

碳布负载PtBi自支撑电极的制备及其电氧化性能研究 ——推荐一个综合化学实验

宁小媚, 占亮*, 周小松, 罗金, 周训富, 罗翠芬

岭南师范学院化学化工学院, 清洁能源材料化学广东普通高校重点实验室, 广东 湛江 524048

摘要: 本实验通过碳布负载PtBi自支撑电极的制备、表征及电氧化应用, 促进“科教融合”, 实现创新型人才培养。通过该实验, 学生既能更好地理解物理化学中电化学装置和能量转化的内容以及催化剂性能评价指标, 激发学生的科研兴趣, 又能掌握纳米材料的制备、表征、电化学测试等基本实验技能, 培养学生的科学素养, 提高学生利用电化学及动力学内容分析性能数据、理解电氧化反应过程及电极过程的能力。

关键词: 碳布; PtBi催化剂; 电氧化; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Preparation and Electro-Oxidation Performance of PtBi Supported on Carbon Cloth: A Recommended Comprehensive Chemical Experiment

Xiaomei Ning, Liang Zhan*, Xiaosong Zhou, Jin Luo, Xunfu Zhou, Cuifen Luo

Key Laboratory of Clean Energy Materials Chemistry of Guangdong Higher Education Institutes, School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang 524048, Guangdong Province, China.

Abstract: In this experiment, we prepared, characterized, and utilized PtBi supported on carbon cloth as a self-supporting electrode for electro-oxidation applications. The aim was to promote the integration of science and education and foster the development of innovative talents. Through this experiment, students can gain a better understanding of electrochemical devices and energy conversion in Physical Chemistry, as well as catalyst performance evaluation criteria. It also aims to stimulate students' interest in scientific research and equip them with essential laboratory skills such as the preparation, characterization, and electrochemical testing of nanomaterials. This experiment aims to enhance students' scientific literacy and improve their ability to analyze performance data, comprehend electro-oxidation reaction processes, and understand electrode processes using electrochemical and kinetic concepts.

Key Words: Carbon cloth; PtBi catalyst; Electro-oxidation; Comprehensive chemical experiment

为适应新形势下国家战略发展, 以专业培养目标和社会需求为导向, 岭南师范学院在四大化学基础实验课程之上, 针对高年级化学及应用化学专业的本科生进一步开设了综合化学实验课程, 以提高学生综合素养, 培养“新工科”背景下的创新型人才^[1]。将教学与科研相结合, 已成为教学改革

收稿: 2024-01-30; 录用: 2024-04-03; 网络发表: 2024-04-18

*通讯作者, Email: zliang0924@163.com

基金资助: 岭南师范学院2022年校级教育教学改革项目(岭师教务(2022)154号); 岭南师范学院2023年校级教育教学改革项目(岭师教务(2023)85号); 广东省基础与应用基础研究基金项目(2022A1515011970); 岭南师范学院“燕岭优青”项目(YL20200204, YL20200211)

与创新型人才培养的有效方式。本实验将前沿科研成果“碳布担载PtBi自支撑电极的制备及其电氧化性能综合设计实验”引入到综合化学实验课程教学。从实验前期的文献调研与实验设计，实验实施过程中的材料制备、表征与性能测试，实验后期的数据处理与分析等方面多维度强化学生的科学素养。本实验涉及到的催化剂及其催化过程属于物理化学动力学部分的内容，电沉积制备催化剂及其电催化应用属于物理化学电化学部分的内容，通过实验实践，学生可以更好地理解并深化电能与化学能的相互转换，反应过程中的电极极化与超电势，电极过程等，以及合理进行催化剂的性能评价，提高学生利用电化学及动力学内容分析电化学性能数据及理解反应过程的能力。通过贵金属催化剂的制备和电氧化应用，可以更好地引导学生思考实际应用中贵金属的利用率、催化性能评价及抗中毒问题；通过催化剂结构与性能分析，引导学生思考如何改善催化剂结构以优化催化性能。本实验操作简单、内容新颖，不仅能强化学生的基本实验操作技能，还能培养学生的创新精神和科学素养，建立理论学习与科研实践的有效结合，实现创新型人才的培养。

1 实验目的

- ① 理解三电极的结构与作用，并理解电极过程。
- ② 能用电化学沉积法制备催化剂，并采用常规科研仪器进行性质研究。
- ③ 能利用电化学工作站进行循环伏安测试。
- ④ 能合理评价Pt电催化剂性能。
- ⑤ 了解原子吸收光谱(AAS)、扫描电镜(SEM)、X射线衍射光谱(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)等表征方法，并能对催化剂进行成分、形貌、结构分析。
- ⑥ 培养学生自主学习及实验创新，树立可持续及绿色发展理念。

2 实验原理

随着环境污染和能源问题的加剧，能源转化与存储受到了越来越广泛的关注与研究^[2,3]。其中，直接液态燃料电池(图1)同氢燃料电池相比，液体燃料(如：甘油、甲酸)方便存储和运输，具有较高的重量和体积能量密度；且燃料甘油是生物柴油生产过程中的主要副产物，具有来源广、价格低廉、低毒不易挥发等优点^[4,5]。直接液态燃料电池的阳极电氧化的性能将直接影响能源转化体系的效率及经济效应。在电催化反应中，往往将催化剂通过聚合物粘黏剂涂覆至一定的集流体上，如玻碳工作电极^[6]。然而，直接在三维导电材料(如碳布)上生长电化学活性物质可避免测试过程中使用粘黏剂，从而简化了工作电极的制备工艺，降低成本的同时，也可以减小催化剂和集流体的接触电阻。碳布由碳纤维交织而成，其导电性、机械强度及柔韧性都较为优良，比表面积大，是优异的柔性电极材料基底^[7,8]。

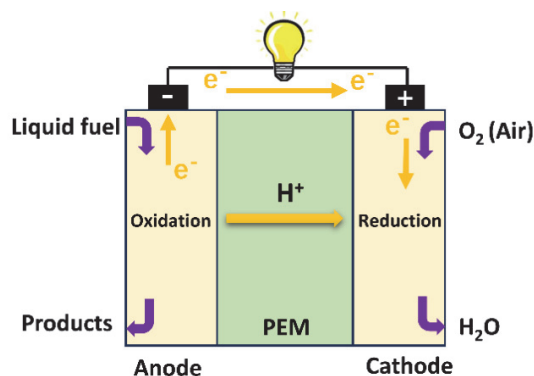


图1 直接液态燃料电池示意图

在贵金属催化剂中加入其他金属Bi,能有效改善贵金属催化剂的催化性能及缓解贵金属的中毒失活问题^[9,10]。在Pt基催化剂中,通过吸附-脱氢步骤,Pt可以引发反应底物电氧化;助剂Bi可提供含氧物质,促进有毒中间体的进一步氧化与解吸,从而释放Pt活性位点进一步催化氧化反应底物。

3 实验试剂与耗材

氯铂酸、硝酸铋、葡萄糖(以上均为分析纯,购自阿拉丁),盐酸、氢氧化钾、甘油、甲酸、浓硫酸、乙二醇(以上均为分析纯,购自国药),碳布,碳棒、Ag/AgCl参比电极、反应釜、烧杯、移液枪。

4 实验仪器

分析天平、磁力搅拌器、超声仪、真空干燥箱、电热恒温鼓风干燥箱、电化学工作站(CHI 760E,上海辰华)、扫描电子显微镜(SEM, JEOL-7610F,日本电子)、原子吸收光谱仪(AAS, Z-5000型,日立公司)、X射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB 250Xi,美国赛默飞)、X射线衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE,德国布鲁克)。

5 实验教学的组织与实施

为提高教学效果,学院同时开设若干个综合化学实验供学生自由选择,学生基于自己的兴趣选择特定的实验,组成20人左右的小班教学,本实验实施过程中以小组(2-3人)形式开展,共计16课时,具体实验教学安排如表1所示。

表1 实验教学安排

环节	教学内容	教学课时
1	讲解燃料电池及其催化剂的研究现状,介绍学校图书馆数字资源库的使用方法,引导学生自主开展Bi修饰的Pt催化剂作用于甘油、甲酸的电氧化研究文献调研	2
2	围绕甘油及甲酸电氧化反应、催化剂制备方法、性能测试与性能评价指标、催化剂结构与性能关系等进行小组报告形式交流讨论,加深对反应背景及后续开展实验的理解与认识	2
3	介绍反应釜的使用,强调安全事项;学生了解碳布预处理,完成水热法负载Bi反应8 h前的操作过程	2
4	讲解电化学工作站的使用方法,介绍电化学测试三电极体系;学生完成电化学沉积Pt	2
5	讲解AAS、SEM、XRD、XPS测试的相关原理、分析内容,及与材料性能的关联性;带领学生观摩材料相关表征的制样及仪器具体操作	4
6	讲解电化学测试循环伏安法;学生完成循环伏安电氧化性能测试	2
7	讲解性能评价指标(如质量比活性),明确数据处理、图文及实验报告撰写要求;学生独立完成实验报告的撰写	2

6 实验步骤

6.1 水热法制备Bi/CC(G)

将0.8 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到15 mL乙二醇中,超声溶解10 min,再向溶液中继续加入6 mmol葡萄糖、15 mL乙二醇,并继续超声至溶液混合均匀。然后,将混合溶液磁力搅拌30 min后加入预先处理好的碳布(CC),超声15 min后转移至反应釜,将烘箱设置好时间、温度后,将装好的反应釜放置于180 °C烘箱中8 h。冷却至室温后,取出反应后的碳布,并用乙醇冲洗后放入60 °C真空干燥箱中干燥,干燥好的样品标记为Bi/CC(G)。

6.2 电沉积法沉积Pt

采用三电极体系沉积Pt,以制得的Bi/CC(G)作为工作电极,石墨棒、KCl饱和的Ag/AgCl电极分别作为对电极和参比电极。以0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄中一定浓度的H₂PtCl₆作为沉积液,将Bi/CC(G)电极

分别在 -0.15 、 -0.1 、 0 V恒定电位下电沉积180 s后用乙醇、水冲洗。将电沉积好的样品标记为Pt-Bi/CC(GX) ($X = -0.15, -0.1, 0$), X表示Pt的沉积电位。

6.3 材料表征

采用原子吸收光谱对材料样品进行金属的含量分析,用扫描电子显微镜对样品进行形貌分析,用X射线光电子能谱对Pt、Bi进行物种及电子结构分析,用X射线衍射仪对样品进行晶体结构分析。

6.4 电催化性能测试

实验在室温下进行电化学测试。将CHI 760D电化学工作站与三电极体系相连接,后在不同的电解质溶液中分别进行性能测试。采用铂电极夹持的CC样品作为工作电极,石墨棒作为辅助电极,KCl饱和Ag/AgCl电极作为参比电极。甘油($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和甲酸($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)电氧化反应分别在KOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 H_2SO_4 ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中进行。甘油电氧化的循环伏安测试扫描范围为 $-1 - 0.45 \text{ V}$,扫描速率为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。甲酸电氧化的循环伏安测试扫描范围为 $-0.15 - 1.1 \text{ V}$,扫描速率为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

7 结果与讨论

7.1 形貌分析

图2为Bi/CC(G)及Pt-Bi/CC(GX) ($X = -0.15, -0.1, 0$)的SEM图,显示了Bi/CC(G)在不同电位沉积Pt后形貌的变化。由图2(a)可知,利用水热法制备的Bi/CC(G),其碳纤维上负载了一定Bi晶体颗粒。由图2(b)、2(c)所示, 0 V 电位下沉积Pt的Pt-Bi/CC(G0)催化剂负载的金属呈针尖样,而Pt-Bi/CC(G-0.1)催化剂的金属针尖进一步堆叠呈花簇状。当沉积电位进一步负至 -0.15 V 时,图2(d)中Pt-Bi/CC(G-0.15)的负载金属呈颗粒状,部分颗粒聚集呈花状。从催化剂的SEM可以看出,Bi/CC(G)在不同电位沉积Pt后,形貌发生了明显变化。

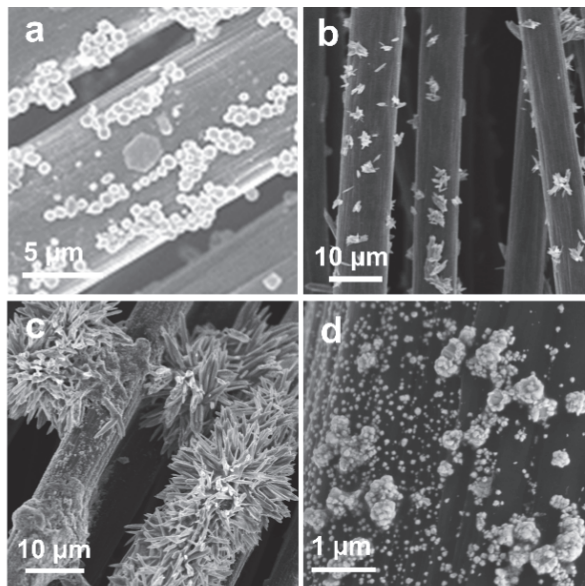


图2 样品的SEM图

(a) Bi/CC(G); (b) PtBi/CC(G0); (c) PtBi/CC(G-0.1); (d) PtBi/CC(G-0.15)

7.2 物相分析

CC基电极的XRD图谱如图3所示。所有样品在 $2\theta = 26^\circ$ 左右均有明显的C峰。Bi/CC(G)中Bi的衍射峰属于单质Bi, Bi/CC(G)在沉积Pt后在 $2\theta = 39.7^\circ$ 处有单质Pt(111)的衍射峰。此外, Pt-Bi/CC(GX) ($X = -0.15, -0.1, 0$)催化剂中存在 PtBi_2 和 Bi_2O_3 衍射峰,其中, PtBi_2 以 $2\theta = 32.7^\circ$ 的(211)为主。

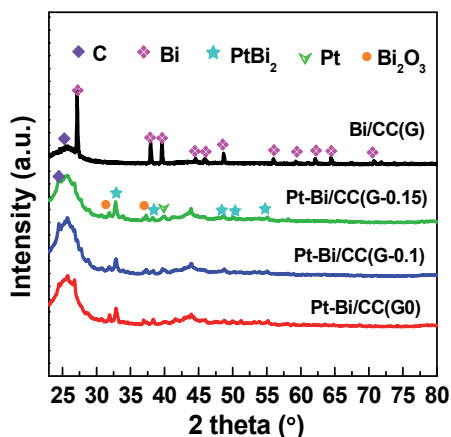


图3 CC基样品的XRD图谱

7.3 组分分析

利用XPS测量和分析催化剂Pt、Bi的组分、电子结构及其相互作用。如图4(a)所示，Pt有三种化学状态，根据结合能位置由低到高分别为Pt(0)，Pt²⁺和Pt⁴⁺。如图4(b)所示，Bi4f分解成三个组分，根据结合能由低到高分别归属为Bi(0)、Bi₂O₃和BiO(OH)。Bi₂O₃是Bi/CC(G)的主要物种，而并非XRD检测结果中的Bi单质，这主要是因为表面Bi部分发生了氧化。同Bi/CC(G)相比，PtBi/CC(G-0.1)的Bi(0)比例明显增加，说明Bi/CC(G)电化学沉积Pt后，其Bi物种的分布和结构也发生了相应的变化，基于前面XRD结果，生成了一部分PtBi₂。此外，PtBi/CC(G-0.1)的Bi(0)结合能位置相比于Bi/CC(G)的Bi(0)，往高结合能位置偏移，说明Pt与Bi之间存在电子相互作用，且在相互作用中，Bi的电子转移给Pt。

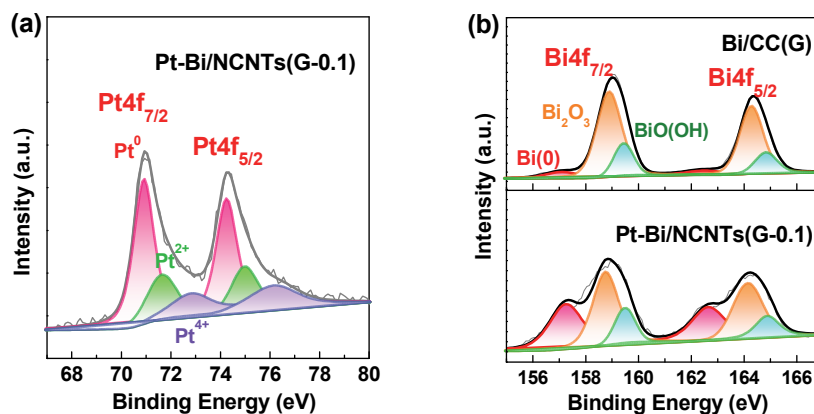


图4 催化剂的XPS谱图

(a) Pt4f; (b) Bi4f

7.4 电化学性能测试

如图5所示，通过循环伏安法测定了CC基催化剂的甘油电氧化催化性能，采用质量比活性(j_m)来评价Pt基催化剂的催化活性。质量比活性(j_m)为：

$$j_m = \frac{j}{m \times w_{Pt}}$$

式中， j 为循环伏安测试直接得到的电流密度(单位：A)， m 为自支撑电极碳布的质量(单位：mg)， w_{Pt} 是碳布上沉积Pt的实际质量分数。甘油电氧化循环伏安曲线中的正向扫描峰是甘油的电氧化，负向扫描峰是甘油或其中间产物的电氧化，本实验选用正向扫描峰质量比活性来评价催化剂活性。峰质

量比活性为电氧化峰质量比活性最高点减去电氧化峰起点的的质量比活性得到的相对数值。循环伏安测试的正向扫描中，当施加电位高于起始电位时，电极发生电氧化反应，产生法拉第电流，且电流在一定电位范围内随着电位的增加而增加，随着反应的进行，反应物的消耗，以及高电位下Pt的氧化，在电流达到最高值时会降低，出现氧化峰。由图5分析可得，Pt-Bi/CC(G-0.1)的起始电位为-0.774 V，低于Pt-Bi/CC(G-0.15)的-0.765 V及Pt-Bi/CC(G0)的-0.733 V，说明甘油电氧化反应在Pt-Bi/CC(G-0.1)上更容易发生。在Pt基催化剂中，通过吸附-脱氢步骤，Pt可以引发甘油电氧化。Pt与Bi的电子相互作用，以及Pt与Bi之间几何结构效应会影响甘油的吸附构型及强度，从而影响其极化过程。催化剂形貌会影响其电化学活性面积，Pt-Bi/CC(G-0.1)催化剂的花簇状形貌有利于荷质传递，从而有更低的起始电位。由图5插图可知，Bi对于甘油电氧化催化活性较差，Pt为甘油电氧化的催化活性中心。经数据处理分析，Pt-Bi/CC(G-0.1)、Pt-Bi/CC(G-0.15)和Pt-Bi/CC(G0)的峰质量比活性分别为7.21、5.84、及2.86 $\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ 。因此，Pt-Bi/CC(G-0.1)正向扫描的峰质量比活性分别是Pt-Bi/CC(G-0.15)和Pt-Bi/CC(G0)的1.2倍和2.5倍。

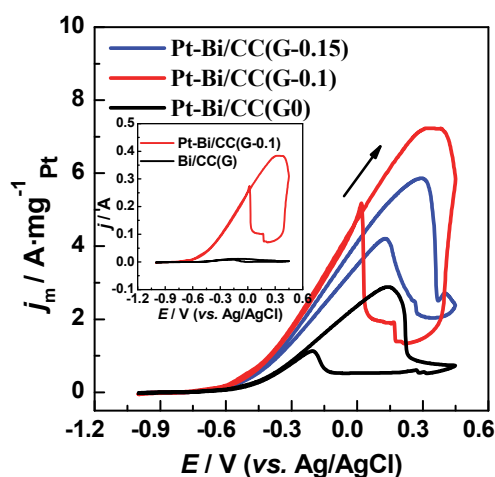


图5 CC基催化剂的甘油电氧化循环伏安图

电子版为彩图，后同

图6为Bi/CC(G)在不同沉积电位下沉积Pt制备的PtBi催化剂电氧化甲酸的循环伏安测试图，同样采用Pt的质量比活性评价催化剂的催化活性。正向及负向扫描峰质量比活性分别为正扫及负扫的电氧化峰质量比活性最高点减去相应电氧化峰起点的的质量比活性得到的相对数值。由图6可以看出，Bi对于甲酸电氧化性能非常差，Pt为催化活性中心，但Bi可以影响Pt催化甲酸电氧化的途径。甲酸电氧化在Pt催化剂上的反应路径有直接脱氢过程($\text{HCOOH} \rightarrow \text{活性中间体} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)和间接脱水过程($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$)^[11]，脱水过程中产生的CO会被吸附在Pt表面，会极大地抑制直接脱氢过程的活性^[12,13]。经数据处理分析，Pt-Bi/CC(G-0.15)和Pt-Bi/CC(G-0.1)的正向扫描峰质量比活性分别为0.30、0.63 $\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ ，而其负向扫描峰质量比活性分别为0.67、1.24 $\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$ 。与正向扫描峰质量比活性相比，增大的负向扫描峰质量比活性与甲酸电氧化脱水过程产生的CO吸附在Pt表面抑制直接脱氢过程有关。甲酸电氧化直接脱氢过程不需要相邻Pt位点，而脱水过程需要相邻Pt位点，Bi对Pt的修饰，Pt一定几何位点的覆盖会抑制脱水过程，提升Pt基催化剂直接脱氢电氧化活性。此外，Pt与Bi之间的电子相互作用、结构效应也会影响甲酸及其中间产物的吸附构型及强度。因此，Pt与Bi之间的电子、几何相互作用、催化剂形貌都会影响催化剂的活性以及反应路径。经数据处理分析，在-0.1 V电位下沉积Pt制备的Pt-Bi/CC(G-0.1)催化剂峰质量比活性最高，其正扫峰质量比活性(0.63 $\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)分别是Pt-Bi/CC(G-0.15) (0.30 $\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)和Pt-Bi/CC(G0) (0.22 $\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}_{\text{Pt}}$)的2.1倍和2.9倍，其负

扫峰质量比活性($1.24 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$)分别是Pt-Bi/CC(G-0.15) ($0.67 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$)和Pt-Bi/CC(G0) ($0.10 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Pt}$)的1.9倍和12.4倍。

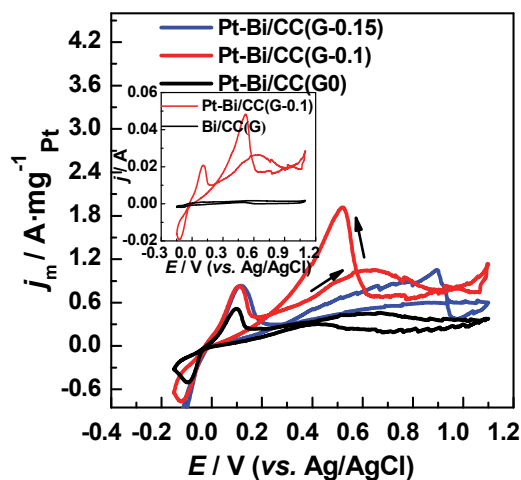


图6 CC基催化剂的甲酸电氧化循环伏安图

通过甘油、甲酸的电氧化性能分析可知,碳布可作为优良的自支撑载体,极大地简化工作电极的制备过程。在Bi/CC(G)基础上,通过不同电位沉积Pt,可极大地改变PtBi催化剂的形貌,影响荷质传递。Bi覆盖部分Pt位点,可以抑制甲酸电氧化的间接脱水过程,且Pt与Bi形成的集合体几何结构会影响反应底物及中间产物的吸脱附。此外,Pt和Bi之间的相互作用会影响活性组分Pt的电子结构,Bi将电子转移给Pt,Pt带负电荷,正电荷则集中在与Pt邻近的Bi,电子结构的差异同样会影响反应底物及中间产物的吸脱附,进而影响其电氧化活性和选择性。因此,通过调控催化剂形貌、Pt与Bi间的相互作用,可以调控Pt基催化剂的几何及电子结构,进而优化催化性能。

8 教学讨论及教学效果

本综合实验的材料制备与表征、性能测试与分析过程涵盖了无机化学、分析化学以及物理化学多学科内容,在传统基础实验提高学生基本技能的基础上,更加突出学生的自主性,教师在整个实验过程中适时引导,有意识地通过如下方面的训练提升学生的综合素养:

- ① 实验实施前,引导学生通过学校图书馆数字资源调研文献,资料搜集与整理,小组交流与讨论,了解Bi修饰的Pt催化剂在液态燃料电池阳极电氧化中的应用,培养学生的自主学习性。
- ② 实验实施过程中,进一步规范超声仪、水热釜、真空干燥箱、移液枪等常规科研仪器的使用,督促学生做好详细的实验记录,养成良好的实验习惯。
- ③ 在催化剂结构表征过程中指导学生了解AAS、SEM、XRD、XPS等大型科研仪器的原理、操作、注意事项及数据分析过程,激发学生的兴趣,并为学生日后开展科学研究工作奠定良好基础。
- ④ CC基催化剂作为柔性电极应用到液态燃料电池的阳极电氧化反应可以帮助学生更好地理解分析化学中电分析测试技术循环伏安法的原理与实验操作,理解电极反应过程,同时更好地理解和深化物理化学中电化学装置和能量转化,反应过程中的电极极化与超电势,使学生更明确各学科间的内在联系,完善知识体系。
- ⑤ 通过催化剂表征分析及性能分析,让学生更好地理解催化剂形貌、组成、结构对电氧化性能的影响,鼓励学生积极探索与思考。
- ⑥ 在数据整理及解析过程中,提高学生数据处理与分析,以及使用Origin软件作图的能力。
- ⑦ 在实验报告撰写过程中,鼓励学生用电化学中的电极极化及动力学知识解释循环伏安曲线的

变化, 并分析反应底物的电氧化反应过程及电极过程, 培养学生的创新思维。

⑧ 本实验是以小组为单位, 在整个实验教学过程中鼓励小组间及小组内相互交流与讨论, 促进团队间的合作及团队内的协作, 突出个体差异性的同时, 注重团队的重要性。

本实验已在我校化学及应用化学专业高年级学生的综合化学实验课程中开展并广受好评。通过与其他教师及学生交流, 批阅学生的实验报告, 发现学生的综合科研素养得到了良好提升, 很多学生表示对科研过程有了一个基本的了解, 希望未来有机会从事新能源的研究工作。因此, 本实验的开展不仅可以加强学生的基本实验技能, 更可以激发学生的科研兴趣, 提升综合素养。

9 结语

本综合实验采用水热法制备了Bi/CC(G), 在此基础上, 采用简单的电化学沉积法在不同电位下沉积Pt, 制备了Pt-Bi/CC(GX) (X = -0.15, -0.1, 0)催化剂, 结合AAS、SEM、XRD、XPS等技术对催化剂进行表征, 并采用循环伏安测试法探究其作为柔性电极直接应用到液态燃料电池的阳极电氧化反应中的催化性能。本实验操作难易适中, 通过文献调研、材料制备与表征、电化学性能测试、数据处理和分析等, 可以让学生全方位了解科学研究基本过程, 在研究过程中加深对催化及电化学理论知识的理解, 激发学生的创造力和科学探索的兴趣, 从而实现“科教融合”和创新型人才的培养。

参 考 文 献

- [1] 范旭良, 许丽梅, 马琳. 大学化学, **2021**, 36 (12), 2102027.
- [2] 黄红菱, 于畅, 邱介山. 化工进展, **2021**, 40 (9), 4696.
- [3] Zhang, Q.; Suresh, L.; Liang, Q.; Zhang, Y.; Yang, L.; Paul, N.; Tan, S. C. *Adv. Sustainable Syst.* **2021**, 5 (3), 2000152.
- [4] Ning, X.; Zhou, X.; Luo, J.; Ma, L.; Xu, X.; Zhan, L. *Electrochim. Acta* **2019**, 319, 129.
- [5] 周华, 栗振华, 孔祥贵, 段昊泓. 高等学校化学学报, **2020**, 41 (7), 1449.
- [6] Zhou, Y.; Shen, Y.; Xi, J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, 245, 604.
- [7] Wang, Y.; He, Y.; Zhou, M. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 479, 1270.
- [8] Ghiabi, C.; Ghaffarnejad, A.; Kazemi, H.; Salahandish, R. *Renew. Energy* **2018**, 126, 1085.
- [9] Costa Santos, J. B.; Vieira, C.; Crisafulli, R.; Linares, J. J. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, 45 (47), 25658.
- [10] Wang, Z.; Zhou, S.; Liao, W.; Wang, Q. *Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, 47 (36), 16056.
- [11] Zhan, C.; Bu, L.; Sun, H.; Huang, X.; Zhu, Z.; Yang, T.; Ma, H.; Li, L.; Wang, Y.; Geng, H.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62 (3), e202213783.
- [12] 徐杰, 江道传, 梅东, 何政达, 陈艳霞. 电化学, **2014**, 20 (4), 333.
- [13] Ning, X.; Zhan, L.; Zhou, X.; Luo, J.; Wang, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2024**, 655, 920.