

片状 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料的制备及电催化产氧性能

李志学 任铁强 耿忠兴 杨占旭*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 抚顺 113000)

摘要: 以六水合硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为钴源、六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为锌源、2,2'-硫代二乙酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$)为硫源,采用溶剂热法制备出了片状的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 N_2 吸附/脱附测试等手段对于片状 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料结构和形貌等进行表征,同时对片状 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料进行了电催化产氧性能测试。结果表明:片状 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料的起始过电位为 390 mV,塔菲尔斜率为 $144 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,具有高的电催化产氧性能。

关键词: $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$; ZnS; 过渡金属; 电解水; 析氧反应; 溶剂热法

中图分类号: O614 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)12-2318-05

DOI: 10.11862/CJIC.2019.266

Preparation and Electrocatalytic Performance of Flake $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ Composites for Oxygen Evolution Reduction

LI Zhi-Xue REN Tie-Qiang GENG Zhong-Xing YANG Zhan-Xu*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning 113006, China)

Abstract: The flake $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ composites were prepared by solvothermal method, through using cobalt hexahydrate $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ as cobalt source, zinc hexahydrate nitrate $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ as zinc source and 2,2'-thiodiacetic acid ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$) as sulfur source. The flake $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ composites structure and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N_2 adsorption-desorption test. Meanwhile, the results of electrocatalytic oxygen evolution reaction for the flake $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ composite showed that it had high electrocatalytic oxygen production performance, with the initial overpotential of 390 mV and the Tafel slope of $144 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$.

Keywords: $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$; ZnS; transition metal; water splitting; oxygen evolution reaction; solvothermal method

0 引 言

随着全球经济的快速发展和人口数量的急剧增加,不可再生化石燃料遭到过度消耗,几近枯竭。日益枯竭的化石能源和以化石能源为基础的工业化造成的污染使人类对清洁能源需求越来越紧迫^[1-4]。

氢能由于原料广泛、燃烧热值高且产物只有水

等优点引起了人们的广泛关注^[5-7],为了满足全球对可持续能源系统的需求,人们越来越关注将太阳能转化为化学能或电能。电催化析氧反应(OER, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)涉及 4e^- 传输,其动力学缓慢,是电解水制备氢能源的决速步骤,且在热力学和动力学上均很大程度上控制了电解水析氧的转换效率^[8-10]。因此,设计合成高效的析氧催化剂,加速反应过程至关重要。近年来,人们一直努力合成各种钴硫化合

收稿日期:2019-07-05。收修改稿日期:2019-10-29。

国家自然科学基金面上项目(No.21671092)、辽宁省“兴辽英才”科技创新领军人才项目(No.XLYC1802057)资助。

*通信联系人。E-mail: zhanxuy@126.com

物^[11-13]作为析氧反应的催化材料,如 CoS ^[14]、 CoS_2 ^[15]、 Co_2S_3 ^[16]、 Co_3S_4 ^[17]、 Co_9S_8 ^[18-19]等。最近的研究表明, Co_9S_8 因其具有优良的化学稳定性和工艺可靠性,在电解水过程中表现出较好的析氧催化活性。但是,纯相 Co_9S_8 材料作为电催化剂用于电解水的主要缺点是在碱性电解液中很容易被氧化,从而导致其电导率和长期稳定性降低^[20]。为了提高催化剂的 OER 性能,研究学者将 Co_9S_8 与复合惰性组分复合,有效地改善电催化析氧性能^[21]。但电解水析氧过程会导致热力学能垒受到干扰,因此需要外加电压 1.23 V 以克服该干扰。但商用电解槽的电压为 1.8~2.0 V^[22],需要一个带隙大于 1.23 V 的惰性材料。 ZnS 材料适宜的带隙以及良好的导电带能受到人们的关注^[23]。如惰性组分 ZnS 、 Fe_3O_4 与纯相 Co_9S_8 材料复合可以明显提高材料的产氧性能^[24]。一般认为,材料性能提升的原因主要归因于以下 3 点:(1) 惰性组分对基体中的钴离子起到保护作用,从而使材料具有高的活性和稳定性。(2) 惰性组分会导致钴离子的电子结构发生改变或缺陷活性位点增加。(3) 惰性材料与 Co_9S_8 之间的协同作用不仅可以暴露更多的活性位点同时也会促进电荷和离子沿片状阵列的传输。

本文采用溶剂热方法合成了复合少量惰性 ZnS 组分的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 材料,并利用盐酸刻蚀的方式显著提升了 Co_9S_8 材料的产氧性能。同时,系统研究了少量 ZnS 组分对 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料的结构、形貌的影响,并探究了其电解水析氧催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验的药品均是商品分析纯,无任何纯化处理。六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,国药集团化学试剂有限公司);六水合硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,国药集团化学试剂有限公司);2,2'-硫代二乙酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$,上海阿拉丁试剂公司);无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,分析纯);盐酸;高纯氮气,抚顺气体厂;去离子水,自制。

VSP-300 多通道电化学工作站;D8 Advance X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司,Cu 靶, $K\alpha$ 射线,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,扫描范围 $2^\circ \sim 70^\circ$);SU8010 型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司,工作电压 15 kV);JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社,工作电压 200 kV);Autosorb-IQ2-MP 自动比表面积及孔径分布(BET)分析仪。

1.2 实验过程

称量 0.291 0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.594 0 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入到 30 mL 的无水乙醇中,搅拌 20 min 使固体全部溶解,即为溶液 A。再称量 3.062 4 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ 固体加入到 20 mL 的无水乙醇中,搅拌 20 min 使其溶解,即为溶液 B。然后将 B 加入到 A 中搅拌 20 min 使其混合均匀后放入反应釜中,在 130°C 的条件下加热 24 h。待冷却到室温后取出,分别用乙醇与去离子水各离心 3 次后放入烘箱中 60°C 干燥。取出烘干的样品研磨至粉末状,放至管式炉中 800°C 煅烧 2 h,待室温后取出用 10%(w/w) 的 HCl 反应 3 h 刻蚀掉一部分锌粒子及其它杂原子,最后用乙醇和去离子水清洗几次即可得到纯相 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料。

另外使用质量浓度为 10%(w/w) 的 HCl 在 50°C 水浴的条件下使 ZnS 完全刻蚀掉,记为 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 复合材料。采用相同的方法,制备出了纯相 ZnS 以及纯相的 Co_9S_8 。

1.3 工作电极的制备

使用电化学工作站(VSP-300)测试 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 、 ZnS 以及 Co_9S_8 材料的 OER 性能。采用了三电极体系,以旋转盘电极(直径为 3 mm)为工作电极,铂丝对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。2 mg 的电催化剂分散在 1 mL 的乙醇和 30 μL 的 Nafion 溶液(5%(w/w))中超声 60 min 形成均匀的悬浮液。取 7 μL 的悬浮液滴加在玻碳电极上(负载量为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$),在自然条件下烘干。

2 结果与讨论

2.1 材料的表征

首先对材料的晶体结构与组成进行表征,从图 1 中可以看出,图中位于 29.8° 、 31.2° 、 39.5° 、 47.6° 和 52.0° 的衍射峰分别对应于(311)、(222)、(100)、(511)和(440)晶面,与 Co_9S_8 的标准卡片 PDF No.19-0364 相吻合^[25]。XRD 图上也出现了六方晶形的 ZnS 衍射峰(*表示),说明合成了纯相 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料。另外, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 催化剂与完全刻蚀掉 ZnS 的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 催化剂相比,有良好的结晶度,表明 HCl 会刻蚀部分 Co_9S_8 。

图 2(a,b)为 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 以及纯相 Co_9S_8 材料的 SEM 图。未经 HCl 刻蚀掉部分 ZnS 的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 材料呈现出块状结构、表面较为光滑。而图 2a 中 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 的表面较为粗糙,这表明 HCl 刻蚀能够

有效的增加 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 的比表面积, 大的比表面积能够提供更多的活性位点, 从而提高电解水析氧性能。图 2c 中 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 的 TEM 图与高分辨率透射电镜(HRTEM)图表明片状 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 表面存在孔结构; 内嵌图显示 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 片状颗粒由相互交叉的晶格条纹组成, 其中 0.2 和 0.3 nm 的晶格条纹组分别对应 ZnS 的(110)面和 Co_9S_8 的(311)面。

图 3(a)为 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 、 Co_9S_8 的 N_2 吸附-脱附等温线。由图可知, 产物的吸附-脱附等温线都具有 IV 型等温线特征, 说明样品具有介孔性质。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 和 Co_9S_8 材料的比表面积分别为 292 和 $195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。催化材料大的比表面积可以提供更多的附着点, 增大电解液与工作电极之间的接触面积, 更有利于电子的传输, 有利于提高材料的电解水产氧性能。从图 3(b)的孔径分布曲线图中可以看出, 产物孔径较小

且分布较窄, 主要集中在 4~10 nm。

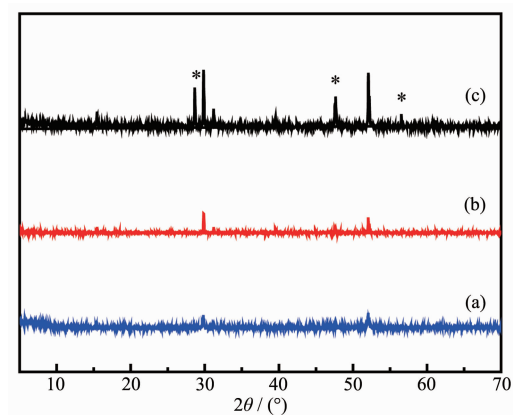


图 1 (a) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$, (b) Co_9S_8 和 (c) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of (a) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$, (b) Co_9S_8 and (c) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$

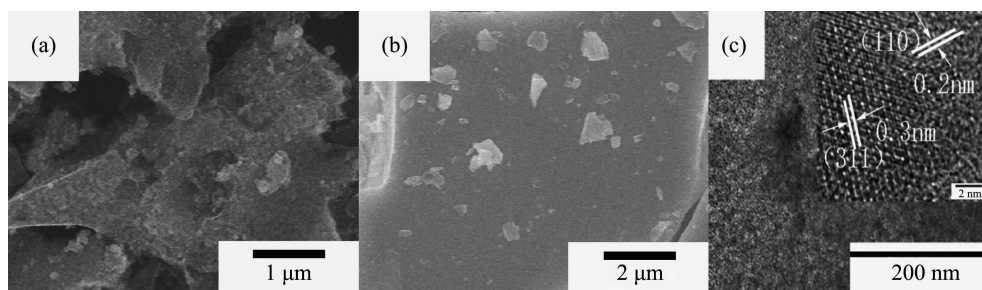


图 2 (a, b) 分别是 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 和 Co_9S_8 的 SEM 图; (c) $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 的 TEM 和 HRTEM 图
Fig.2 (a, b) SEM images of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ and Co_9S_8 , respectively; (c) TEM and HRTEM images of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$

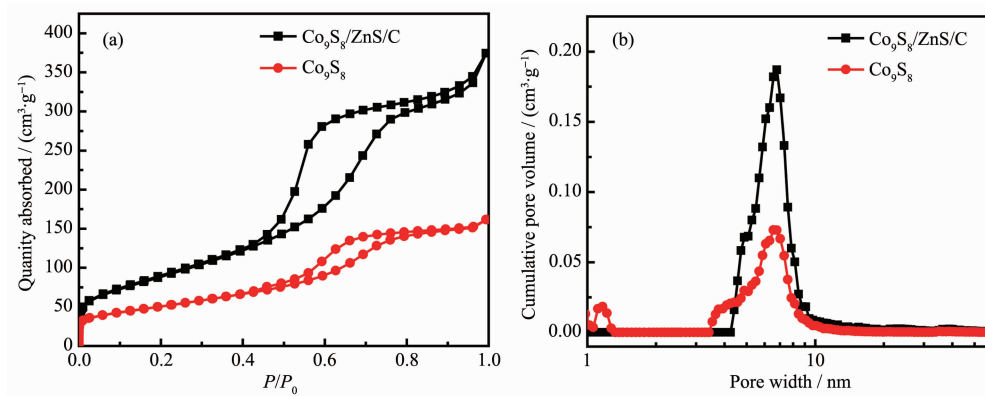


图 3 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 以及 Co_9S_8 的氮吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)
Fig.3 Nitrogen absorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ and Co_9S_8

2.2 性能测试

图 4 为在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中测试不同催化材料的稳态极化(LSV)曲线。当电流强度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 催化剂的过电势分别为 390、550、670、670 mV(vs RHE)。结果表明纯相 Co_9S_8 催化剂以及完全刻蚀掉惰性 ZnS

组分的 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 催化剂析氧(OER)起始电位较大, 电流密度较小, 说明 Co_9S_8 及 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 的析氧催化活性较低。这可能在使用盐酸刻蚀过程中导致结构坍塌, 从而影响催化性能。在所有材料中 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 的起始电位最低, 电流密度最大, 说明 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 的催化活性最高。与其它 3 种电催化剂相比, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$

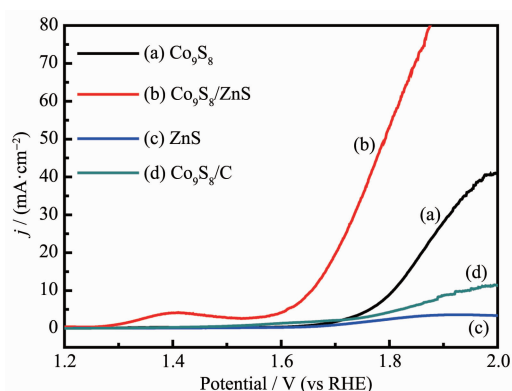


图 4 样品在扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 及 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of samples in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH at a scan rate of $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

材料催化性能优异的原因是:(1) 少量惰性 ZnS 的复合导致钴离子的电子结构发生改变,同时也促使缺陷活性位点增加,从而增强材料的析氧性能^[26-28]。(2) 10% HCl 刻蚀 ZnS 会产生更多的活性位点,增加材料的比表面积^[29]。值得注意的是, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 催化剂与大多数报道的硫化钴催化剂相比具有较低的过电势,如 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ (450 mV)^[30]、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{NSPC}$ (NSPC 为 N、S 和多孔碳, 410 mV)^[31]。

塔菲尔斜率是衡量析氧性能好坏的一个重要指标。为了研究析氧过程的动力学过程,我们根据析氧曲线进行了塔菲尔斜率的拟合分析(图 5)。由图可知, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 电催化剂有好的析氧电化学性能。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ ($144 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) 的塔菲尔斜率要比 Co_9S_8 ($167 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)、ZnS ($331 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) 以及 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ ($471 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$) 的塔菲尔斜率均低,说明 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 材料具有更好的导电性能。

为了能够更好地了解 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 催化剂的快速析氧动力学,采用电化学阻抗光谱技术来检测催

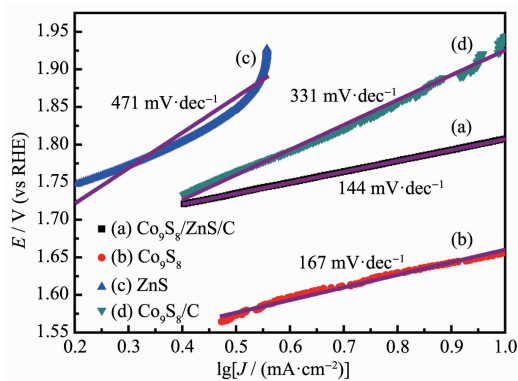


图 5 样品的 Tafel 斜率

Fig.5 Tafel slope of samples

化剂中电子转移过程。图 6 展示了 Co_9S_8 、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 、ZnS 和 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 的奈奎斯特图。其中 R_c 代表电荷转移电阻, R_s 代表电解液的阻抗值, CPE1 代表定相元件。从图中可以看到,复合 ZnS 后的 Co_9S_8 的电荷转移阻抗数值远低于纯 Co_9S_8 。该结果表明,催化剂 Co_9S_8 与 ZnS 之间的协同作用有助于加速析氧过程的电荷转移,从而提高 Co_9S_8 导电性。

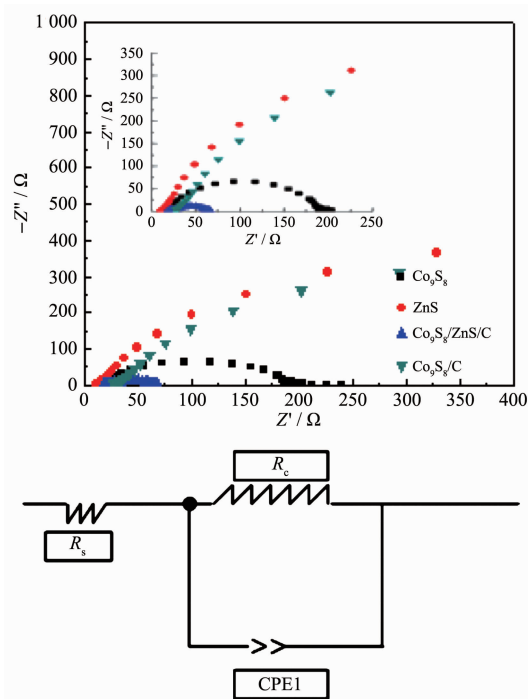


图 6 Co_9S_8 、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ 、 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 和 ZnS 的奈奎斯特图

Fig.6 Nyquist diagrams of Co_9S_8 , $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$, and ZnS

对于析氧催化剂来说,催化剂的稳定性也是重要的参数。如图 7 所示,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液

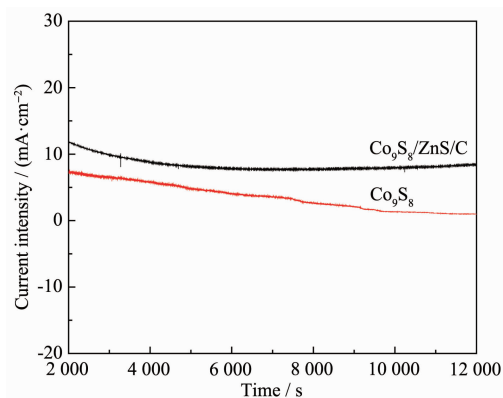


图 7 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 催化剂在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的稳定性测试

Fig.7 Stability test of $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ catalyst in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution

中, 过电位为 390 mV 条件下对 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 催化剂进行计时电流测试。结果显示, $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 催化剂相对纯相 Co_9S_8 催化剂在 12 000 s 的时间内, 电流密度无明显降低, 表明 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 片状复合材料具有好的稳定性能。

3 结 论

采用简单有效的方法制备了片状 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料, 研究表明复合少量 ZnS 惰性组分材料具有最优的电催化析氧性能, 其在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电位为 390 mV, Tafel 斜率为 $144 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 且显示出良好的析氧催化稳定性。这是因为在 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料中, 惰性组分 ZnS 的存在有效地阻隔了 Co_9S_8 材料的团聚, 且 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 材料的比表面积较大, 能够暴露更多的边缘活性位点, 加速 OER 过程的进行。 $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{ZnS}/\text{C}$ 复合材料中 ZnS 对水分子的吸附作用以及 Co_9S_8 与 ZnS 之间的协同作用降低了 OER 的起始电位, 有利于提升 OER 催化活性。

参考文献:

- [1] Liu Y P, Yu G T, Li G D, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, **127**(37):10902-10907
- [2] Choi C, Feng J, Li Y G, et al. *Nano. Res.*, **2013**, **6**:921-928
- [3] Cheng L, Li Y G, Dai H J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, **53**(30):7860-7863
- [4] Gong M, Zhou W, Jiang Z, et al. *Nat. Commun.*, **2014**, **5**:4695-4700
- [5] Feng L L, Yu G T, Wu Y Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, **137**:14023-14026
- [6] Matthew S F, Rafal D, Mark A L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, **136**:10053-10061
- [7] Mc-Closkey B D, Bethune D S, Shelby R M, et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, **3**(20):3043-3047
- [8] Gewirth A A, Thorum M S. *Inorg. Chem.*, **2010**, **49**(8):3557-3566
- [9] Mirzakulova E, Khatmullin R, Walpita J, et al. *Nat. Chem.*, **2012**, **4**(10):794-801
- [10] Xie J F, Zhang J J, Li S, et al. *J. Chem. Soc.*, **2013**, **135**:17881-17888
- [11] Xia C, Jiang Q, Zhao C, et al. *Adv. Mater.*, **2016**, **28**(1):77-85
- [12] Han G Q, Li X, Zhao X, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2016**, **20**(10):1-6
- [13] Al-Mamun M, Zhu Z J, Yin H. *Chem. Commun.*, **2016**, **52**(60):9450-9453
- [14] Peng S J, Han X P, Li L L, et al. *Small*, **2016**, **12**(10):1359-1368
- [15] Zhang J, Zhang F, Wang L J. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(17):6350-6356
- [16] Rao C N R, Pisharody K P R. *Prog. Solid State Chem.*, **1976**, **10**:207-270
- [17] Gu W L, Hu L Y, Hong W, et al. *Chem. Sci.*, **2016**, **7**(7):4167-4173
- [18] Chang S H, Lu M D, Tung Y L. *ACS Nano*, **2013**, **7**(10):9443-9451
- [19] Feng L L, Fan M H, Wu Y Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(18):6860-6867
- [20] Falkowski J M, Surendranath Y. *ACS Catal.*, **2015**, **5**:3411-3416
- [21] Yang J, Zhu G X, Liu Y J, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, **26**(26):4712-4721
- [22] Hisatomi T, Dotan H, Stefiak M, et al. *Adv. Mater.*, **2012**, **24**(20):2699-2702
- [23] Mahvelati-Shamsabadi T, Goharshadi E K. *Sol. Energy*, **2018**, **161**:226-234
- [24] Dutta S, Ray C, Negishi Y C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**(9):8134-8141
- [25] Gennari F C, Montini T, Hickey N, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, **252**(24):8456-8465
- [26] Peng W C, Zheng G X, Wang Y B, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019**, **44**(36):19782-19791
- [27] Jing H L, Hao H W, Xiao H Z, et al. *J. Power Sources*, **2018**, **401**:329-335
- [28] Liu H, Sun S C, Xu C Y, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2019**, **835**:67-72
- [29] Wang J, Ma R, Zhou Z, et al. *Sci. Rep.*, **2015**, **5**:9304-9309
- [30] Wu C, Zhang Y H, Dong D, et al. *Nanoscale*, **2017**, **9**(34):12432-12440
- [31] Zhong H X, Li K, Zhang Q, et al. *NPG Asia Mater.*, **2016**, **8**(9):e308