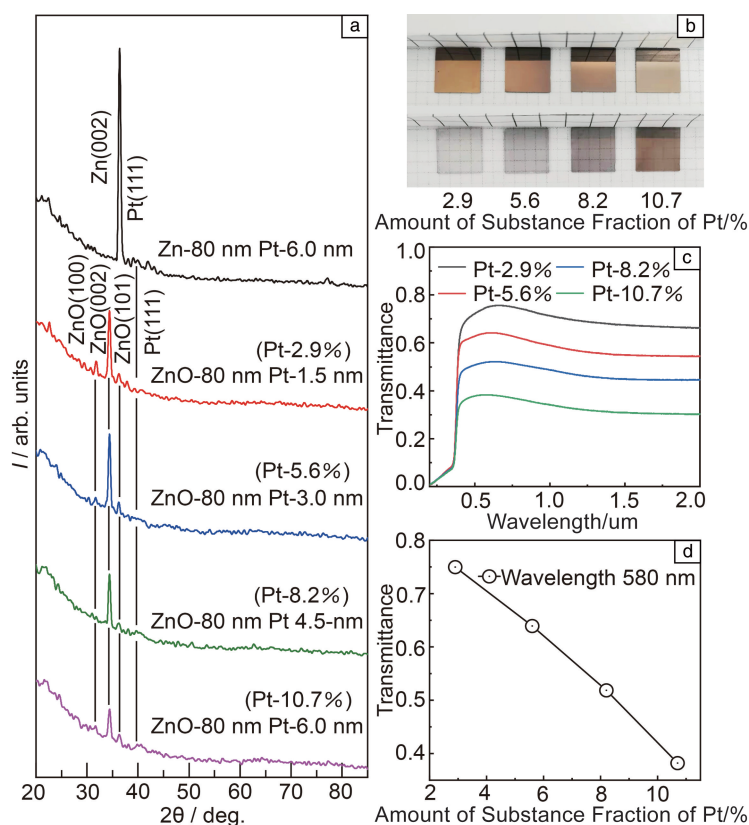


图2 水热处理前 Zn/Pt 薄膜和水热处理后 ZnO/Pt 薄膜的 XRD 图谱(a)和照片(b), ZnO/Pt 薄膜的透过率(c), 波长为 580 nm 时 ZnO/Pt 薄膜的透过率与 Pt 物质的量分数依存关系(d)

Fig. 2 XRD patterns (a) and digital photos (b) of as-deposited zinc/platinum film and hydrothermal treated zinc oxide/platinum films, transmittance patterns of zinc oxide/platinum films (c), amount of substance fraction of platinum dependence of the transmittance at wavelength 580 nm for zinc oxide/platinum films (d)

塔菲尔(Tafel)斜率及它与 Pt 物质的量分数的依存关系如图 3d 和 3e 所示。在 Pt 物质的量分数大于 8.2% 时, Tafel 斜率急剧上升, 显示 Pt 的负载量超过最优值后光阳极的催化活性迅速降低。该现象可能是与 Pt 纳米粒子的含量相关, 催化活性在一定 Pt 纳米粒子大小下具有较优值。Tafel 斜率数据也印证了适量的 Pt 对水热法生成的光阳极的催化活性有显著的增益。

图 4a 中展示了光照明暗切换下水热光阳极的典型线性扫描伏安曲线。如图所示, 在相对电位 0.1~1.2 V 的测量范围内可以观测到电流随光照环境的明显响应。光照下的电流密度明显大于无光照条件下的电流密度, 且有无光照下电流密度的差值随着电偏压的增加而逐渐增大。该现象说明水热光阳极中的光生电子-空穴对有效地参与并促进了光阳极固液界面处的光电化学水分解反应。图 4b 为电化学阻抗测试结果, 显示光照条件下水热光阳极的阻抗圆弧半径明显小于无光照条件下。这很好地印证了光照条件下电荷传递过程中的阻抗更小, 容易发生更快的电荷转移, 从而具有更高的水分解

活性。

在相对电位为 1.0 V 条件下, 不同 Pt 物质的量分数的水热光阳极的电流密度对光照的响应如图 4c 所示。所有样品的电流密度在光照条件下均表现出急剧上升, 且随着光照的明暗周期切换电流密度, 呈现了再现性良好的周期变化。用光照与无光照条件下的电流密度差评价水热光阳极的光催化效率, 得到如图 4d 所示 Pt 物质的量分数与光催化效率的依存关系。可知, 在 Pt 的物质的量分数 5.6% 附近存在光催化性能的优值, 电流密度差值达到最大, 约为 1.1 A/g。该电流密度差是无 Pt 的纯 ZnO 光阳极电流密度差值的 1.3 倍, 证实了适量辅助催化剂 Pt 纳米粒子的负载可以有效提高光催化效率。同时, 考虑到本工作中 ZnO/Pt 光阳极单位面积的催化活性物质的质量远小于传统方法制备的复合光阳极, 一步水热法合成的 ZnO/Pt 光阳极单位质量电流密度达到了其它典型 ZnO/Pt 光阳极的 2~3 倍<sup>[18, 21]</sup>, 充分证明了一步水热法制备的光阳极大大提高了活性催化物质的利用效率, 有效减小了光阳极的成本。

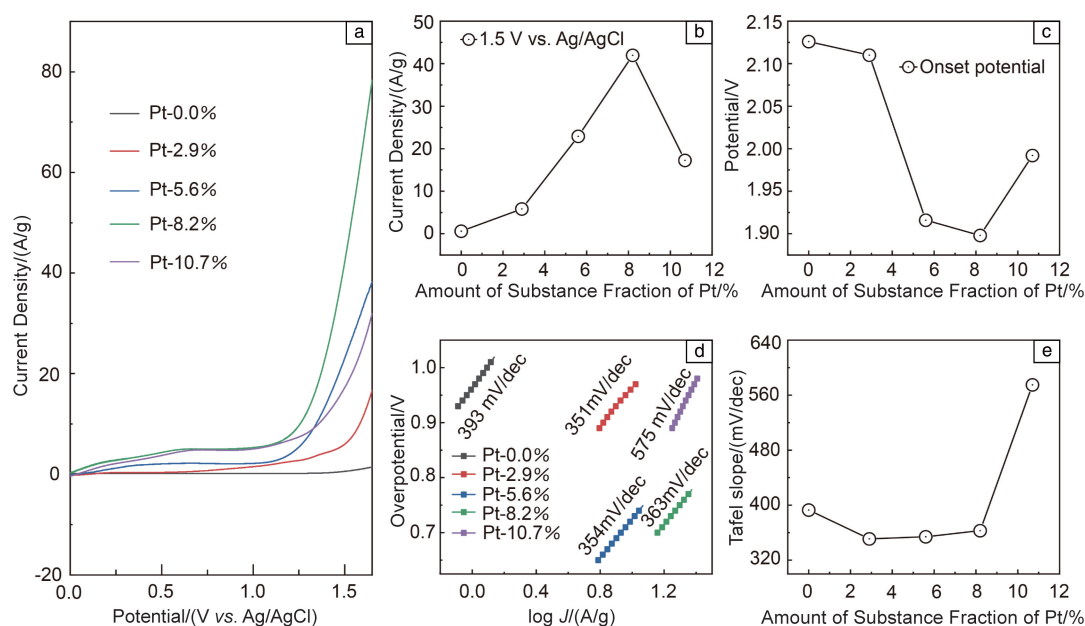


图 3 ZnO/Pt 光电极的 LSV 曲线(a), 在偏压 1.5 V vs. Ag/AgCl 下电流密度与 Pt 物质的量分数的依存关系曲线(b), 起始电位与 Pt 物质的量分数的依存关系曲线(c), ZnO/Pt 光电极的塔菲尔曲线(d), 塔菲尔斜率与 Pt 物质的量分数的依存关系曲线(e)

Fig. 3 LSV curves of ZnO/Pt photoanodes(a), amount of substance fraction of platinum dependence of current density at 1.5 V vs. Ag/AgCl for ZnO/Pt photoanodes(b), amount of substance fraction of platinum dependence of initial potential for ZnO/Pt photoanodes (c), Tafel slope curves of ZnO/Pt photoanodes (d), amount of substance fraction of platinum dependence of Tafel slope for ZnO/Pt photoanodes (e)

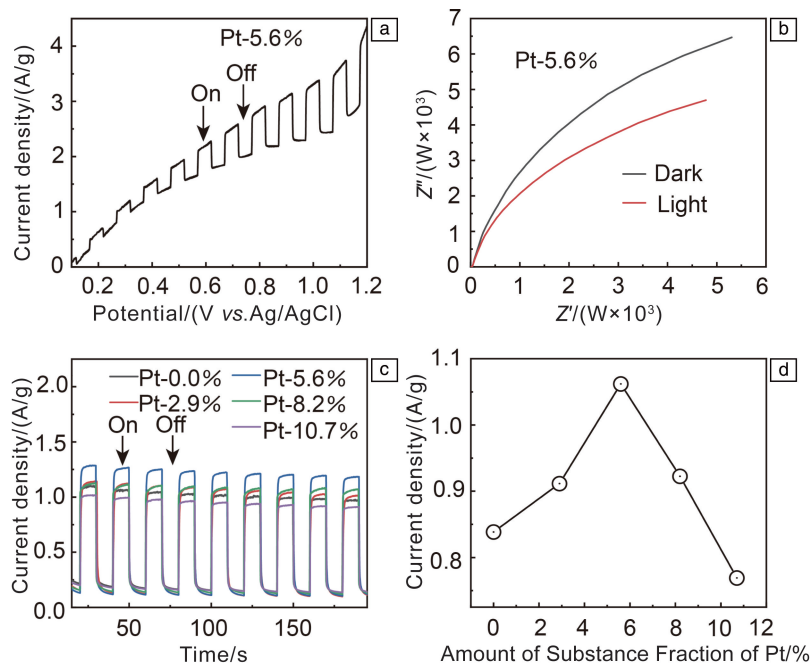


图 4 ZnO/Pt-5.6mol% 光阳极固定频率开-关光照下的 LSV 曲线(a), ZnO/Pt-5.6% 光阳极在黑暗和光照下的 EIS 曲线(b), ZnO/Pt 光阳极的瞬态光电流密度曲线(c), ZnO/Pt 光阳极光电流密度与 Pt 物质的量分数的依存关系图(d)

Fig. 4 LSV curve of ZnO/Pt-5.6mol% photoanode time upon chopped light illumination (a), EIS of ZnO/Pt-5.6% photoanode at dark and light (b), chronoamperometric  $I-t$  curves of ZnO/Pt photoanodes (c), amount of substance fraction of platinum dependence of photocurrent density for ZnO/Pt photoanodes (d)

光电流密度的增强可能归因于以下几个原因: ① Pt 纳米粒子的引入有利于提高 ZnO 对太阳光的吸收, 提高 ZnO/Pt 光阳极对可见光的利用效率; ② Pt 和 ZnO 形成异质结, 可促进光生电子对的快速分离, 延长电子-空穴对的寿命; ③ Pt 纳米粒子可以作为活性位点, 为水分解反应提供更多的活性位点, 促进水分解反应的进行, 但当 Pt 含量过多时, 光电流密度反而下降, 这可能是由于过多的 Pt 纳米粒子覆盖会导致 ZnO 与水溶液的接触面积减小, 致使水分解反应速率下降。

## 4 结 论

本工作展示了一种有别于传统的简单、高效、环保的水热方法。利用该方法通过一步反应制备了 ZnO 负载 Pt 纳米粒子的复合光阳极。得益于水热反应生成的疏松多孔的微纳结构及原位生成嵌入的 Pt 纳米粒子, 制备的光阳极表现出了优良的光电催化性能。在 Pt 纳米粒子含量为 5.6% (物质的量分数) 的优值, 该光阳极的单位活性物质质量的水分解活性或为传统方法制备的光阳极的 2~3 倍, 使之有望成为一种新的标准光阳极制备方法, 在清洁能源及催化领域具有广阔的应用前景。

## 参考文献 References

- [1] KHASELEV O, TURNER J A. *Science*[J], 1998, 280(5362): 425-427.
- [2] GRÄTZEL M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 338-344.
- [3] REGULACIO M D, HAN M Y. *Accounts of Chemical Research*[J], 2016, 49(3): 511-519.
- [4] WANG Q, HISATOMI T, JIA Q X, *et al.* *Nature Materials*[J], 2016, 15(6): 611-615.
- [5] WANG H M, XIA Y G, LI H P, *et al.* *Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 3078.
- [6] SHAO M F, NING F Y, WEI M, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(5): 580-586.
- [7] IWASE A, KUDO A. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(35): 7536-7542.
- [8] LIU J, YAN X T, QIN X S, *et al.* *Catalysis Today*[J], 2020, 355: 932-936.
- [9] PEERAKIATKHAJOHN P, YUN J H, CHEN H J, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2016, 28(30): 6405-6410.
- [10] ZHANG L P, CUI P, YANG H B, *et al.* *Advanced Science*[J], 2016, 3(1): 1500243.
- [11] DOU Y B, ZHOU J, ZHOU A, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(36): 19491-19498.
- [12] WANG T, LV R, ZHANG P, *et al.* *Nanoscale*[J], 2015, 7(1): 77-81.
- [13] ZHANG C L, SHAO M F, NING F Y, *et al.* *Nano Energy*[J], 2015, 12: 231-239.
- [14] ZHAN F Q, YANG Y H, LIU W H, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2018, 6(6): 7789-7798.
- [15] ZHANG X, LIU Y, KANG Z H, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(6): 4480-4489.
- [16] MAO Y C, YANG H, CHEN J X, *et al.* *Nano Energy*[J], 2014, 6: 10-18.
- [17] JIAO J Q, XIA J, QIU W D, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 136: 217-222.
- [18] HSU Y K, FU S Y, CHEN M H, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 120: 1-5.
- [19] HONG D H, CAO G Z, ZHANG X J, *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2018, 283: 959-969.
- [20] TOE C Y, TAN H L, BOYER C, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(9): 4568-4575.
- [21] GUTKOWSKI R, SCHUHMANN W. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2016, 18(16): 10758-10763.
- [22] ALAHMADI N, AMIN M S, MOHAMED R M. *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2020, 22(8): 230.
- [23] ZHANG Y, WANG S, ZHAO Y, *et al.* *Materials Today Nano*[J], 2022, 18: 100177.
- [24] SRIKANT V, CLARKE D R. *Journal of Applied Physics*[J], 1998, 83(10): 5447-5451.

(编辑 费蒙飞)