

ZIF67 衍生硫化钴/多孔碳复合催化剂的制备及其电催化性能

李京修¹ 赵 媛^{1,2} 薛建军¹ 何娉婷¹ 王 玲^{*1}

(¹ 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(² 金陵科技学院材料工程学院, 南京 211169)

摘要: 采用离子交换法与热处理相结合的方法, 以 ZIF67 为前驱体, 硫代乙酰胺为硫源, 制备出硫化钴/多孔碳(CoS/C)复合催化材料, 并探讨了硫化时间对复合催化剂的形貌、结构及其氧还原(ORR)性能的影响。采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、N₂ 吸附-脱附测定仪、X 射线光电子能谱分析(XPS)、拉曼光谱仪(Raman)和旋转圆盘电极(RDE)技术表征催化剂的物理特征和电催化性能。研究结果显示, 在碱性条件下该复合催化剂具有与 20%(w/w)的商业 Pt/C 催化剂相媲美的 ORR 活性, 其半波电位仅比 Pt/C 催化剂低 31 mV。随着硫化时间的增加, 硫化钴颗粒逐渐增大, 催化剂中碳材料的无序程度出现先减小后增大的趋势。在硫化时间为 10 min 时, 复合催化剂在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 中表现出良好的电催化活性, 且在 ORR 过程中复合催化剂的平均转移电子数可达到 3.72, 接近于 4, 说明氧气在该催化剂表面发生的是四电子转移过程。

关键词: 电催化; 硫化钴/多孔碳; 硫化时间; 氧还原反应; 燃料电池

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)08-1363-08

DOI: 10.11862/CJIC.2019.163

Preparation and Electrocatalytic Property of Cobalt Sulfide/Porous Carbon Composite Catalyst Derived from ZIF67

LI Jing-Xiu¹ ZHAO Yuan^{1,2} XUE Jian-Jun¹ HE Ping-Ting¹ WANG Ling^{*1}

(¹College of Material Science and Science Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(²College of Engineering Materials, Jinling Institute of Technology, Nanjing 211169, China)

Abstract: Cobalt sulfide/porous carbon (CoS/C) composite catalysts have been synthesized through combination of ion exchange method and heat treatment method with ZIF67 as precursor and thioacetamide as sulfur source. The effect of vulcanization time on the morphology, structure and oxygen reduction (ORR) performance of the composite catalyst were discussed. The morphology and structure of the composite catalyst were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy (Raman) and rotating disk electrode (RDE) techniques. The results showed that the composite catalyst had the comparable ORR activity to commercial 20%(w/w) Pt/C catalyst in alkaline medium, and its half-wave potential was negative to the Pt/C catalyst only 31 mV. With the increase of vulcanization time, the cobalt sulfide particles gradually increased, and the degree of disorder of carbon materials in the catalyst first decreased and then increased. When the vulcanization time was 10 min, the composite catalyst showed the best ORR performance in alkaline medium (0.1 mol·L⁻¹ KOH). The average number of transferred electrons in the ORR process could reach 3.72, close to 4, indicating that the ORR was a four electronic transfer process on the surface of the catalyst.

Keywords: electrocatalysis; cobalt sulfide/porous carbon; vulcanization time; oxygen reduction reaction; fuel cells

收稿日期: 2019-03-07。收修稿日期: 2019-05-20。

江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(No.KYLX15-0305)和江苏省高校优势学科建设工程(PAPD)项目资助。

*通信联系人。E-mail: wtianjing@nuaa.edu.cn

0 引言

随着社会的不断发展,人类日益增长的能源需求导致了化石燃料的迅速消耗,与此同时化石燃料的燃烧带来的污染导致了严重的全球性环境问题^[1]。为了缓解人类对自然能源的严重依赖,对清洁可再生的能源技术的探索显得尤为迫切,燃料电池作为一种将化学能转换为电能的能源转换装置,具有能量密度高、二次污染少的优点,成为了新一代绿色可再生能源中的佼佼者,然而燃料电池中缓慢的阴极氧还原反应(ORR)动力学严重制约了燃料电池的商业化进程^[2]。传统的 Pt 基催化剂虽然具有较低的过电位和较高的 ORR 活性,但是由于其地壳存储量低、价格高昂,容易被毒化的缺点严重制约了其商业化的进程。因此开发价格低廉且高效的 ORR 催化剂成为了科研工作者重要的研究方向^[3-5]。

金属有机骨架(Metal organic frameworks, MOFs)材料是一种由金属离子和多齿有机配体通过配位键构成的具有三维多孔结构的有机-无机复合材料,近年来得到广泛的关注。与传统的多孔材料相比,MOFs 具有结构多样、易于功能化修饰、孔径可控等优点^[6-7],目前在气体的吸附与分离、催化、药物输送、传感等领域得到了广泛的应用^[8-9]。最近许多的研究者将研究的重点放在以 MOFs 材料为自牺牲前驱体或模板原位合成碳载金属、金属氧化物、金属碳化物,该类型的碳载催化剂在合适的条件下不仅可以保留 MOFs 本来的形貌,还可以有效地增强催化剂与碳载体之间的作用^[10-12]。2011 年 Ma 等^[13]以 Co 基的咪唑酯为前驱体通过直接热解制备出 Co 掺杂多孔碳复合催化剂,并在酸性条件下研究了复合催化剂的 ORR 性能。研究结果显示,750 °C 热处理后复合催化剂在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中起始点位达到 0.83 V,半波电位达到 0.68 V,根据 Koutechy-Levich(K-L)方程计算得到 ORR 过程的转移电子数集中在 3.2~3.5,这对于催化剂的 ORR 性能是非常有利的。南洋理工大学的楼雄文课题组^[14]创新性地以 ZIF67 为反应前驱体,以硫代乙酰胺为 S 源,通过精确控制反应的时间制备出一系列中空结构的纳米笼,热处理后成功制备出双核壳的 Co-C@Co₉S₈ 复合催化剂,其独特的催化剂结构使得该催化剂在碱性条件下表现出优异的 ORR 性能、稳定性能和抗甲醇性能。MOFs 材料虽然在电催化方向展现出良好的应用前景,但 MOFs 材料较差的导电性和其应用在水溶液中时的

不稳定性导致了其电化学应用性能不佳。近年来,人们采用多种方法以期获得导电性与稳定性更优异的 MOFs 及其衍生材料,如:将 MOFs 与具有高导电能力的高分子聚合物、石墨烯、碳纳米管等进行复合;对 MOFs 表面进行化学修饰;使用具有多个苯环平面共轭结构的配体;直接高温热解转化为相应碳基材料等^[15-16]。MOFs 衍生的复合催化剂多数需要在高温条件下热解来达到造孔的目的以增加催化剂的比表面积,然而在高温碳化过程中容易使催化剂团聚成大颗粒,且碳化过程中难以控制合成的活性位点,因此如何使该类催化剂具有大的比表面积和更多的活性位点成为研究的重点。

以 ZIF67 为前驱体,硫代乙酰胺为硫源,采用离子交换与热处理相结合的方法制备出高分散性且大比表面积硫化钴/多孔碳(CoS/C)复合催化材料,并研究了硫化时间对复合催化剂形貌结构及 ORR 性能的影响。研究结果显示,随着硫化时间的增加,硫化钴颗粒逐渐增大,且催化剂中碳材料的无序程度出现先减小后增大的趋势,在反应时间为 10 min 时,复合催化剂在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 中表现出良好的电催化活性。

1 实验部分

1.1 材料制备

催化材料的制备:称取 2.91 g 六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O)加入到 125 mL 的甲醇溶液中,配成溶液 A。称取 3.28 g 的 2-甲基咪唑加入到 125 mL 的甲醇溶液中,搅拌溶解配成溶液 B。将溶液 B 迅速加入到溶液 A 中,室温条件下反应 24 h,得到蓝紫色混合溶液。将反应后的溶液抽滤,用甲醇溶液清洗 3~5 次,冷冻干燥后备用。

称取上述前驱体 0.2 g,分散到 20 mL 乙醇溶液中,向分散液中加入 10 mL 含有 0.2 g 硫代乙酰胺的乙醇溶液,90 °C 条件下反应 10 min,抽滤清洗干燥后,氮气氛围中将混合物在 650 °C 下热处理 2 h,升温速率为 10 °C·min⁻¹,最终产物即为硫化钴/多孔碳(CoS/C)复合催化剂。

1.2 材料结构表征

催化剂的颗粒形貌采用日本 HITACHI SU-4800 型场发射扫描电镜(SEM,操作电压为 1 kV)以及捷克 Tecnai G2 T20 透射电子显微镜进行表征(TEM,加速电压为 200 kV);催化剂的晶体结构采用日本理学 Ultima IV X 射线衍射仪进行表征,仪器的射线

源为 Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, 管电流为 100 mA, 管电压为 40 kV, Ni 为滤波片, 扫描角度范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$, 扫描角度分辨率为 0.02° , 扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2010 型氮气吸附仪并通过使用 BET 方法及 BJH 模型计算出催化剂的比表面积和孔径分布。采用英国 Renishaw 公司生产的 Renishaw inVia 显微拉曼光谱仪进行表征。测量范围: $200\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$, 激光器采用 532 nm 的激光光源。测试中采用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪, Al $K\alpha$ 为光源, 以 $\text{C}1s(284.4\ \text{eV})$ 峰来校准其它元素的 XPS 峰, 用来分析催化材料表面元素的价态和存在形式。

1.3 电化学性能测试

工作电极的制备是将 5 mg 催化剂分散到含有 950 μL 的乙醇和水的混合溶液中 (体积比为 4:1) 后加入 50 μL 5% (w/w) 的 Nafion 溶液, 超声分散 30 min 制备成均匀墨汁溶液。滴制电极前, 在麂皮绒布上用 0.5 μm 的抛光粉 (Al_2O_3) 对直径为 5 mm 的玻碳

电极进行充分研磨。研磨后, 超声清洗干燥后备用。用微量进样器将 10 μL 的墨汁电解液滴在玻碳电极的表面, 室温下干燥后即制得工作电极。

催化剂的 ORR 电催化性能评价在上海辰华 CHI660D 电化学工作站与美国 Pine 型旋转圆盘电极装置 (RDE) 上进行, 采用三电极体系进行测试。三电极分别以附载催化剂的玻碳电极作为工作电极, 导电碳作为对电极, Hg/HgO 电极作为参比电极。在 O_2 或 N_2 饱和的 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中进行测试。

2 结果与讨论

2.1 ZIF67 的形貌表征

对制备的 ZIF67 进行 SEM 和 TEM 表征 (图 1)。实验制备的 ZIF67 为粒径均一的正十二面体。由图 1(c) 的粒径分布图可以得知, ZIF67 的平均粒径在 80 nm 左右, 均一的粒径为 CoS/C 复合催化剂的制备提供了良好的基础。

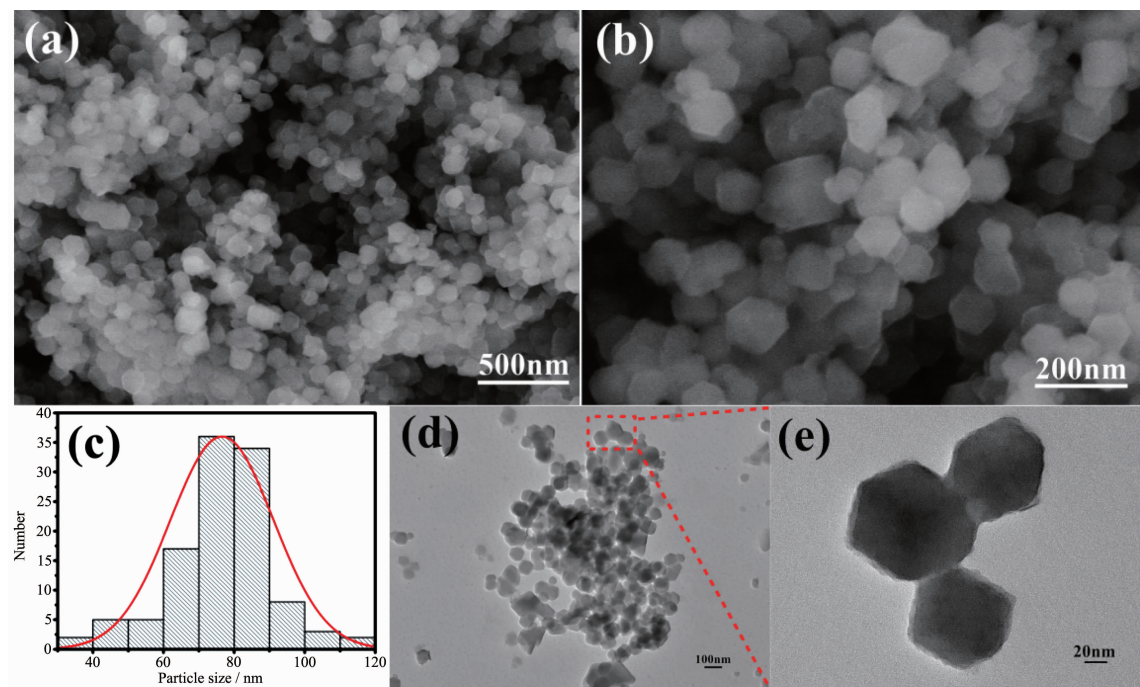


图 1 ZIF67 的 SEM 图 (a, b)、粒径分布图 (c) 和 TEM 图 (d, e)

Fig.1 SEM images (a, b), particle size distribution diagram (c) and TEM images (d, e) of ZIF67

2.2 CoS/C 复合催化剂的物理表征

硫代乙酰胺与 ZIF67 的反应时间会影响 CoS/C 复合材料的电化学性能, 图 2(a~f) 分别反应时间为 0、5、10、15、20、30 min 时 CoS/C 的 TEM 图。反应 5 min 时, 热处理后复合催化剂保持 ZIF67 的原始形貌, 在 0~10 min 内随着反应时间的增加, 硫化钴的

晶粒尺寸逐渐增加, 此时催化剂具有良好的分散性, 而在 15~30 min 时, 复合催化剂出现明显的团聚, 这对于催化剂自身的导电性极为不利, 因此合理控制硫代乙酰胺与 MOF 材料的反应时间是非常重要的。

图 3(a) 为 CoS/C 的 XRD 图, 图中在 30.6° 、 35.3° 、 46.9° 、 54.4° 出现的特征峰分别对应六方晶系 CoS

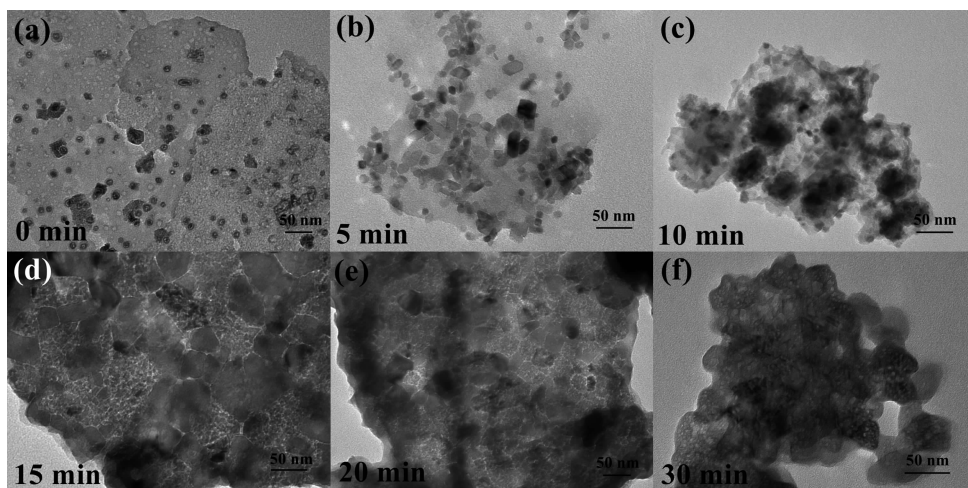


图 2 不同硫化时间制备的 CoS/C 的 TEM 图

Fig.2 TEM images of CoS/C prepared at different vulcanization times

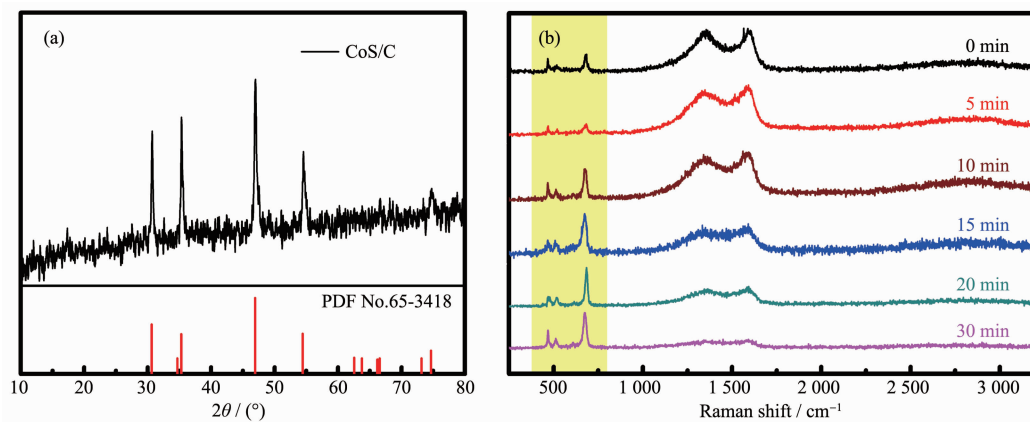


图 3 硫化时间为 10 min 时制备的 CoS/C 的 XRD 图 (a) 和不同硫化时间下制备的 CoS/C 的 Raman 图谱 (b)

Fig.3 XRD pattern of CoS/C obtained at vulcanization time of 10 min (a) and Raman spectra of CoS/C obtained with different vulcanization times

(PDF No.65-3418) 的 (100)、(101)、(102)、(110) 晶面^[17], 说明复合催化剂中的主要成分为 CoS。为了进一步探究反应时间对复合催化剂结构的影响, 对不同反应时间制备的 CoS/C 进行了拉曼测试, 如图 3(b) 所示, 位于 1 000 cm^{-1} 以下的特征峰归属于无机物, 其中在 474.6、526.71、679 cm^{-1} 出现了 3 个 CoS 的特征峰^[18-19], 且随着硫化时间的增加, 3 个特征峰基本呈明显的趋势, 这意味着 CoS 在催化剂中的含量随着硫化时间的增加而不断增多。采用 Raman 光谱分析碳材料时, 常常出现 2 个特征峰, 分别为 D 峰 (1 350 cm^{-1} 附近) 和 G 峰 (15 80 cm^{-1} 附近)。其中 D 峰是由边缘不饱和碳原子 (sp^3 键) 引起的, G 峰是由 sp^2 碳原子的面内振动引起的, 可用来表征碳材料的石墨结构中 sp^2 杂化键结构的完整程度。通常用 D 峰与 G 峰的强度比值 (I_D/I_G) 来衡量物质不规则度和

sp^2 域的平均尺寸, 以判断物质有序性以及碳材料自身的缺陷程度与缺陷密度^[20-21]。

通过计算, 可以得到不同硫化时间下 CoS/C 的 I_D/I_G 数值 (表 1)。硫化时间为 0 和 5 min 时, 由于 S^{2-} 未大量进入 MOF 结构中, 热解后复合催化剂保持了本身的 MOF 结构, 这在一定程度上影响了复合催化剂的碳化程度。在硫化时间为 10 min 时, I_D/I_G 值最小。随着硫化时间的增长, S^{2-} 进入 MOFs 结构的量不断增多。由于 S 元素容易升华, 在热处理过程中会有大量的 S 挥发, 增加了复合催化剂的孔隙率, 这就使得在硫化时间为 15~30 min 的过程中, 催化剂的 I_D/I_G 值逐渐增大, 催化剂中碳材料的无序度增加。

硫化 10 min 得到的 CoS/C 复合催化剂的比表面积和孔径分布通过 N_2 吸附-解吸等温线测定。如图 4(a) 所示, 复合催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线呈

Langmuir IV 型等温线,在较低相对压力时,氮气吸附急剧增加,说明制备得到的催化剂中存在微孔。相对压力继续增加时,氮气吸附增加趋势放缓。同时复合催化剂在相对压力 $P/P_0 > 0.9$ 时都存在滞后环,说明材料是介孔材料。计算可知复合催化剂的 BET 表面

积为 $133 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,主要孔径为约为 5.759 nm (图 4(b)),累积孔体积为 $0.1485 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种多孔结构可以提供更多活性位点以增强电催化剂的 ORR 性能^[16,22]。

XPS 测试可以进一步对多孔碳硫化钴复合材料中元素的存在形式进行分析。XPS 全谱图(图 5(a))

表 1 不同硫化时间(t)制备的 CoS/C 的 I_D/I_G

Table 1 I_D/I_G of CoS/C obtained with different vulcanization times (t)

t / min	0	5	10	15	20	30
I_D/I_G	1.117	0.953	0.939	0.986	1.019	1.039

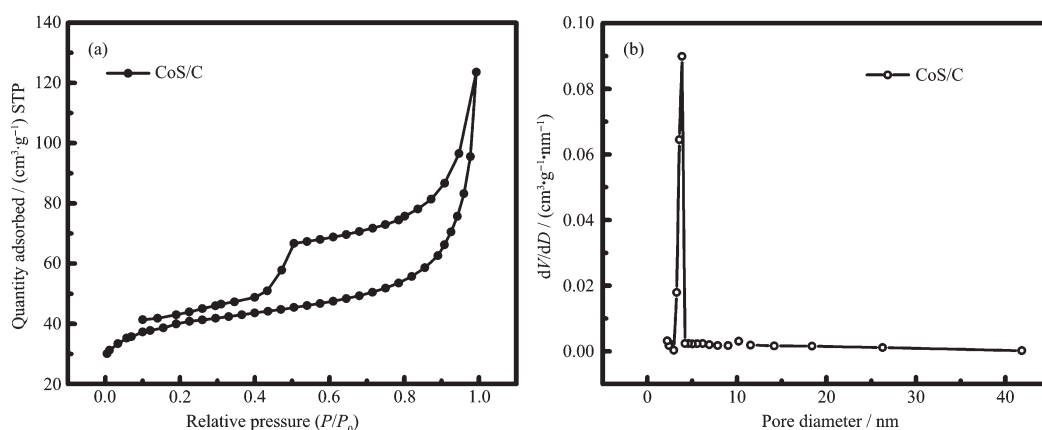
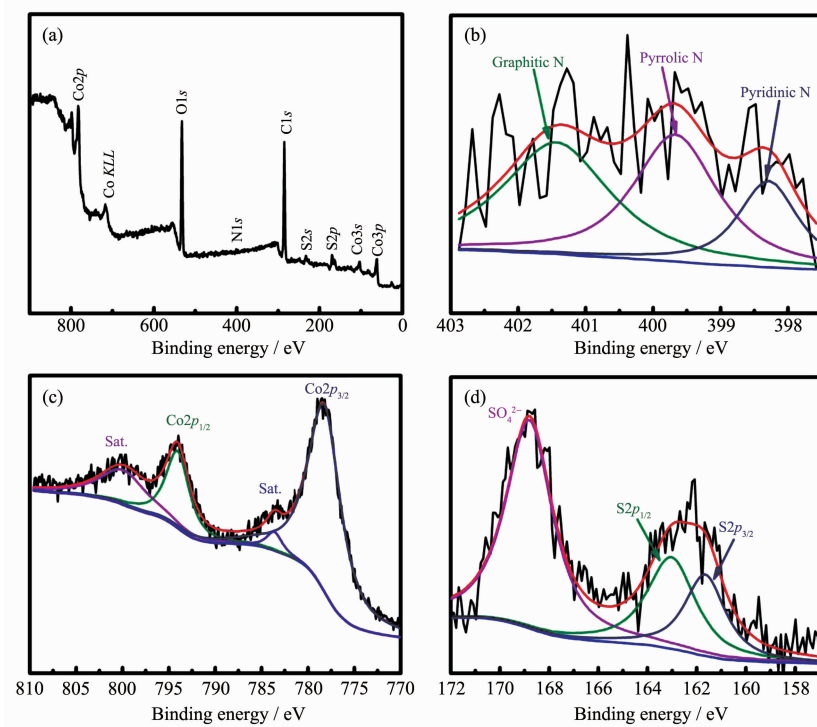


图 4 硫化 10 min 得到的 CoS/C 的氮气吸附-脱附曲线 (a)和孔径分布图 (b)

Fig.4 N_2 adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution profile (b) of CoS/C obtained with vulcanization time of 10 min



(a) survey spectrum; (b) N1s; (c) Co2p; (d) S2p

图 5 硫化 10 min 得到的 CoS/C 的 XPS 图谱

Fig.5 XPS spectra of CoS/C obtained with vulcanization time of 10 min

中出现明显的 $\text{C}1\text{s}$ (~284.4 eV)、 $\text{Co}2\text{p}$ (~780 eV)、 $\text{O}1\text{s}$ (~532 eV)、 $\text{S}2\text{p}$ (160~170 eV) 和 $\text{N}1\text{s}$ (~400 eV) 特征峰, 进一步证明了 CoS/C 复合催化剂的元素组成。对每个元素的谱图进一步分析可以准确得出同一元素不同的存在形式。复合材料中的 N 主要来源于 MOF 结构中的有机配体, 因此材料中 N 的含量比较低。经过高温热解之后, 复合材料中的 N 主要以石墨氮 (401.7 eV)、吡啶氮 (398.6 eV) 和吡咯氮 (399.8 eV) 的形式存在 (图 5(b))^[23]。图 5(c) 为 $\text{Co}2\text{p}$ 的高分辨图谱, 在 778.4 eV 处的峰对应 CoS/C 的 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 结合能, 793.7 eV 处的峰对应 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 结合能, 与此同时, 伴随着 802.4 和 785.9 eV 处震激卫星峰的出现, 证明了 Co 主要以 Co^{2+} 和 Co^{3+} 两种形式存在^[24]。图 5(d) 表明复合材料中 S 元素主要存在 3 个特征峰, 其中 168.6 eV 处特征峰归属于 SO_4^{2-} , 这主要是由于加入的硫源在空气中氧化形成的, 而位于 162.9 eV 的 $\text{S}2\text{p}_{1/2}$ 和 161.5 eV 的 $\text{S}2\text{p}_{2/3}$ 的特征峰是因 Co-S 键的存在产生的^[25]。

2.3 电化学性能测试

图 6 为不同硫化时间得到的复合催化剂在 N_2 和 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中测试的循环伏安 (CV) 曲线, 扫描范围为 0.2~1.1 V (vs RHE), 扫描速率为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由图可知, CoS/C 催化剂在 N_2 气氛下没有明显的峰出现, 说明催化剂在 N_2 氛下稳定存在, 而在 O_2 条件下均出现 1 个明显的氧还原峰, 说

明在 O_2 氛围下催化剂会催化氧气的还原, 具有一定的 ORR 活性。ORR 是一个先吸附后还原的过程, 因此 CV 曲线中氧还原电位越正, 复合催化剂的 ORR 性能越好^[26]。硫化时间从 0 到 30 min 时, 氧还原电位依次是 0.715 9、0.721 5、0.770 9、0.734 8、0.733 5 和 0.675 6 V (vs RHE), 说明随着硫化时间的增加, 氧还原电位先增加后减小。当硫化时间为 10 min 时, 氧还原电位最正, 此时催化剂具有最佳的 ORR 性能, 这与 TEM 与 Raman 的分析结果一致。

对不同硫化时间制备的 CoS/C 复合催化剂在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中测试 ORR 性能, 扫描范围为 1.0~0.2 V (vs RHE), 扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 转速为 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试结果如图 7 所示。由图可知, 随着硫化时间的增加, 复合催化剂的起始电位和半波电位先增加后减小。当硫化时间 10 min 时, 有最大的起始电位、半波电位值, 说明其拥有最佳的 ORR 性能。对比 10 min 制备的 CoS/C 复合催化剂与商业 20% Pt/C 催化剂在 $1600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的 LSV 曲线可知, CoS/C 复合催化剂的半波电位 ($E_{1/2}$) 仅比商业 Pt/C 催化剂低 31 mV, 说明硫 CoS/C 复合催化剂具有良好的 ORR 性能。

进一步的对复合催化剂的 ORR 机理进行分析。图 8(a) 是硫化 10 min 得到的复合催化剂在不同转速条件下得到的 LSV 曲线, 在高电位时不同转速下的极限电流密度值区分不大, 甚至有所重合。随着电

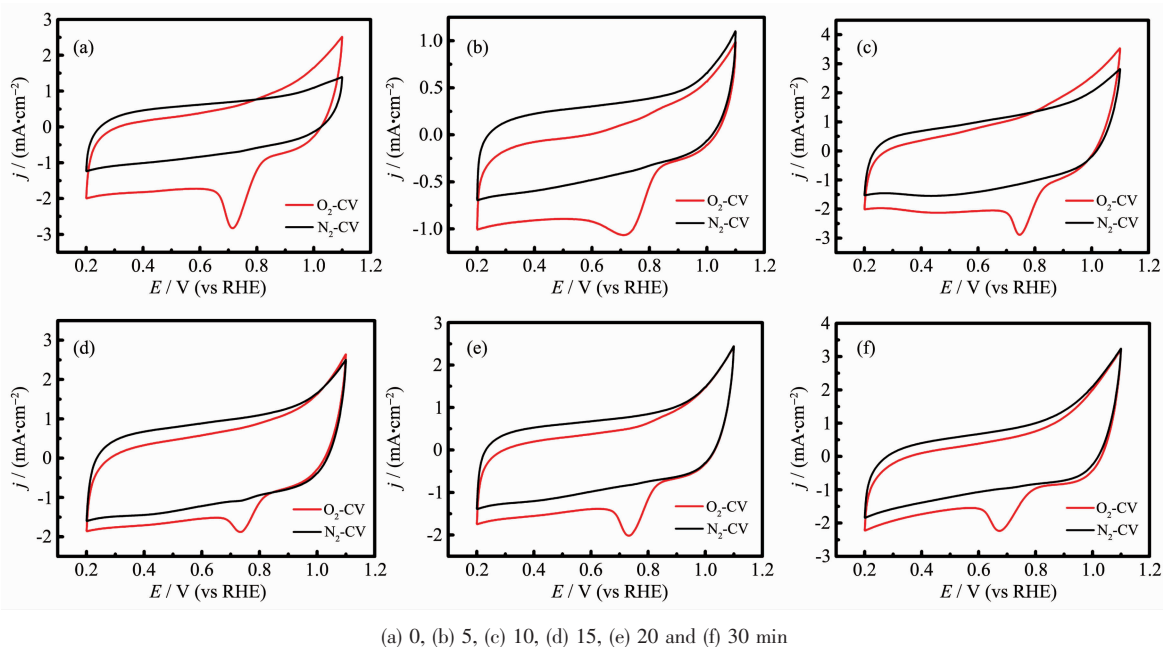


图 6 不同硫化时间制备的 CoS/C 的 CV 曲线

Fig.6 CV curves of CoS/C obtained with different vulcanization times

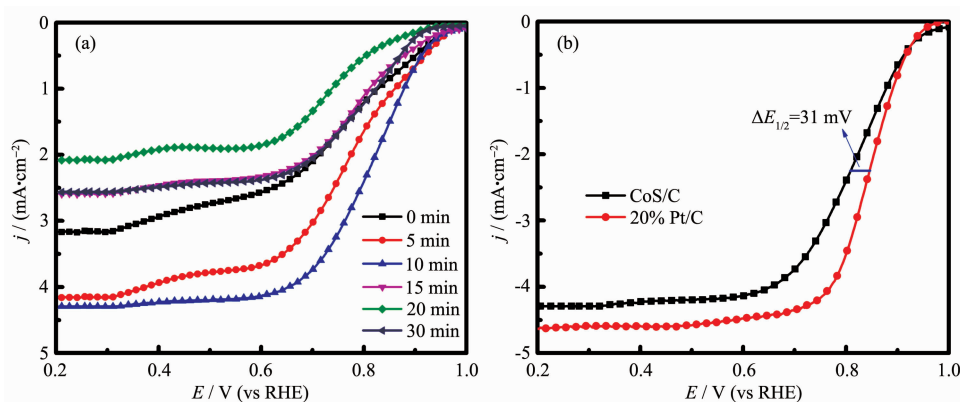


图 7 不同硫化时间制备的 CoS/C 的 LSV 曲线

Fig.7 LSV curves of CoS/C obtained with different vulcanization times

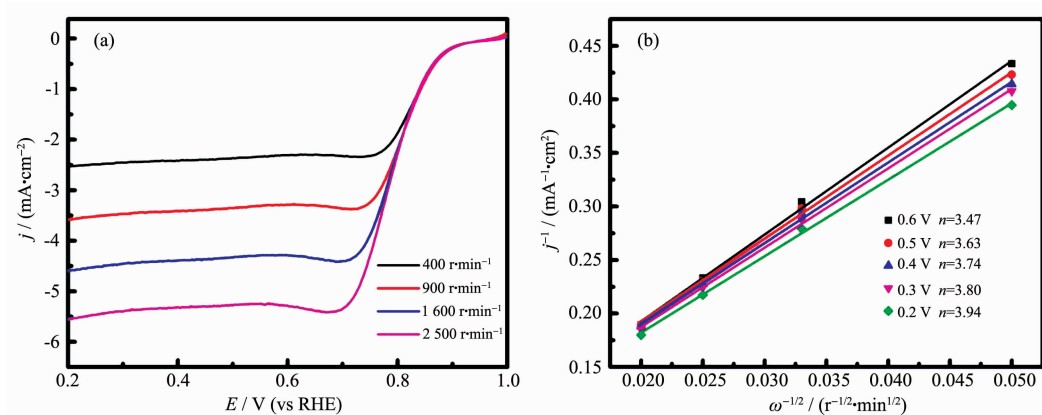


图 8 硫化时间为 10 min 时复合催化剂在不同转速下 LSV 曲线 (a)和相应的 K-L 曲线 (b)

Fig.8 LSV curves under different rotation rates of composite catalyst obtained with vulcanization time of 10 min (a) and corresponding K-L plots (b)

位值的降低,极限电流密度值开始互相偏移,产生区分。在低电位时,极限电流密度值呈现等差分布,转速越高则极限电流密度值越高。根据不同转速下的 LSV 曲线拟合的 K-L 方程的结果计算不同电位下

ORR 过程中转移电子数 n (图 8(b)),可知在不同电位下复合催化剂表面 ORR 过程的 n 的平均值为 3.72,接近于 4,说明了该反应符合理论中的 ORR 四电子过程。

催化剂的稳定性也是评价催化剂的重要指标,实验中采用计时电流法测定催化剂的稳定性能。在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中,在 0.7 V (vs RHE) 的电压条件下监测复合催化剂表面的电流随时间的变化(图 9)。经过 20 000 s 后,复合催化剂的电流衰减至原始电流的 90.78%,表明复合催化剂的具有良好的稳定性能。

3 结 论

以 ZIF67 为前驱体,硫代乙酰胺为硫源,通过离子交换法与热处理相结合制备出 CoS/C 复合催化材料,在碱性条件下该复合催化剂具有与商业 20% Pt/C 催化剂相媲美的 ORR 活性,其半波电位仅比 Pt/C 催化剂低 31 mV。研究结果显示,随着硫化时间的增

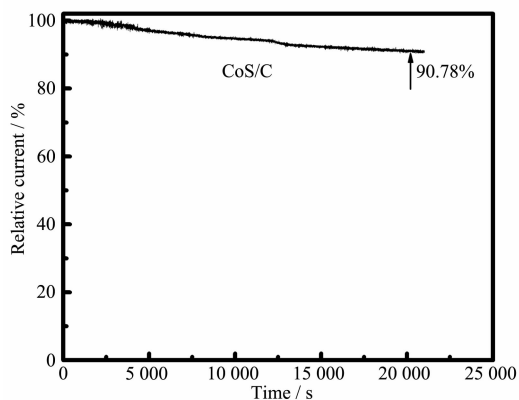


图 9 硫化时间为 10 min 得到的 CoS/C 复合催化剂的稳定性能

Fig.9 Cycle stability of CoS/C composite catalyst obtained with vulcanization time of 10 min

加,硫化钴颗粒逐渐增大,且催化剂中碳材料的无序程度出现先减小后增大的趋势。在硫化时间为 10 min 时,复合催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中表现出良好的电催化活性,且 ORR 过程中的平均转移电子数可达到 3.72,接近于 4,说明 O_2 在该催化剂表面发生的是四电子转移过程,这对于 ORR 是十分有利。同时该复合催化剂在碱性条件下也表现出良好的稳定性能。

参考文献:

- [1] Chu S, Majumdar A. *Nature*, **2012**,**488**(7411):294-303
- [2] LIN Ling(林玲), ZHU Qing(朱青), XU An-Wu(徐安武), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2015**,**27**(9):1147-1157
- [3] Stacy J, Regmi Y N, Leonard B, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2017**,**69**:401-414
- [4] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. *Science*, **2017**,**355**(6321):1-12
- [5] Shao M H, Chang Q W, Dodelet J P, et al. *Chem. Rev.*, **2016**,**116**(6):3594-3657
- [6] Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, et al. *Science*, **2002**,**295**(5554):469-472
- [7] He Y H, Hwang S, Cullen D A, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2019**,**12**(1):250-260
- [8] Yang L, Zeng X F, Wang W C, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**,**28**(7):1704537
- [9] Qian Y H, Khan I A, Zhao D. *Small*, **2017**,**13**(37):1701143
- [10] Alshehri S M, Ahmed J, Khan A, et al. *ChemElectroChem*, **2018**,**5**(2):355-361
- [11] Zhu Q L, Xia W, Akita T, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(30):6391-6398
- [12] Yan Z H, Li D, Yin X B. *Sci. Bull.*, **2017**,**62**(19):1344-1354
- [13] Ma S, Goenaga G A, Call A V, et al. *Chem. Eur. J.*, **2011**,**17**(7):2063-2067
- [14] Hu H, Han L, Yu M Z, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**(1):107-111
- [15] Zhang P, Sun F, Xiang Z H, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(1):442-450
- [16] Liu T, Zhang X H, Huang T, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**(33):15763-15770
- [17] Li N, Liu X, Li G D, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017**,**42**(15):9914-9921
- [18] Peng S J, Han X P, Li L L, et al. *Small*, **2016**,**12**(10):1359-1368
- [19] Chen C Y, Shih Z Y, Yang Z, et al. *J. Power Source*, **2012**,**215**:43-47
- [20] Zhu A, Tan P, Qiao L, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**,**509**:254-264
- [21] Zou K Y, Liu Y C, Jiang Y F, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**,**56**(11):6184-6196
- [22] Zhu C Z, Shi Q R, Xu B Z, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**12**:1801956
- [23] Ganesan P, Prabu M, Sanetuntikul J, et al. *ACS Catal.*, **2015**,**5**(6):3625-3637
- [24] Han X, T Kai, Wang D, et al. *Nanoscale*, **2018**,**10**(6):2735-2741
- [25] Zhou L M, Zhang K, Sheng J Z, et al. *Nano Energy*, **2017**,**35**:281-289
- [26] Chen B L, Ma G P, Zhu Y Q, et al. *Sci. Rep.*, **2017**,**7**(1):5266