

硫掺杂有序介孔碳材料作为燃料电池氧还原催化剂

王海文 王一丹 茅潜龙 安国强 车 强 张顺江 殷 馨*

(华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 以百里香酚蓝为前驱物, 采用硬模版法一步合成硫掺杂的有序介孔碳材料(S-OMC)。在 900 °C 下热解负载百里香酚蓝的介孔二氧化硅 SBA-15, 获得了具有石墨孔壁结构的有序介孔碳材料(S-OMC-900)。硫元素均匀有效地分布在碳材料介孔孔壁上, 并对催化氧还原反应(ORR)起到了关键性作用。S 掺杂的有序介孔碳材料的比表面积为 $1\,230\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径 4.6 nm, 有序的孔道结构保证了氧还原反应的物料运输, 增大了催化活性。测试结果表明, 所制备的 S-OMC-900 具有良好的催化活性和稳定性。与商业 Pt/C 比较, S-OMC-900 具有更好的甲醇耐受性。

关键词: 氧还原; 电催化; 燃料电池

中图分类号: O613.51

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)03-0369-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.056

Sulfur-Doped Ordered Mesoporous Carbon as Fuel Cell Electrocatalyst for Oxygen Reduction

WANG Hai-Wen WANG Yi-Dan MAO Qian-Long AN Guo-Qiang

CHE Qiang ZHANG Shun-Jiang YIN Xin*

(School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The novel sulfur-doped ordered mesoporous carbon (S-OMC) was prepared via one-step hard-template method employing thymol blue as a single precursor. The S-OMC obtained at 900 °C showed appropriate graphitization degree and hierarchical pore structures with a high surface area of $1\,230\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and a pore size distribution centered at 4.6 nm. These unique local structures and thio-phenes S active sites for oxygen reduction reaction (ORR) contributed to the efficient catalytic performance of this ordered mesoporous carbon. It exhibited the ORR half wave potential of -0.21 V in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KOH}$, and with superior stability and methanol tolerance in alkaline media. This one-step nanocasting route provides an industrially feasible synthesis for S doped ordered mesoporous carbon and shows efficient electroreduction activity for ORR compared to commercial Pt/C.

Keywords: oxygen reduction; electrocatalysis; fuel cell

0 引 言

能源危机的到来和环境污染问题的日益严重迫使人们越来越多地关注可持续能源的开发与利用。属于可持续能源利用技术范畴的燃料电池具有环保、效率高以及寿命长等显著优点, 应用前景广

阔。质子交换膜燃料电池(PEMFCs)环保且能效高, 是便携设备的理想储能设备^[1-8]。氧还原反应(ORR)是质子交换膜燃料电池的关键反应, 在工业生产中具有很重要的地位。然而氧还原反应缓慢致使 PEMFCs 电极的输出功率受到限制^[9-13]。若想提高阴极氧还原反应的效率, 使用的催化剂必须具备催化

收稿日期: 2018-09-27。收修改稿日期: 2019-01-07。

华东理工大学本科实验实践改革与建设项目(No.BJ0121002)和无机元素化学虚拟仿真实验开发与研究资助项目。

*通信联系人。E-mail: youshikiyin@ecust.edu.cn

活性高、比表面积大、导电性能好、稳定性好、有适合的载体作为支撑等优点。研究发现,使用碳载体可以进一步提高 ORR 活性催化剂的分散性和利用率,从而可以有效地提高催化活性。目前广泛应用的 ORR 催化剂是碳载铂及铂合金,但铂等贵金属价格昂贵,资源短缺且易中毒,这造成燃料电池成本过高,使 PEMFCs 无法大规模商业化,其应用性受到制约。因此,开发新型的 ORR 催化剂已经成为燃料电池发展的迫切任务。

近年来,科学家广泛地研究了作为昂贵的碳载铂材料的潜在替代物的非贵金属基^[14-16]和非金属^[17-19]碳材料。其中有一些非金属杂原子(N、P、S、B 和 I)掺杂的碳材料作为氧还原催化剂的研究,使用例如碳黑、碳微球、碳纤维、碳纳米管等掺杂材料,这些无任何金属成分的材料已被发现具有优异的氧还原电催化性能。由于碳框架能够被非金属杂原子引入缺陷位点,通过电荷的不均匀分布,使位点可作为 ORR 反应的活性位点。已有大量相关文献跟进报道可以替代昂贵的碳载铂的高效材料非金属掺杂的碳材料。根据相关文献,单掺杂碳材料(N、P、S、B、F、I)和共掺杂碳材料(S/N、B/N、P/N)具有高效的 ORR 电催化活性。其中,硫掺杂的碳材料被认为是催化 ORR 反应的高效催化剂^[20-24]。另一方面,有序介孔碳作为燃料电池电催化剂载体一直是一个热门话题,这是因为它比表面积大可提供大量的活性位点,孔径可调,孔隙尺寸分布窄,具有较大的孔体积可以使反应物和产物分子易于运输,并且具有良好的电子传导能力,热稳定性优异。因此,硫掺杂的有序介孔碳(OMCs)有望具有较高的 ORR 催化反应活性,并且具有良好的发展前景。

本文通过热解介孔二氧化硅 SBA-15 和百里香酚蓝的复合物,并去除二氧化硅模板得到了无金属的硫掺杂的有序介孔碳 ORR 催化剂(S-OMC)。所合成的 S-OMC 具有有序的介孔结构,较高的比表面积和良好的石墨化孔壁,活性位点均匀的分散在孔壁中。这些使 S-OMC 在碱性介质中不仅对阴极氧还原反应表现出较高的活性,而且相对于商业化碳载铂催化剂具有更高的稳定性和甲醇耐受性。

1 实验部分

1.1 试剂与器材

表面活性剂 P123 (EO20PO70EO20, $M_n=5\ 800$) 从 Sigma-Aldrich 购买。商用 Pt/C(JM-20%(w/w)),燃料

电池级)催化剂从 Johnson Matthey 公司(中国上海)购买。百里香酚蓝(AR)、氢氧化钠(AR)、盐酸(HCl, AR)、正硅酸乙酯(TEOS, AR)从 Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. 公司购买。

DHG-9123A 电热恒温鼓风干燥箱(上海华连医疗器械有限公司), DZF 系列真空干燥箱 (上海华连医疗器械有限公司), 85-2 型恒温磁力搅拌器 (上海志威电器有限公司), 电化学工作站(上海晨华仪器有限公司), ATA-1B 型旋转圆盘电极(泰州科瑞特分析仪器有限公司), CQ-G53 高温炉 (洛阳纯青炉业有限公司)。

粉末样品的 X 射线衍射图(XRD)由 D/MAX 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪测得。靶源为 Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.150\ 4\ \text{nm}$), 工作电流及电压分别为 20 mA 和 40 kV, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。在 JEM-2010 透射电镜上观察样品的透射电镜(TEM)形貌, 加速电压为 200 kV。Micromeritics Tristar 3000 分析仪测量 N_2 吸附-脱附曲线。在射线为 Al $K\alpha$ (1 486.6 eV) 的 Thermo ESCALAB 250 上进行 X 射线光电子能谱测量(XPS), 用 C1s (284.6 eV) 作为纠正结合能的参考值。ST-4800(Hitachi)扫描电镜(SEM, 加速电压为 5 kV)用于确定样品的形貌。

1.2 实验方法

1.2.1 介孔二氧化硅模板合成

使用 P123 和 TEOS, 根据文献中阐述的方法合成二氧化硅 SBA-15^[25-27]。5 g P123 溶于 288 g 去离子水中, 搅拌加入 47.6 g 浓盐酸(36.5%(w/w))。搅拌至溶液澄清透明以后加入 16.64 g TEOS, 38 $^\circ\text{C}$ 恒温搅拌反应 24 h。将反应物转移至反应釜中, 150 $^\circ\text{C}$ 水热静置 24 h。冷却后, 过滤, 洗涤, 得到白色粉末, 80 $^\circ\text{C}$ 干燥过夜。干燥好的白色粉末置于马弗炉中, 程序升温(5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)至 550 $^\circ\text{C}$, 高温煅烧 4 h。最终获得产物 SBA-15。

1.2.2 硫掺杂有序介孔碳的合成

采用硬模板法合成硫掺杂有序介孔碳, 包括湿浸、高温热解和脱模板剂 3 个步骤。在 10 mL 乙醇中加入 1.0 g 干燥后的 SBA-15、1.0 g 百里香酚蓝, 在通风橱内室温条件下搅拌 12 h 使得溶液蒸发完全。所得的固体混合物 60 $^\circ\text{C}$ 烘干, 将样品置于高纯度的 N_2 中管式炉高温(800、900 或 1 000 $^\circ\text{C}$)煅烧 4 h, 升温速度为 2 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。最后, 将得到的黑色粉末在室温下用 5%(w/w)氢氟酸溶液去除二氧化硅模板, 将 800、900 或 1 000 $^\circ\text{C}$ 煅烧的产品分别命名为

S-OMC- T ($T=800, 900, 1\ 000$).

1.2.3 电化学性质的表征

电化学实验使用 CHI-880C 电化学工作站, 测试采用三电极体系, 此体系使用 Ag/AgCl 电极作为参比电极, 铂片电极作为对电极, 玻碳(GC)材质的旋转圆盘电极(RDE)作为工作电极。其中 RDE 直径 5 mm。

工作电极的制备: 采用 5 mm 的玻碳圆盘电极为工作电极进行 RDE 研究。电极制作过程如下: 称取 9 mg 的催化剂, 分散于 950 μL 异丙醇与 50 μL Nafion (5%(w/w))溶液的混合溶液中, 超声分散 30 min, 使催化剂均匀分散形成悬浊液, 移取 5 μL 混合均匀的催化剂浆液于玻碳电极(GC)表面, 待溶液略微挥发, 形成较为平整的表面时, 红外灯干燥。

极化曲线和循环伏安曲线的测定: 测试在传统的三电极体系中进行, 其中对电极为铂电极, 参比电极为 Ag/AgCl 参比电极, 工作电极为涂有催化剂的玻碳电极, 电解质溶液为 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液, 并以负载有 30 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ 催化剂的 Pt/C 电极作为参考。极化曲线测量的扫描速率均为 10 mV·s⁻¹, 旋转圆盘电极的转速为 400、625、900、1 225、1 600、2 025 和 2 500 r·min⁻¹。循环伏安测试在 -0.25~1.1 V 中进行实验, 扫描速率为 10 mV·s⁻¹。测试均在室温(20±2) °C 下进行。

使用 Koutecky-Levich(K-L)公式, 计算测试材料的氧还原反应动力参数:

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_k} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{J_k}$$

$$B = 0.2nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}$$

$$J_k = nFkC_0$$

其中 J 是圆盘电极的电流密度(A·cm⁻²), J_k 是动力学

电流密度(A·cm⁻²), J_L 是极限扩散电流密度(A·cm⁻²), B 为 Levich 斜率, ω 为旋转圆盘电极的转速(r·min⁻¹), n 为每个氧分子转移的电子数, F 为法拉第常数($F=96\ 485\ \text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), C_0 为 O₂ 的体扩散浓度($C_0=1.3\times 10^{-6}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), D_0 是 O₂ 在 0.1mol·L⁻¹ KOH 溶液中的扩散系数 ($1.7\times 10^{-5}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), ν 是溶液的动力学粘度($\nu=0.01\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), k 为电子转移速率常数。

2 结果与讨论

2.1 材料的组成与结构分析

2.1.1 XRD 图分析

S-OMC-900 的大角度 XRD 图(图 1a)在 $2\theta=25^\circ$ 和 43° 处的 2 个宽 XRD 峰与石墨-2H (PDF No.41-1487) 的 2 个晶面(002)和(101)衍射匹配, 这表明 800、900 和 1 000 °C 高温焙烧所合成的 S 掺杂的介孔碳材料具有一定的石墨化结构。小角度 XRD 图(图 1b)中显著的峰是晶面(100)的衍射峰, 说明得到的材料 S-OMC- T 具有有序的孔道结构, 这是复制具有二维六方结构的 SBA-15 有序介孔二氧化硅模板后得到的。小角度 XRD 图的衍射峰较为尖锐, 进一步证明 S-OMC- T 的孔道有序度较高。其中 800 °C 焙烧所得到的材料 S-OMC-800 的小角度 XRD 衍射峰的尖锐程度不是很高, 说明 S-OMC-800 的介孔有序度比 S-OMC-900 和 S-OMC-1000 稍差一些。

2.1.2 SEM 和 TEM 图分析

S-OMC-900 的 SEM 图(图 2a)表明其具有颗粒状的形貌, 颗粒大小约为 3~5 μm 。由于是复制 SBA-15 而制得的, 因此 S-OMC-900 具有与 SBA-15 相似的形貌。由 TEM 图(图 2b)可以看出 S-OMC-900 具有高度有序的孔道结构, 这与 XRD 的测试结果是一致的。

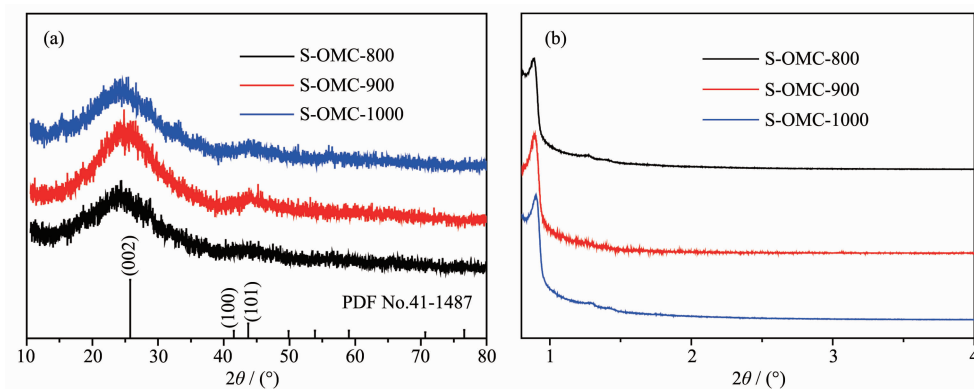


图1 (a) S-OMC- T ($T=800, 900, 1\ 000$)大角度和(b) 小角度 XRD 图

Fig.1 (a) High-angle and (b) low-angle XRD patterns of S-OMC- T ($T=800, 900, 1\ 000$)

S-OMC-900 材料的 N_2 吸附-脱附等温线(图 3a)是 IV 型曲线,表明它是典型的介孔材料。通过使用吸附分支计算和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法计算得出 S-OMC-800, S-OMC-900, S-OMC-1000 的 BET 比表面积(S_{BET})分别为 425、1 230、1 043 $m^2 \cdot g^{-1}$, 孔体积(V_{total})分别为 0.83、2.03、1.78 $cm^3 \cdot g^{-1}$, 孔径(D)约为 4.5、4.6、5.0 nm(图 3b, 表 1)。S-OMC-800 的比表面积和孔体积较小,可能是由于焙烧温度低,造成部分孔道没有形成,这也与小角度 XRD 的结果相符。随

着焙烧温度的升高,孔径及孔径分布范围逐渐变大。当焙烧温度升至 1 000 $^{\circ}C$ 时,由于温度过高,导致孔道部分坍塌,使得 S-OMC-1000 的比表面积和孔体积较 S-OMC-900 有所下降,孔径分布范围也变宽。由 BET (Brunauer-Emmett-Teller)及 BJH 数据可以得出, S-OMC-900 具有较大的比表面积,有序的孔道结构,大小适宜且分布集中的孔径结构,这些都有利于促进氧还原反应的反应物与产物的物质传输,进而提高其催化活性与稳定性。

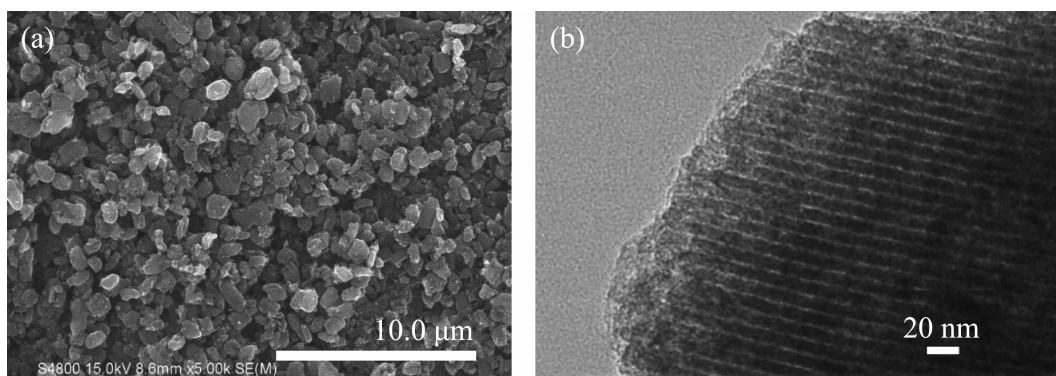


图 2 (a) S-OMC-900 的 SEM 和(b) TEM 图

Fig.2 (a) SEM and (b) TEM image of S-OMC-900

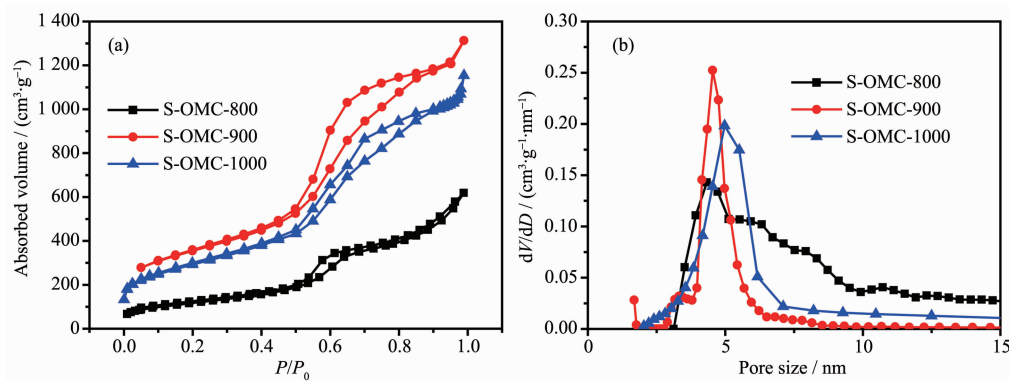


图 3 (a) S-OMC- T ($T=800, 900, 1\ 000$) 材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线和(b) 孔径分布曲线

Fig.3 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution curves of S-OMC- T ($T=800, 900, 1\ 000$) materials

表 1 S-OMC- T ($T=800, 900, 1\ 000$) 的孔结构参数比较

Table 1 Textural parameters of S-OMC- T ($T=800, 900, 1\ 000$)

Sample	$S_{BET} / (m^2 \cdot g^{-1})$	D / nm	$V_{total} / (cm^3 \cdot g^{-1})$
S-OMC-800	425	4.5	0.82
S-OMC-900	1 230	4.6	2.03
S-OMC-1000	1 043	5.0	1.78

2.1.3 XPS 图分析

非金属元素掺杂有序介孔碳材料进行 ORR 电催化反应的反应机理,即催化剂表面的氧气吸附、解离和还原,这与非金属元素本身发生的氧化还原反

应是密切相关的。因此元素价态、晶体结构、化学成分和表面状态是决定催化性能的重要因素。采用 X 射线光电子能谱对催化剂的表面化学成分进行分析,图 4a 是 S-OMC-900 催化材料的 XPS 全谱图。图

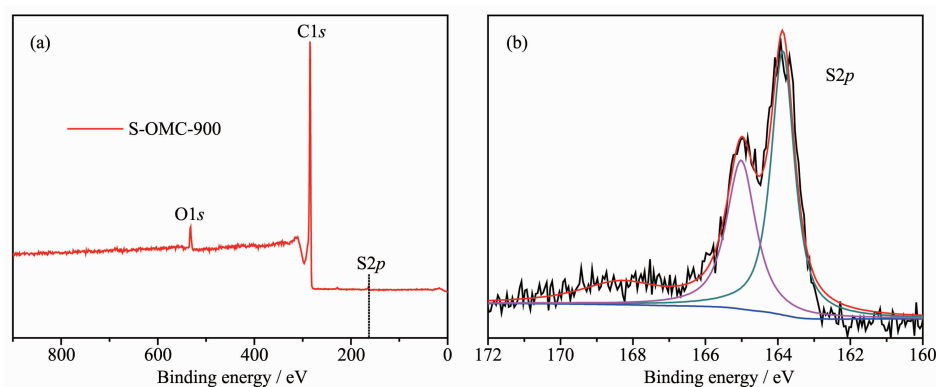


图4 (a) S-OMC-900 材料的 XPS 全谱图和(b) S2p 窄谱分析谱图

Fig.4 (a) XPS survey spectrum and (b) S2p narrow-spectrum analysis of S-OMC-900 analysis spectrogram in XPS spectra of S-OMC-900

中在 161.6、283.7、532.7 eV 处出现 3 个明显的主峰, 分别对应 S2p、C1s、O1s 的特征峰。S、O 元素原子分数分别为 0.83%、5.16%。XPS 图谱证明,S-OMC-900 中不存在任何金属元素,S 元素被成功的掺入碳材料当中。S2p 段 XPS 光谱(图 4b)显示 3 个峰分别可以被归属于噻吩态 S 的 $2p_{3/2}$ (163.8 eV) 和 $2p_{1/2}$ (165.0 eV)^[28-29]以及氧化型 S(168.1 eV)^[30]。文献证明,噻吩态

的 S 可以激活 S 原子邻位的 C 原子,使之对于 ORR 反应有显著的催化活性^[31]。有序的孔道结构、优良的导电性及催化活性物种 S 在碳骨架中的有效掺杂使 S-OMC-900 具有高效的 ORR 催化活性。

2.2 电化学性能分析

S-OMC-*T* 材料的电化学性能测试均在三电极体系中进行。图 5a 是 S-OMC-900 的循环伏安曲线,

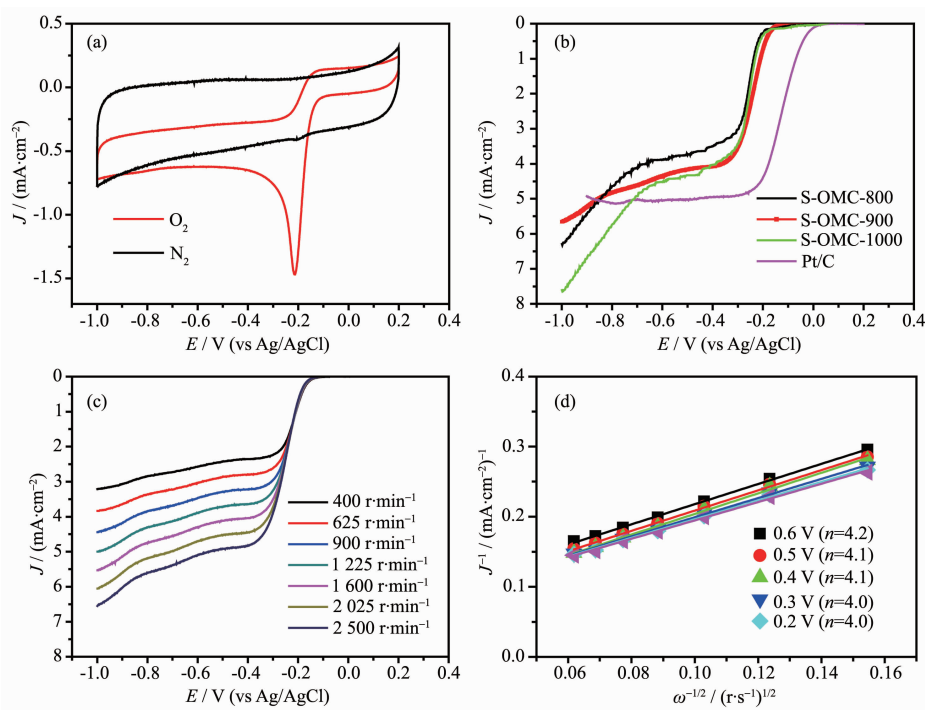


图5 (a) S-OMC-900 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线; (b) S-OMC-800、S-OMC-900、S-OMC-1000 和 Pt/C 在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下的极化曲线对比图; (c) 介孔 S-OMC-900 材料在不同转速下的极化曲线; (d) S-OMC-900 的 K-L 曲线

Fig.5 (a) CV curves of S-OMC-900 in O_2 saturated $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) RDE polarization curves recorded on S-OMC-800, S-OMC-900, S-OMC-1000 and Pt/C catalysts at $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; (c) RDE polarization curves recorded of S-OMC-900 material at different rotation rates; (d) K-L plot of S-OMC-900

在扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的 N_2 饱和和 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中进行。从图 5a 中可以看出, 在 N_2 饱和和无氧的情况下, 循环伏安曲线没有任何特征峰出现; 在通入氧气后, 在 -0.2 V 处出现了明显的氧还原峰, 这说明 S-OMC-900 对氧还原有一定的催化活性。利用 RDE 对 S-OMC-800、S-OMC-900、S-OMC-1000 和 Pt/C 进行了 ORR 催化性能的测试。图 5b 是 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下, 不同样品的线性扫描极化曲线(LSV)的对比图。由图 5b 可以看出, S-OMC-800、S-OMC-900 和 S-OMC-1000 均具有一定的催化活性, 其起始电位分别比商用 Pt/C 的 -0.02 V 低 0.14 、 0.10 、 0.14 V 。与 S-OMC-800 和 S-OMC-1000 相比, S-OMC-900 表现出较高的起始电位 ($E_{\text{onset}} = -0.12 \text{ V}$) 和半波电位 ($E_{1/2} = -0.21 \text{ V}$); 其极限电流 ($4.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 也更接近商用 Pt/C ($5.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。图 5c 是在 $400 \sim 2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下 S-OMC-900 材料的 LSVs 曲线图。从图中可以看出随着转速的提高,

催化剂极限扩散电流密度增大, 这是因为随着旋转圆盘电极转速的提高, 氧扩散对反应电流的影响逐渐减小。由图 5c 中的不同转速 ORR 极化曲线得出相应的 K-L 曲线在 $-0.20 \sim -0.60 \text{ V}$ 范围内也具有较好的线性相关度(图 5d)。由 K-L 方程可以计算得到不同电位下电子转移数目 n 约为 4, 说明 ORR 反应此时接近于 4 电子过程。

在对 S-OMC-900 进行耐甲醇性能测试的过程中, 在 400 s 时加入甲醇溶液后, S-OMC-900 没有表现出明显的催化还原电流变化(图 6a), 然而 Pt/C 的电流密度瞬间跳跃, 还原电流也有明显的下降, 说明 Pt/C 对于甲醇十分敏感, 极易中毒。这表明 S-OMC-900 比商业 Pt/C 具有更好的耐甲醇性能。图 6b 是 S-OMC-900 和 Pt/C 上氧还原的计时电流曲线, 从图中可以看出, S-OMC-900 比商业化的 Pt/C 稳定性稍好, 4000 s 后电流降低到初始值的 85% 左右。

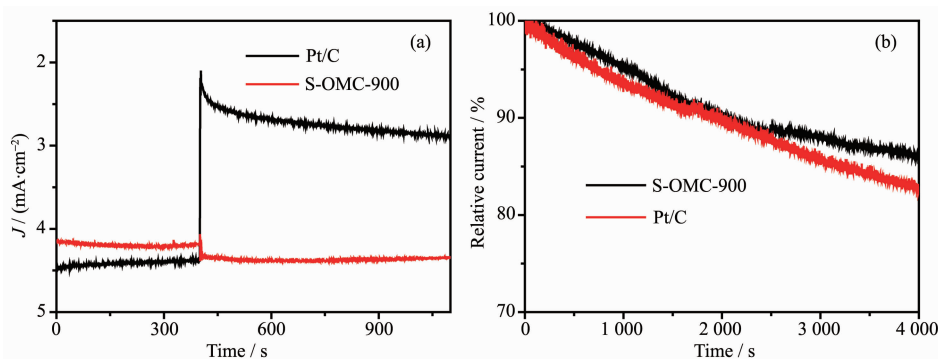


图 6 (a) S-OMC-900 与 Pt/C 的耐甲醇性能图; (b) S-OMC-900 与 Pt/C 的氧还原的计时电流曲线

Fig.6 (a) Current-time curves of S-OMC-900 and Pt/C for tolerance to the methanol crossover;
(b) Chronoamperometry curves of S-OMC-900 and Pt/C for ORR

3 结 论

以介孔 SBA-15 为硬模板并热解其中的百里香酚蓝得到了硫掺杂的有序介孔碳材料, 并通过初始电位、半波电位和电流密度证实了 900°C 下高温焙烧的硫掺杂介孔碳材料具有和商业 Pt/C 催化剂相当的氧还原催化活性。碳骨架中的硫掺杂十分均匀, 孔道有序, 且具有长期稳定性, 并对甲醇有较高的耐受度。这为使用常见化学原料制造高效无金属氧还原催化剂提供了思路, 具有重要的参考意义。同时由于该方法操作简单, 价格低廉, 且表现出良好的氧还原催化性能, 在燃料电池领域具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] Xie X J, Gao N Y, Deng R R, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(2):412-418
- [2] Niu K X, Yang B P, Cui J F, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **243**(6):65-71
- [3] Sun X J, Zhang Y W, Song P, et al. *ACS Catal.*, **2013**, **3**(8): 1726-1729
- [4] Xu X, Yang L J, Jiang S J, et al. *Chem. Commun.*, **2011**, **47** (25):7137-7139
- [5] Nie Y, Li L, Wei Z D. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44**(8):2168-2201
- [6] Dai L M, Xue Y H, Qu L T, et al. *Chem. Rev.*, **2015**, **115** (11):4823-4892

- [7] PAN Xu-Chen(潘旭晨), TANG Jing(汤静), XUE Hai-Rong(薛海荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(2):282-290
- [8] Zhou M, Wang H L, Guo S J. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**,**47**(16): 1273-1307
- [9] Deng D H, Yu L, Chen X Q, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**(1):371-375
- [10] Jiang W J, Gu L, Li L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**(10):3570-3578
- [11] Zhang Y, Jiang W J, Guo L, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(21):11508-11515
- [12] Hou Y, Huang T Z, Wen Z H, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2014**,**4**(11):1220-1225
- [13] Jin H L, Huang H H, He Y H et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(24):7588-7591
- [14] Jiang H L, Yao Y F, Zhu Y H, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(38):21511-21520
- [15] Liu B, Yao H Q, Daniels R A, et al. *Nanoscale*, **2016**,**8**(10): 5441-5445
- [16] Hu Y, Jensen J O, Zhang W, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**,**53**(14):3675-3679
- [17] Yang D S, Bhattacharjya D, Inamdar S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,**134**(39):16127-16130
- [18] You C H, Liao S J, Li H L, et al. *Carbon*, **2014**,**69**(2):294-301
- [19] Chen X, Jun Y S, Takanabe K, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(18):4093-4095
- [20] Park J E, Jang Y J, Kim Y J, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**,**16**:103-109
- [21] Chen C, Zhou Z Y, Wang Y C, et al. *Chin. J. Catal.*, **2017**, **38**:673-682
- [22] Chen X, Chen X H, Xu X, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(22): 13740-13747
- [23] Chen L S, Cui X Z, Wang Y X, et al. *Dalton Trans.*, **2014**, **43**:3420-3423
- [24] Guo D Y, Chen X A, Wei H F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(13):6245-6256
- [25] XU Hui-Bin(许慧斌), LAN Kun(兰鲲), CHEN Ping(陈平). *Speciality Petrochemicals*(精细石油化工), **2016**,**33**(1):37-41
- [26] Kong A G, Dong B, Zhu X F, et al. *Chem. Eur. J.*, **2013**, **19**:16170-16175
- [27] Zhou L H, Zhang L Z, Liu H L. *Chinese Journal of Process Engineering*, **2006**,**6**(3):499-502
- [28] Xu J X, Dong G F, Jin C H, et al. *ChemSusChem*, **2013**,**6**: 493-499
- [29] Choi C H, Chung M W, Park S H, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**,**15**:1802-1805
- [30] Yang Z, Yao Z, Li G F, et al. *ACS Nano*, **2012**,**6**:205-211
- [31] Wang X Q, Lee J S, Zhu Q, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**: 2178-2180