

•知识介绍•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201810015

www.dxhx.pku.edu.cn

氧还原反应前沿与进展

赵苹苹*, 胡锴, 蔡苹, 程功臻

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

摘要: 主要介绍氧还原反应的研究意义、反应机理以及研究现状。氧还原反应作为燃料电池的阴极反应, 其能否高效进行将直接影响燃料电池的转化效率。目前, 氧还原反应的反应机制仍存在较大争议, 包括活性位点及反应步骤等。商业碳载铂虽然活性很高, 然而其在实际应用中却会受到多方面限制。本文着重介绍了近些年报道的非金属及非贵金属催化剂。非金属及非贵金属催化剂在自然界中资源丰富、价格低廉、制备简单、导电性及稳定性良好, 且不会被小分子毒化。所以, 对非金属及非金属材料氧还原研究可为新型能源装置的应用提供参考。

关键词: 氧还原反应(ORR); 反应机理; 非金属; 非贵金属

中图分类号: G64; O6

Recent Developments on Advanced Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction

ZHAO Pingping *, HU Kai, CAI Ping, CHENG Gongzhen

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China.

Abstract: In this critical review, we summarized recent novel electrocatalysts on oxygen reduction reaction (ORR). ORR acted as a reaction on cathode in fuel cell. How ORR proceed would directly influence the efficiency of the fuel cell, so that developments of catalysts toward ORR with an advanced activity become highly desirable. Among all the catalysts, the state-of-the-art commercial Pt/C cannot meet the practical application, due to various limitations. Non-metallic material and non-precious metallic materials were studied in recent years. These materials were considered to be a potential choice to provide a good conductivity with a cost-effective and abundant resource in nature. Additionally, a good stability as well as an excellent tolerance toward to the small molecules makes them a perfect candidate for ORR. The development of novel composites to achieve an outstanding performance toward ORR will be a promising program, but still of a challenge.

Key Words: Oxygen reduction reaction (ORR); Reaction mechanism; Nonmetal; Non-precious metal

工业生产和日常生活中, 人们主要通过燃烧化石能源来获取能量, 而由这种方式所引起的一些问题, 包括全球气候变暖、能源枯竭、环境污染等等已经日趋严重。所以, 新型能源转换装置以及能源存储设备在未来的若干年里将会以其独特的优势吸引社会各界的眼球, 并最终应用于我们的日常生活中^[1-4]。燃料电池作为一种新型能源转换装置, 其阳极反应可以通过电化学催化过程将特定燃料的化学能转化为电能, 从而实现能源的转化。其对电极反应通常是氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)。从能源利用效率的角度看, 4 电子反应将会更加理想。因此, 氧还原反应的探索及

收稿: 2018-10-19; 录用: 2018-11-19; 网络发表: 2018-11-26

*通讯作者, Email: ppzhao@whu.edu.cn

基金资助: 中国博士后基金(2017M612496)

催化剂开发工作非常重要。

1 氧还原反应的研究背景

早在 18 世纪 30 年代, 第一代燃料电池就已经被物理学家 William Grove 和 Christian Friedrich Schounbein 开发出来^[5]。直到 20 世纪 60 年代, 首批商业化的燃料电池才正式面世并应用于航空系统和宇宙飞船系统的发电装置。燃料电池作为能源转换装置, 主要是通过电化学过程将阳极的燃料由化学能转变成电能而被应用于生产生活中。在整个电催化实现能源转换的过程中, 由于没有传统的碳材料燃烧过程参与而更加洁净环保。为了保证燃料电池的正常能源转换, 同时为了降低成本, 其阴极反应通常为氧还原反应(ORR), 如图 1a 所示^[5]。氧气在空气中的含量很高(21%), 故而可以直接使用空气作为阴极反应所需的氧气来源。氧在酸性及碱性条件下的还原反应步骤如图 1b 所示。商业碳载铂在理想的条件下具有非常高的氧还原活性, 包括比较正的起始电势和半波电势, 以及较大的扩散极限电流。但是, 商业碳载铂的成本高、资源少, 且电解液不像实验室条件下那样理想, 所以商业碳载铂也面临着在实际运用中的挑战^[6-9]。另外, 碳载铂的稳定性普遍不好。在经过循环 3000 次充放电之后就表现出很差的起始电势、半波电势以及较差的极限扩散电流。在固定电势, 获取暂态的电流-时间曲线中, 商业碳载铂所传导的电流值会随时间大幅下降。在氢燃料电池的阳极原料通常是一些有机分子, 通过将有机分子还原得到氢气。而在制备氢气的过程中, 一氧化碳(CO)通常作为副产物混合于氢气中。现代去除 CO 的技术尽管已经非常高超, 但仍然不能 100%地将 CO 除尽, 故而 CO 分子难免会扩散到阴极附近。CO 很容易会与 Pt 的 *d* 轨道配位, 使其活性位点堵塞, 造成催化剂中毒。在直接甲醇燃料电池中, 甲醇分子可能会以蒸气或者液体分子的形式扩散到阴极而发生甲醇氧化反应, 造成碳载铂失活^[10,11]。

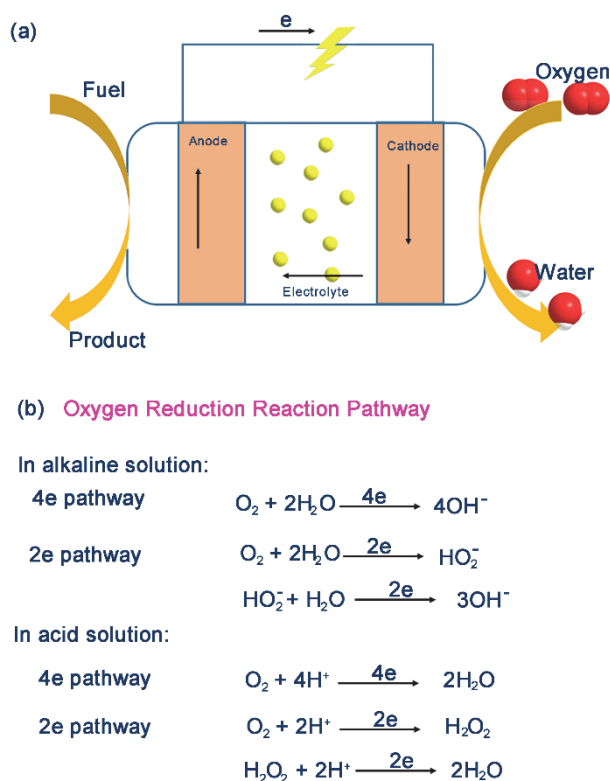


图 1 (a) 燃料电池的工作原理图; (b) 氧还原过程在酸性和碱性条件下的反应步骤

为了降低催化剂的成本,在保持高的电化学活性的前提下,减少 Pt 负载量或用其他非金属材料代替 Pt,是普遍采用的方法^[12-16]。在燃料电池研究与开发中,研究非金属催化剂或非贵过渡金属纳米催化剂来取代贵金属催化剂成为近年来的热门研究方向。最近,为了开发低成本的催化剂,很多课题组也开始致力于非金属或非贵金属催化剂的研究。Fe 基或 Co 基催化剂以其良好的导电性和自然界中广泛的分布而受到欢迎。其优异的电化学活性、较低的制作成本、高的耐受性等特点受到研究者的青睐^[17-22]。

2 氧还原反应的反应机理

由于阳极燃料的影响或者实际生产的需要,氧还原反应可能会在碱性或酸性电解液中进行。因此,大量的关于氧还原反应的研究工作是基于不同条件而开展的^[23,24]。

在碱性媒介中,以商业碳载铂为例,氧还原的反应机理包括内界型和外界型电子转移机理,如图 2a^[25]所示。电催化内界电子转移(inner-sphere electron transfer, ISET)机理包括电解液中溶解的氧以化学吸附的方式占据 Pt 的活性位点,从而发生直接 4 电子 ORR 反应或两步 2 电子反应。电催化内界型电子转移反应机理不存在反应时中间产物的脱附。外界型电子转移(outer-sphere electron transfer, OSET)机理认为,羟基系列的粒子(OH)作为外界的桥连粒子,而溶解的氧位于 Helmholtz 平面将会促使一个 2 电子还原过程的发生从而形成 HO_2^- 。故而,在 Pt-OH 位点附近产生 HO_2^- 阴离子中间体。OSET 机理能够解释关于旋转环盘电极(RRDE)观测 Pt 催化氧还原过程中,在 0.8 V 附近的环电极上所测出的氧化峰。OH 粒子占据反应位点不但阻碍了 O_2 的吸附,同时还会促使反应过程产生一氧化物中间体。Bard^[26]认为, O_2 的吸附可存在于 OH-free 的位点处,并且内界型电子转移机理可用于解释碱性电解液中的直接 4 电子 ORR 过程。同时,该理论可以避免外界型反应机理中由于 OH 粒子覆盖反应位点而只发生 OH 粒子与溶解氧的反应^[26]。

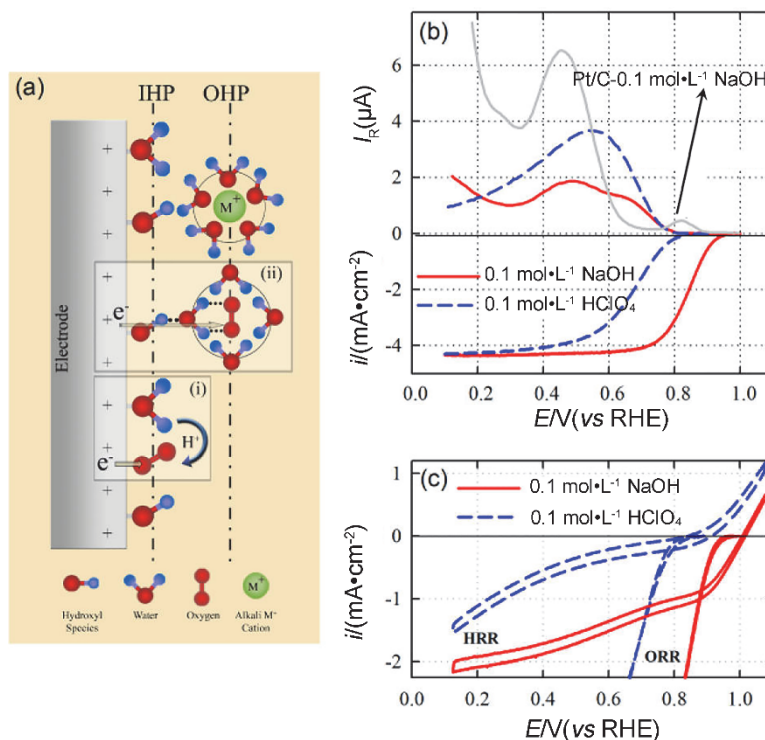


图 2 (a) 氧还原过程中的内界型电子转移机理和外界型电子转移机理; (b) 商业碳载铂和 Fe-N-C 在碱性和酸性条件下的 RRDE 测试; (c) 商业碳载铂和 Fe-N-C 在碱性和酸性条件下的 HRR 和 ORR 测试^[25]

Adapted with permission from ref. 25 Copyright (2013) American Chemical Society

在碱性条件下, Fe-N-C 催化剂的起始电势约在 0.95 V 处。在 RRDE 测试中, 环电极电流可以用于测量计算中间产物的产量, 如图 2b 所示。直到 0.8 V, 环电极电流才有明显的中间产物(一氧化物)的氧化。在 0.6–0.7 V 处有一个很弱的肩峰, 这可以说明在 Fe-N-C 体系中 OEST 机理显得力不从心。相反, O_2 直接发生在活性位点处的吸附。因此, 理论上在碱性条件下, Fe-N-C 是一个比 Pt 更有潜力的 ORR 催化剂。

那么, 人们所合成的 Fe-N-C 复合材料, 在氧还原反应过程中起主要催化作用的活性位点究竟在哪里? X 射线吸收近边结构(XANES)的结果, 建议 Fe-N_x 作为 ORR 的活性位点, 尤其是具有平面结构的 Fe-N₄。Fe-N₄ 与载体碳之间以共价键结合, Fe-N₄ 能够显著地扰动其周围的碳的电子结构, 从而促进 ORR 反应的顺利进行^[27–34]。这种机理的解释是基于在高温下煅烧得到的 Fe-N-C 催化剂, 在煅烧过程中, Fe-N 活性位点周围的配体环境的突变。配体环境从一个富电子的环向缺电子的石墨配体转移, 如图 3a 所示。石墨碳的吸电子环境会引起金属离子的氧还原电势向更正的电势偏移, 从而得到一个更正的 ORR 起始电势。另外, Fe-N₄ 活性位点以共价键形式嵌入到碳层里面, 碳层本身的 π 电子离域系统被改变, 从而使其对 O_2 或者中间体的化学吸附键加强。

根据 ISET 理论, 氧气分子取代了 OH^- 的位点直接吸附到 Fe^{2+} 的活性位点处, 如图 3b 所示。轴向的 OH^- 离子不稳定是由于五配位的 $(H)O-Fe^{3+}-N_4$ 被还原成 $Fe^{2+}-N_4$, 正好在轴向上空出活性位点吸附氧气分子。一旦氧气分子被吸附, 反应就会发生, 电子由 Fe 向 O 的偏移。由于不同的含氧分子的氧化性较 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 不同, 在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 相互转化的过程中发生了氧的还原反应, 从而起到催化加速氧还原的作用。

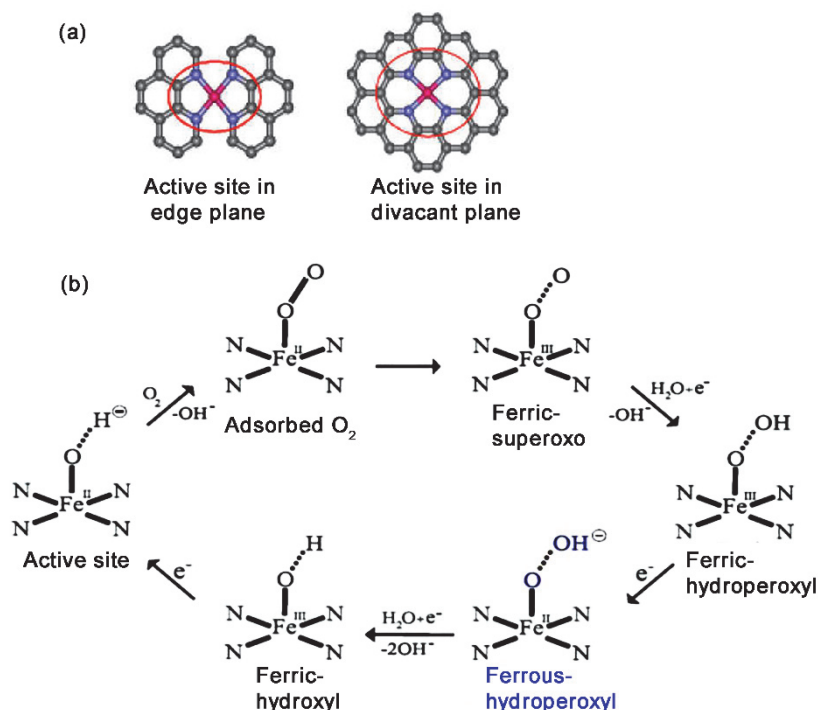


图 3 (a) Fe-N-C 可能存在的平面结构类型; (b) 氧还原反应可能的反应机理^[25]

Adapted with permission from ref. 25 Copyright (2013) American Chemical Society

通过 X 射线光电子能谱分析(XPS)表征, 可以将氮的类型划分为石墨氮、吡啶氮、吡咯氮、四级氮以及 Fe-N_x 等。吡啶氮与 Fe-N_x 在氧还原催化过程中起的作用已经被多方证实。Qiao 的课题组^[35]曾用实验的方法, 试图证明在氧还原过程中的氮的类型的变化, 从而确定催化过程中的活性位点。

他们将不同氮源与氧化石墨烯(GO)作用得到的 N-rGO 并进行电化学 ORR 前后的吡啶氮、吡咯氮、石墨氮的含量变化的比较。并据此推断出了电化学反应的活性位点,如图 4 所示。总的来讲,吡咯氮不像吡啶氮和石墨氮那样稳定,在氧还原催化过程中吡咯氮更容易被氧化。那么 ORR 之后,吡咯氮的含量应该是降低的。用三聚氰胺和 NH_3 高温还原的方法得到的 N-rGO 的变化趋势正是如此。但是用氨水化学还原的方法得到的 N-rGO 经过 ORR 后吡咯氮的含量是升高的。通过光电子能谱(XPS)、红外(IR)光谱分析等手段可以初步证明吡咯氮含量的增加是由于 ORR 中的 OH 直接连接到了吡啶氮的邻位,使其表现出了吡咯氮的性质。由此也可以说明 ORR 反应的活性位点是位于吡啶氮相连的碳^[35]。一般认为,活性位点是位于氮旁边的碳原子上,氮的主要作用是改变碳的电子云密度,从而改变其在氧还原过程中的催化活性^[36-38]。无独有偶,近期, Nakamura 等^[39]在 *Science* 上报导了关于 ORR 催化过程中的活性位点的理论计算,再一次确定氧还原过程中的活性位点为吡啶氮连接的碳原子。Stevenson 等^[40]认为在中性和碱性条件下,氮的掺杂能够增强碳原子对 O_2 和中间产物 H_2O_2 的吸附作用,从而达到提高氧还原活性的目的。

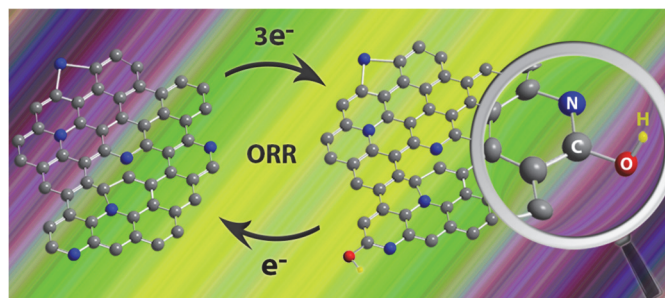


图 4 氧还原过程中不同类型的活性氮的贡献^[35]

Adapted with permission from ref. 35 Copyright (2013) American Chemical Society

酸性条件下的氧还原活性一般较之碱性条件差,主要是由于酸性条件下的非贵金属不能稳定存在造成的。Ozkan 等^[41]证明了在酸性媒介中氮掺杂的碳能够提高氧还原的活性是由于处于石墨碳边缘的吡啶氮起的作用。在 Fe-N-C 催化剂体系中,根据 RRDE 的结果分析,该催化剂不能像在碱性条件一样稳定 ORR 过程中的中间产物^[25]。目前关于酸性条件下的氧还原的机理还没有很成熟。在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 电解液中(图 2b), Fe-N-C 催化氧还原的 RRDE 测试表现出了与碱性条件下大不相同的稳态曲线。氧还原盘电极的起始电势与环电极的过氧化物中间体的氧化峰同时出现,这说明酸性条件下的过氧化物中间体伴随着氧还原过程的产生,并且能够稳定存在,且被扩散到电解液中。为了证明这种猜测,在酸性条件下进行了 Fe-N-C 催化过氧化氢还原反应(HRR),如图 2c 所示。可以看出, HRR 动力学上是不易进行的。这是由于过氧化氢与催化剂之间微弱的键合力或者过氧化氢的不稳定引起的。因此,在氧还原过程中产生的中间产物过氧化氢被脱附到电解液中(当电势 $< 0.5 \text{ V}$ 时除外,这一点 HRR 反应也可以证明)。酸性条件下 ORR 活性较差的主要原因是中间产物过氧化氢的还原不能高效进行。

3 氧还原反应催化剂的类型

3.1 碳基非金属催化剂

石墨烯,碳纳米片及碳纳米管等碳基材料具有较好的导电性,是一种较为理想的非贵金属氧还原催化剂。在碳基材料中掺杂入富电子或缺电子元素将对其氧还原活性产生影响。

3.1.1 单种元素掺杂的碳基催化剂

氮元素因其电负性较碳更强,将氮元素引入碳材料中将会引起碳上的电子向氮转移。故而,相应的碳原子将会呈现出一定的正电性,其在 ORR 反应中吸附氧原子的能力将会增强。所以氮元素往

往作为首选元素掺杂到碳基材料中。Yu 的课题组^[42]使用细菌纤维素经过高温碳化后在氨气氛围中,再高温掺氮得到氮掺杂的碳纳米管气凝胶并用于 ORR 催化剂。XPS 显示该材料中 N 的类型包括吡咯氮、吡啶氮、石墨氮。电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)显示金属的含量低于 0.01% (质量分数)。该方法所得催化剂的半波电位是 0.8 V, 电子转移数为 3.97。ORR 性能接近 Pt/C。Wang 等^[43]则将硫元素引入到碳材料中以改变其电子云排布情况。他们采用一种镁热还原法合成 S 掺杂的石墨烯,使用 CO₂ (以 NaCO₃ 形式存在)作为碳源,一步法高温裂解即得到 S 掺杂的石墨烯。尽管所获得的硫掺杂的催化剂活性不如氮掺杂的效果明显,但是该方法对于未来解决温室效应有着深远意义。

3.1.2 N, S 双元素掺杂的碳基催化剂

双元素掺杂获取的碳基催化剂,其中掺杂原子之间的协同作用是其比单元素掺杂更为优越的地方。Lan 的课题组^[44]报道了以 MOF-5 作为多孔碳模板掺杂入氮和硫后作为 ORR 催化剂。其中尿素和二甲亚砷分别作为氮源和硫源,当氮硫比为 3 : 1 时,高温热解获取的碳基催化剂表现出最好的 ORR 催化活性,且该过程中的转移电子数为 4。这是由于氮硫掺杂后的协同作用引起的。

3.1.3 N, B 双元素掺杂的碳基催化剂

B 的电子排布较为特殊,通常表现为缺电子结构,可以利用 B 缺电子的特性将其引入催化剂中以增加碳材料的导电性。在 B, N 共掺杂的碳纳米片中, B 与 N 的成键方式会对 ORR 产生很大影响。当以 B—N 形式存在时, ORR 与石墨片几乎没有什么差异;当 B, N 分别分布在石墨片中时则可以表现出很好的 ORR,这是由于 B 与 N 之间的协同作用造成的。通过调控原料配比及反应温度可调控 B, N 的成键方式,当 B, N 不以 B—N 键形式存在时,催化剂能够表现出较好的 ORR 活性^[45]。Ajayan 等^[46]报道了从碳纳米管得到氧化石墨烯带(GONR),而后进行 B, N 掺杂得到石墨烯纳米带(BNCNR)。这是一个三维多孔材料,其表现出远远高于 Pt/C 的 ORR 活性。在该材料的合成过程中, B, N 可做到可控掺杂。

3.1.4 N, P 双元素掺杂的碳基催化剂

Zhao 的课题组^[47]探究了以纤维素与磷酸铵分别作为氮源和磷源在高温下热解得到的碳材料的 ORR 性能。该方法获得的 N 的类型包括吡啶 N、N—O、吡咯 N。研究发现,当只掺杂 N 或 P 得到的掺杂行的 C 的活性不如二元掺杂的碳高。Gou 的课题组^[48]报道了 N, P 共掺杂的石墨烯/碳纳米片则是以苯胺和植酸(PA)分别作为氮源和磷源。他们采用氧化石墨烯(GO)作为基底, PA 作为掺杂源和胶凝器使苯胺聚合得到聚苯胺和 PA 包裹的 GO。此外, PA 还能激发孔的形成,增大所得的催化剂的比表面积。扫描电镜(SEM)结果显示,聚苯胺和植酸的高温煅烧产生的碳纳米颗粒覆盖在 GO 的表面,并且这些褶皱的纳米片自组装成多孔的三明治结构。这种多孔结构可进一步用透射电镜(TEM)证明,这种多孔结构使得活性位点暴露在外,也正是其 ORR 活性很高的原因。

3.1.5 F, B, N 三元素掺杂的碳基催化剂

F 元素也会对碳材料的 ORR 活性产生影响。Zhang 等^[49]报道了非金属催化剂 F, B, N 三元共掺杂的碳的合成及其在氧还原催化中的研究。研究发现氟掺杂的催化剂有更正的起始和半波电位,同时具有较好的极限电流。B 掺杂之后的催化剂的氧还原活性与未掺杂 B 的催化剂的相比没有明显的提高,然而催化剂经过 B 掺杂后的电子转移数接近 Pt/C,说明 B 的掺杂大大增加了催化剂的 4 电子转移的选择性。

3.2 非贵金属催化剂

当把非贵金属(Fe、Co 等)引入碳基催化剂以后,可以很大程度提高碳基催化剂的氧还原活性。并且,非贵金属催化剂在一定程度上能够解决碳载铂所面临的实际问题,比如资源短缺、成本高、稳定性不好、催化剂中毒等^[50-55]。近年来,金属有机框架材料(MOFs)的研究已达到空前高涨的程度。Fe 基 MOFs 和 Co 基 MOFs 在氧还原反应催化剂的研究中亦发挥了极其重要的作用。金属原子在 MOFs 的框架中以配位形式均匀分布。当以 MOFs 为前驱体时,有望获得高分散的催化剂。这将使更多的活性位点暴露出来,从而获取更高的氧还原催化活性。

3.2.1 Fe 基 MOFs 在 ORR 中的应用

采用 Fe 基 MOFs 作为 Fe 源可以有效提升催化剂中的金属元素的分散性。在获取 Fe-N-C 催化剂时, 尿素及氰胺类化合物可以作为氮源, 葡萄糖等有机分子可以作为碳源。Fe-N、C-N 一般被认为是该类催化剂中 ORR 的活性位点^[56,57]。Wu 的课题组^[58]报道了以 MIL-100 为模板, 获取到氮掺杂的竹节状的碳纳米管。作者认为, 高温裂解时生成 Fe_3C 是催化形成石墨烯/石墨烯管复合结构的关键。该方法获取的催化剂材料中氮主要以两种形式存在, 即石墨氮和吡啶氮。该材料负载了 Pt 之后, Pt 的结合能相对 Pt/C 中的 Pt 的结合能有所偏移; 且 N 相对于没有负载 Pt 的石墨烯管中的 N 也有所偏移, 说明 Pt 与 N 之间有明显的相互作用。这可能是该催化剂 ORR 活性很高的主要原因。Feng 的课题组^[59]研究了 MIL-100 作为铁源, 5-氨基-四唑作为氮源的情况。同等条件下, 二氰二胺、三聚氰胺、尿素均不如 5-氨基-四唑作为氮源所获取的催化剂的活性高。Feng 指出被碳层包裹的 Fe 是稳定存在的, 并且碳作为 ORR 的活性位点。另外 Fe-N 键的存在对于氧还原的活性提高也是很有帮助的。

3.2.2 Co 基 MOFs 在 ORR 中的应用

Co 基 MOFs 在高温煅烧过程中往往伴随着 MOFs 形貌的坍塌。与此同时, Co 原子迁移并聚集形成纳米颗粒^[60]。Guo 的实验组^[61]报道了用 Co-MOFs 作为 Co 源, 通过可控合成一种一核双壳结构的纳米材料 $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}$ -CM。在该结构中, Co 作为核, 虽然不能与 C 直接作用但是它却能够影响周围壳的电子云密度, 进而提高 ORR 活性, 这一点与铁的作用是类似的。而直接用 ZIF-9 煅烧得到的 $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C}$ 效果则会很差。与大尺寸的 MOFs 相比, 纳米尺寸 MOFs 在相同条件下合成的催化剂具有更高的传质性能。在 Co-N-C 催化剂中, Co 被石墨烯包裹或缠绕, 且 Co-N 配位键可存在于该结构中^[62-64]。

3.2.3 双金属 MOFs 在 ORR 中的应用

在非贵金属中, Fe 基催化剂的活性一般比 Co 基催化剂高; 而 Co 基催化剂的稳定性比 Fe 基催化剂好。因此, 为了发挥两者的优势, 有课题组选用 Fe, Co 双掺杂的前驱体作为金属源。例如, Wang 等^[65]采用 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 负载多巴胺后, 获得一种立方结构的 $\text{Fe}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2@\text{PDANCs}$ 。该双金属立方体作为前驱体直接热解得到 Fe, Co 共掺杂的催化剂。另外, Zn 在高温时容易升华, 将 Zn 引入 MOFs 的结构中可以有效地达到分散金属的目的。Jiang 的课题组^[66]报道了一锅法合成 Zn, Co 双金属 MOFs (BM-ZIF-20)。这种方法获得的催化剂表现出多样化的孔结构、高的比表面积、高的石墨化程度以及均匀的杂原子分布。

3.2.4 多孔碳/碳纳米管的复合材料在 ORR 中的应用

一般来讲, 人们认为多孔碳/碳纳米管的复合材料会比纯的多孔碳或者纯的碳纳米管的活性都要高, 这可能是由于多孔碳和碳纳米管之间的协同作用造成的^[67]。因此有文献报道使用多孔材料作为模板在催化剂的合成过程中制造多级孔结构^[68]。亦或是在催化剂合成过程中加入碳纳米管或者石墨烯来增加催化剂的导电性。殊途同归, 不同的方法都是为了能够获取到一个同时具有多孔碳和碳纳米管结构的复合材料, 如图 5 所示。

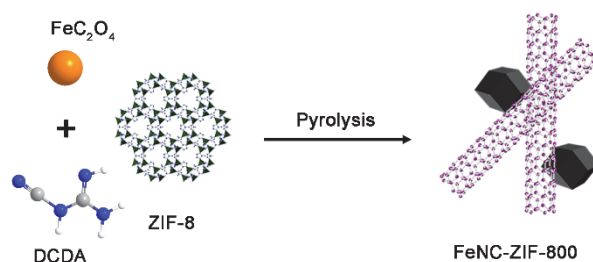


图 5 多孔碳和碳纳米管的复合材料

4 结语

新型能源转换装置无疑是未来获取绿色无污染能源的首选途径。通过电化学的方法将存储在化学物质中的化学能转化成电能是一种行之有效且环境友好的方案。这就迫使人们去开发一种既能够保持铂碳的高效率催化活性, 同时又能够抵抗其他有机小分子中毒的催化材料。非金属和非贵金属催化剂的自然资源丰富, 研究成本低, 这首先保证了该材料合成及实际生产的第一步。其对电解液也没有很高要求, 同时具有比铂碳更高的稳定性。因此, 近年来受到了广泛关注。

参 考 文 献

- [1] Wang, Q.; Hisatomi, T.; Jia, Q.; Tokudome, H.; Zhong, M.; Wang, C.; Pan, Z.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Li, Y.; Sharp, I. D.; Kudo, A.; Yamada, T.; Domen, K. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 611.
- [2] Ding, Y.; Yu, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4614.
- [3] Zhao, P.; Xu, W.; Hua, X.; Luo, W.; Chen, S.; Cheng, G. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11006.
- [4] 郭亚肖, 商昌帅, 李敬, 汪尔康. 中国科学: 化学, **2018**, *48*, 926.
- [5] Zhou, M.; Wang, H. L.; Guo, S. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1273.
- [6] Dong, Q.; Zhuang, X.; Li, Z.; Li, B.; Fang, B.; Yang, C.; Xie, H.; Zhang, F.; Feng, X. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7767.
- [7] Barman, B. K.; Nanda, K. K. *Green Chem.* **2016**, *18*, 427.
- [8] Sahraie, N. R.; Kramm, U. I.; Steinberg, J.; Zhang, Y.; Thomas, A.; Reier, T.; Paraknowitsch, J. P.; Strasser, P. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8618.
- [9] Zhao, S.; Yin, H.; Du, L.; He, L.; Zhao, K.; Chang, L.; Yin, G.; Zhao, H.; Liu, S.; Tang, Z. *ACS Nano* **2014**, *8*, 12660.
- [10] Sasaki, K.; Naohara, H.; Cai, Y.; Choi, Y. M.; Liu, P.; Vukmirovic, M. B.; Wang, J. X.; Adzic, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8602.
- [11] Kannan, A.; Kabza, A.; Scholta, J. *J. Power Sources* **2015**, *277*, 312.
- [12] Guo, Z.; Jiang, C.; Teng, C.; Ren, G.; Zhu, Y.; Jiang, L. *Acs Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 21454.
- [13] Sun, T.; Wu, Q.; Che, R.; Bu, Y.; Jiang, Y.; Li, Y.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1857.
- [14] Jiang, S.; Zhu, C.; Dong, S. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3593.
- [15] Zhang, J.; Wu, S.; Chen, X.; Pan, M.; Mu, S. *J. Power Sources* **2014**, *271*, 522.
- [16] Peng, H.; Mo, Z.; Liao, S.; Liang, H.; Yang, L.; Luo, F.; Song, H.; Zhong, Y.; Zhang, B. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1765.
- [17] Strickland, K.; Miner, E.; Jia, Q.; Tylus, U.; Ramaswamy, N.; Liang, W.; Sougrati, M. T.; Jaouen, F.; Mukerjee, S. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7343.
- [18] 朱军杰, 段纯, 梁彦瑜. 化学研究, **2018**, *29*, 221.
- [19] 邓昕, 陈亨权, 胡野, 和庆钢. 电化学, **2018**, *24*, 235.
- [20] Li, J. S.; Li, S. L.; Tang, Y. J.; Han, M.; Dai, Z. H.; Bao, J. C.; Lan, Y. Q. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 2710.
- [21] Jiang, W. J.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Hu, J. S.; Wan, L. J.; Jiang, W. J.; Li, L.; Zhang, Y.; Wei, Z.; Gu, L.; Zhang, L. J.; Wang, J. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3570.
- [22] Hu, Y.; Jensen, J. O.; Zhang, W.; Martin, S.; Chenitz, R.; Pan, C.; Xing, W.; Bjerrum, N. J.; Li, Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1752.
- [23] Yang, W.; Liu, X.; Yue, X.; Jia, J.; Guo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1436.
- [24] Zhu, J.; Xiao, M.; Liu, C.; Ge, J.; St-Pierre, J.; Xing, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 21451.
- [25] Ramaswamy, N.; Tylus, U.; Jia, Q.; Mukerjee, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15443.
- [26] Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7559.
- [27] Jia, Q.; Ramaswamy, N.; Hafiz, H.; Tylus, U.; Strickland, K.; Wu, G.; Barbiellini, B.; Bansil, A.; Holby, E. F.; Zelenay, P.; Mukerjee, S. *ACS Nano* **2015**, *9*, 12496.
- [28] Singh, D.; Mamtani, K.; Bruening, C. R.; Miller, J. T.; Ozkan, U. S. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3454.
- [29] Su, X.; Liu, J.; Yao, Y.; You, Y.; Zhang, X.; Zhao, C.; Wan, H.; Zhou, Y.; Zou, Z. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 16707.
- [30] Zhu, Y.; Zhang, B.; Wang, D. W.; Su, D. S. *ChemSusChem* **2015**, *8*, 4016.

- [31] Wang, Q.; Zhou, Z. Y.; Lai, Y. J.; You, Y.; Liu, J. G.; Wu, X. L.; Terefe, E.; Chen, C.; Song, L.; Rauf, M.; Tian, N.; Sun, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10882.
- [32] Singh, D.; Tian, J.; Mamtani, K.; King, J.; Miller, J. T.; Ozkan, U. S. *J. Catal.* **2014**, *317*, 30.
- [33] Zhang, J.; He, D.; Su, H.; Chen, X.; Pan, M.; Mu, S. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1242.
- [34] Kattel, S.; Wang, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 452.
- [35] Xing, T.; Zheng, Y.; Li, L. H.; Cowie, B. C. C.; Gunzelmann, D.; Qiao, S. Z.; Huang, S.; Chen, Y. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6856.
- [36] Liang, J.; Du, X.; Gibson, C.; Du, X. W.; Qiao, S. Z. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6226.
- [37] Zheng, Y.; Jiao, Y.; Ge, L.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3110.
- [38] Du, X.; Shi, B.; Tang, Y.; Dai, S.; Qiao, S. Z. *Biomaterials* **2014**, *35*, 5580.
- [39] Guo, D.; Shibuya, R.; Akiba, C.; Saji, S.; Kondo, T.; Nakamura, J. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2016**, *351*, 361.
- [40] Maldonado, S.; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4707.
- [41] Matter, P. H.; Zhang, L.; Ozkan, U. S. *J. Catal.* **2006**, *239*, 83.
- [42] Liang, H. W.; Wu, Z. Y.; Chen, L. F.; Li, C.; Yu, S. H. *Nano Energy* **2015**, *11*, 366.
- [43] Wang, J.; Ma, R.; Zhou, Z.; Liu, G.; Liu, Q. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9304/1.
- [44] Li, J.; Chen, Y.; Tang, Y.; Li, S.; Dong, H.; Li, K.; Han, M.; Lan, Y. Q.; Bao, J.; Dai, Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6316.
- [45] Jin, J.; Pan, F.; Jiang, L.; Fu, X.; Liang, A.; Wei, Z.; Zhang, J.; Sun, G. *ACS Nano* **2014**, *8*, 3313.
- [46] Gong, Y.; Fei, H.; Zou, X.; Zhou, W.; Yang, S.; Ye, G.; Liu, Z.; Peng, Z.; Lou, J.; Vajtai, R.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M.; Ajayan, P. M. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1181.
- [47] Liu, Q.; Zhou, Y.; Chen, S.; Wang, Z.; Hou, H.; Zhao, F. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 1189.
- [48] Li, R.; Wei, Z.; Gou, X. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4133.
- [49] Hao, L.; Zhang, S.; Liu, R.; Ning, J.; Zhang, G.; Zhi, L. *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 3190.
- [50] Shi, H.; Shen, Y.; He, F.; Li, Y.; Liu, A.; Liu, S.; Zhang, Y. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15704.
- [51] Zhang, G.; Lu, W.; Cao, F.; Xiao, Z.; Zheng, X. *J. Power Sources* **2016**, *302*, 114.
- [52] Qu, K.; Zheng, Y.; Dai, S.; Qiao, S. Z. *Nano Energy* **2016**, *19*, 373.
- [53] Vij, V.; Tiwari, J. N.; Lee, W. G.; Yoon, T.; Kim, K. S. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 20132.
- [54] Tian, G. L.; Zhao, M. Q.; Yu, D.; Kong, X. Y.; Huang, J. Q.; Zhang, Q.; Wei, F. *Small* **2014**, *10*, 2251.
- [55] Gu, W.; Hu, L.; Hong, W.; Jia, X.; Li, J.; Wang, E. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4167.
- [56] Jahan, M.; Bao, Q.; Loh, K. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6707.
- [57] Huang, H.; Feng, X.; Du, C.; Wu, S.; Song, W. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4976.
- [58] Li, Q.; Pan, H.; Higgins, D.; Cao, R.; Zhang, G.; Lv, H.; Wu, K.; Cho, J.; Wu, G. *Small* **2015**, *11*, 1443.
- [59] Mao, C.; Kong, A.; Wang, Y.; Bu, X.; Feng, P. *Nanoscale* **2015**, *7*, 10817.
- [60] Wang, X.; Zhou, J.; Fu, H.; Li, W.; Fan, X.; Xin, G.; Zheng, J.; Li, X. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 14064.
- [61] Xia, W.; Zou, R.; An, L.; Xia, D.; Guo, S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 568.
- [62] Lv, L. B.; Ye, T. N.; Gong, L. H.; Wang, K. X.; Su, J.; Li, X. H.; Chen, J. S. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 544.
- [63] Zhou, W.; Zhou, J.; Zhou, Y.; Lu, J.; Zhou, K.; Yang, L.; Tang, Z.; Li, L.; Chen, S. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2026.
- [64] Ci, S.; Wen, Z.; Mao, S.; Hou, Y.; Cui, S.; He, Z.; Chen, J. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 9354.
- [65] Xi, J.; Xia, Y.; Xu, Y.; Xiao, J.; Wang, S. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2015**, *51*, 10479.
- [66] Chen, Y. Z.; Wang, C.; Wu, Z. Y.; Xiong, Y.; Xu, Q.; Yu, S. H.; Jiang, H. L. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2015**, *27*, 5010.
- [67] Zhao, P.; Nie, H.; Yu, J.; Wang, J.; Cheng, G. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5*, 2546.
- [68] Liang, J.; Zhou, R. F.; Chen, X. M.; Tang, Y. H.; Qiao, S. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 6074.