

双金属氮化物 NiMoN 析氢催化剂制备及其电解海水析氢性能的研究

蒋博龙^{*,a,b} 崔艳艳^{a,b} 史顺杰^{a,b} 姜楠^a 谭伟强^b

(^a 青岛理工大学 滨海人居环境学术创新中心 青岛 266000)

(^b 青岛理工大学 环境与市政工程学院 青岛 266000)

摘要 电解水制氢是最具潜力的绿氢制备技术,而高效析氢反应(HER)催化剂的开发对其大规模推广意义重大.选用氯化镍和钼酸铵为镍源和钼源,通过原位生长法获得 NiMo 双金属催化剂前驱体,再以二腈二胺为氮源,高温氮化-程序升温法制备了一系列 NiMo_xN@NC 催化剂(x 代表钼酸铵和氯化镍的物质的量比),并对催化剂进行了结构、形貌以及金属价态表征.分别在 1 mol/L KOH 碱液以及模拟海水中分析了析氢(HER)性能.结果表明,碱液中 NiMo_xN@NC 催化剂均具有良好的电荷转移速率($R_{ct} < 1 \Omega$),具有较好的内在催化活性(Tafel 斜率 103~168 mV/dec).其中, NiMo_{0.75}N@NC 催化剂具有最高的极限电流(-178 mA/cm^2),最小的过电势 $\eta_{10}=0.164 \text{ V}$, $\eta_{100}=0.448 \text{ V}$,最高的内在催化活性, Tafel 斜率只有 103 mV/dec,且具有较好的稳定性.在海水中,在 10 mA/cm^2 和 40 mA/cm^2 的负载电流下, NiMo_{0.75}N@NC 催化剂依旧表现出了较好的稳定性.

关键词 氢能源; 过渡双金属氮化物催化剂; NiMoN@NC 催化剂; 海水制氢; 析氢反应(HER)过程

Preparation of Highly Active Transition Bimetallic Nitride NiMoN Hydrogen Evolution Reaction (HER) Catalyst and Its Performance Study in Seawater Electrolysis

Jiang, Bolong^{*,a,b} Cui, Yanyan^{a,b} Shi, Shunjie^{a,b} Jiang, Nan^a Tan, Weiqiang^b

(^a Innovation Institute for Sustainable Maritime Architecture Research and Technology, Qingdao University of Technology, Qingdao 266000, China)

(^b Institute of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266000, China)

Abstract Hydrogen production by water electrolysis was supposed to be the most potential green hydrogen production technology. The development of high-efficiency hydrogen evolution reaction (HER) catalyst is of great significance for its large-scale promotion. In this study, nickel chloride and ammonium molybdate were used as nickel and molybdenum sources respectively to obtain the precursor of NiMo bimetallic catalyst by *in-situ* growth method. The dinitrile diamine was used as nitrogen source and a series of NiMo_xN@NC (x represents the molar ratio of ammonium molybdate and nickel chloride) catalysts were prepared by high temperature nitridation temperature programmed method and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The HER performance of as prepared catalysts was tested in 1 mol/L KOH solution and simulated seawater respectively. Results showed that all NiMo_xN@NC catalysts have presented a relatively high conductivity ($R_{ct} < 1 \Omega$) and intrinsic catalytic activity (Tafel slope of 103~168 mV/dec). Among them, the NiMo_{0.75}N@NC catalyst possessed the highest limiting current density (-178 mA/cm^2) and the lowest overpotential η at certain current densities of 10 mA/cm^2 and 100 mA/cm^2 ($\eta_{10}=0.164 \text{ V}$, $\eta_{100}=0.448 \text{ V}$). Furthermore, the NiMo_{0.75}N@NC catalyst has also presented a relatively high stability in KOH solution and seawater.

Keywords hydrogen energy source; transition bimetallic nitride catalyst; NiMoN@NC catalyst; hydrogen production by seawater; hydrogen evolution reaction (HER) process

1 引言

能源危机和环境污染是当今社会面临的严峻挑战.开发可再生替代能源已成为根本性解决这一问题的关键^[1-3].氢能因热值(120 kJ/g)远远超过传统燃料,且 CO_2 零排放、可再生和可储存的优点,被誉为“未来能源的终极形态”^[4-8].在众多制氢策略中,利用可再生能源

(太阳能、风能等)的过剩能源电解水制氢,不仅电能来源廉价,且具有设备简单、绿色高效,成为获取绿色氢的理想技术^[9-10].氢能早在 20 世纪 70 年代中期就已经受到了人类的高度重视.目前,电解水制氢工艺也取得了突破性的进展.但因电解过程的各种损失(如活化损失和传质损失等),电解过程依然存在能耗过大、反应效率低等问题^[11].贵金属 Pt 是公认的理想的析氢反应

* E-mail: jiangbolong@qut.edu.cn

Received July 15, 2022; published September 19, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22008134).

项目受国家自然科学基金(No. 22008134)资助.

(HER)催化剂. 但其价格昂贵、资源稀缺、易中毒, 限制其工业应用^[12]. 因此, 开发新型高效、价廉的 HER 催化剂是必然趋势.

储量丰富、价格低、电子结构独特的过渡金属是极具发展前景的 HER 催化材料, 主要包括 Fe、Co、Ni、Cu、Mo 和 W 等^[13-15]. 过渡金属中, Ni 具有优异的 HER 交换电流密度、适中的吸附 H 键能、较快的反应速率, 被认为是最有希望替代贵金属 HER 催化剂. Ni 的价电子层排布为 $3d^8 4s^2$, 在析氢过程中, 其未成对 d 电子很容易与 H 原子的 1s 轨道作用形成 M—H 键, 促进析氢反应的进行^[16-17]. 但在高电流密度条件下, Ni 催化剂的析氢过电位依然很高, 容易腐蚀、稳定性差是将其作为 HER 催化剂的重大障碍^[18]. 因此, 在尽量不降低催化活能的前提下, 降低 HER 过电位和提高稳定性是 Ni 基催化剂研究的重要方向.

过渡金属氮化物(TMNs)具有较为独特的分子结构, N 原子由于半径较小, 往往占据晶格中的空隙位置, 形成“间充化合物”, 改变过渡金属的 d 带电子态密度和化学环境, 从而调整 M—H 的强度, 降低亲氧程度. 因此, TMN 因其固有的电子结构, 具有良好的导电性和超强的耐腐蚀性^[19]. Jin 等^[20]以 NaCl 为模板剂, 镍诱导-NH₃ 程序升温耦合合法制备了富氮二维 Mo₅N₆ 纳米片, 并将其用于电解海水. 发现 Mo₅N₆ 纳米片具有类似于 Pt 的电子结构, 其 HER 过电势仅为 257 mV (电流密度为 10 mA/cm²), 低于商用 Pt/C 催化剂的过电势, 且具有远优于 Pt 的稳定性, 在 100 h 内能保持稳定, 而 Pt/C 催化剂只能维持 4 h. 虽然二维 Mo₅N₆ 纳米片表现出优异的 HER 性能, 但依然存在活性位点相对单一, 其活性还有待提升^[21]. TMNs 通常受活性位点数量有限和离子动力学缓慢的困扰, 设计具有特殊形貌和良好分散性的纳米结构 TMNs, 以提供更大的比表面积、更丰富的活性位点、更短的离子和质量传输距离, 是解决这些问题的有效策略^[22]. 此外, 氮化过程是热力学上不利反应, 其制备条件苛刻. 目前, TMNs 制备方法有程序升温法、球磨法、溅射法、热解法、电化学法、固态反应法等. 其中, 程序升温法是制备 TMNs 采用的主要方法^[23]. 该方法是金属前驱体在 NH₃ 或 H₂/N₂ 等还原气氛中, 高温加热氮化制备 TMN 催化剂^[24]. 程序升温法的优点是能保持原有催化剂前驱体的形貌, 缺点是得到的 TMNs 的氮化度低. 众多周知, 随着氮含量的增加, 金属具备更高的价态, 材料的禁带宽度被调控, 并且由于金属与氮成键增多, 能有效提高其硬度和稳定性.

因此, 基于 TMNs 的独有的电子结构和过渡金属 Ni、Mo 基催化剂优异的催化性能, 本工作拟以氯化镍和钼酸铵为镍源和钼源, 在碳布上原位生长法, 构筑 NiMo 双金属催化剂前驱体, 再以二脒二胺为氮源, 氩气氛中高温氮化-程序升温法制备双金属氮化物 NiMoN HER 催化剂. 系统探究 Ni/Mo 物质的量配比对

NiMoN 催化剂结构形貌以及对碱性溶液中析氢(HER)催化活性的影响; 并选出性能最优的催化剂, 研究其在模拟海水中的 HER 性能, 为高效、经济的 HER TMNs 催化剂的开发提供新的技术手段和研究思路.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射(XRD)分析

NiMo_xN@NC 催化剂的 XRD 结果见图 1. 由图 1 可知, 在 20°~30°之间出现的特征峰来自于碳的 002 晶面. 在 36.8°和 49.4°处出现的峰为典型的 Ni_{0.2}Mo_{0.8}N 特征峰 (PDF#29-0931), 表明所制备的催化剂具有 NiMoN 结构^[25]. 此外, 在 44.4°和 51.8°处出现的峰为 Ni 的特征峰 (PDF#04-0850), 而在 37.7°和 43.2°处出现的峰为 Mo₂N 的特征峰 (PDF#25-1368)^[26].

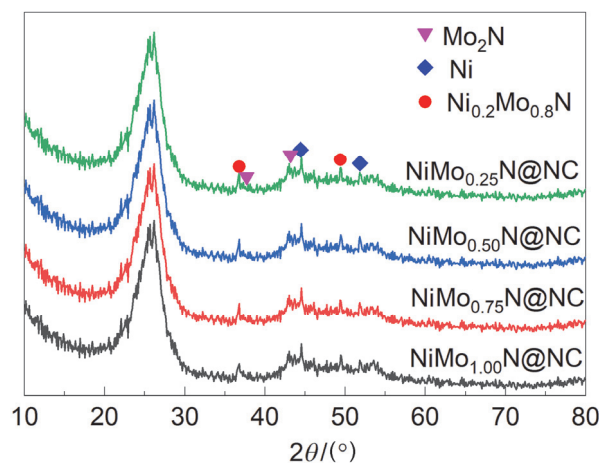


图 1 NiMo_xN@NC 催化剂 XRD 谱图

Figure 1 XRD results of as prepared NiMo_xN@NC catalysts

2.2 扫描电子显微镜(SEM)分析

NiMo_xN@NC 催化剂的 SEM 图见图 2. 由图 2(a)和 2(b)可知, 当 Mo 的浓度较低时($x=0.25$), 吸附在亲水碳布表面的催化剂颗粒存在严重的聚集现象, 在碳布表面形成块状颗粒不利于 HER 反应. 而 NiMo_{0.75}N@NC 催化剂的 SEM 图中(图 2(c)和 2(d)), 催化剂在碳布表面上形成了规则的竹节状长条型形貌, 且颗粒分布均匀, 未见明显的聚集现象.

2.3 透射电子显微镜(TEM)分析

NiMo_{0.75}N@NC 催化剂的 TEM 结果如图 3 所示. 由图 3a 可知, 所制备的催化剂具有碳包覆的竹节状结构, 碳层厚度约为 4.3 nm, 晶格条纹的层间距为 0.337 nm, 归因于碳的 (002) 晶面. 由图 3(b)还可以看出, NiMo_{0.75}N@NC 催化剂中碳包覆的 Ni_{0.2}Mo_{0.8}N 纳米粒子的晶格距离约为 0.181 nm, 归因于 Ni_{0.2}Mo_{0.8}N 的 (101) 晶面.

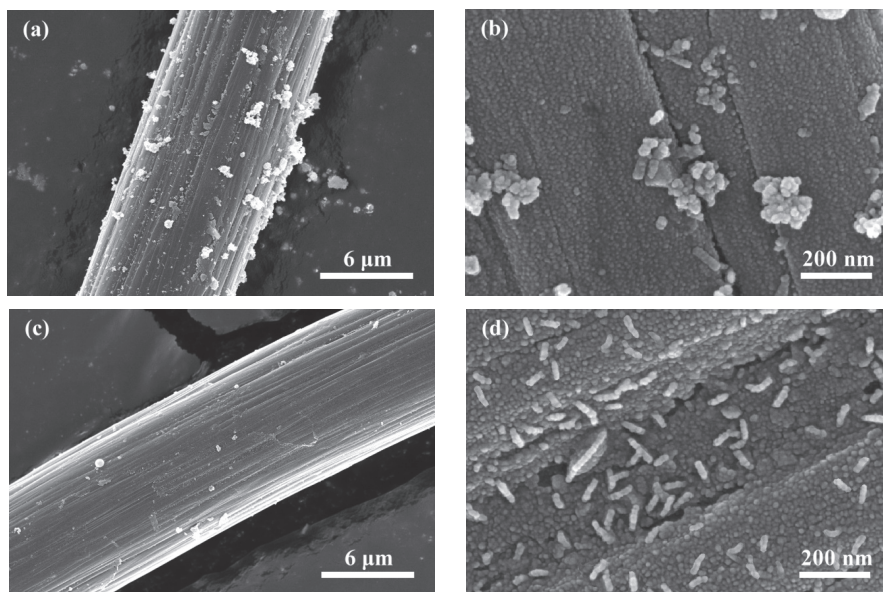


图2 $\text{NiMo}_{0.25}\text{N@NC}$ (a, b)和 $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$ (c, d)催化剂 SEM 图
Figure 2 SEM results of $\text{NiMo}_{0.25}\text{N@NC}$ (a, b) and $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$ (c, d)

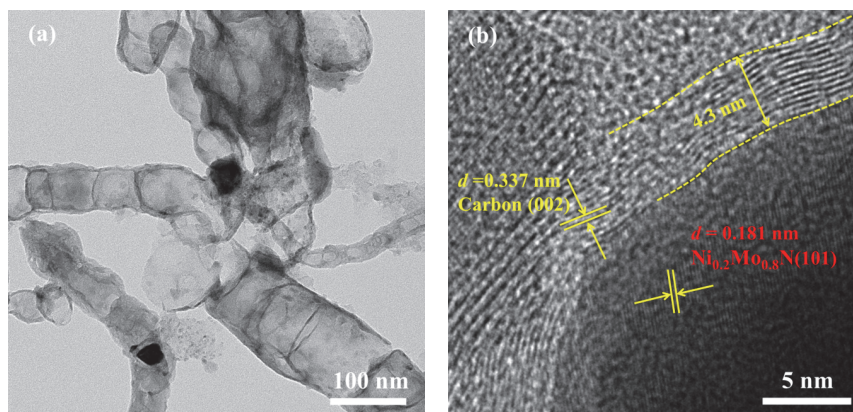


图3 $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$ 催化剂 TEM 图
Figure 3 TEM results of $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$ catalyst

2.4 X 射线光电子能谱(XPS)分析

$\text{NiMo}_x\text{N@NC}$ 催化剂的 XPS 谱图见图 4. $\text{Ni } 2p$ 谱图中(图 4(a)), $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 的峰出现在 855.7 eV 的位置处, 而其对应的卫星峰则出现在 861.9 eV 的位置. 而 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 及其对应的卫星峰则分别出现在 873.5 eV 和 880.0 eV 的位置^[27]. 此外, 值得注意的是, $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 与 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 峰的能量差大约为 17.8 eV, 归属于催化剂中 Ni^{2+} 物种^[28]. 由图 4(b)可知, $\text{Mo } 3d$ 的图谱中出现了两个特征峰, 即 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ (232.8 eV)和 $\text{Mo } 3d_{5/2}$ (229.1 eV), 且二者的能量差为 3.7 eV, 归属于金属氮化物中的 Mo^{3+} , 是对 HER 有活性的物相^[29]. $\text{N } 1s$ 谱图(如图 4c)可以分为三个峰, 其中吡啶 N (398.4 eV)和吡咯 N (400.2 eV)的存在证明催化剂具有 HER 活性, 位于 397.4 eV 处出现的金属-氮键, 归属于催化剂中的 Mo 和 Ni 的氮化物, 该结果与 Zhang 等^[30]的研究结果相吻合. 由图 4(d)可知, $\text{C } 1s$ 的谱图共

有三种特征峰, 分别归属于 $\text{C}=\text{N}$ (286.98 eV), $\text{C}-\text{N}$ (285.1 eV)以及 $\text{C}=\text{C}$ (284.8 eV). $\text{C}=\text{N}$ 与 $\text{C}-\text{N}$ 键的存在证明, 催化剂与电极材料之间存在化学键力的作用.

2.5 碱性溶液中 HER 性能分析

采用典型的三电极系统在 1 mol/L KOH 溶液中测试 $\text{NiMo}_x\text{N@NC}$ 催化剂的 HER 催化活性, 结果见图 5. 由图 5(a)可知, $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$ 催化剂的极限电流明显高于其他催化剂, 其大小顺序为 $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$ (-178 mA/cm^2) > $\text{NiMo}_{0.50}\text{N@NC}$ (-120.7 mA/cm^2) > $\text{NiMo}_{1.00}\text{N@NC}$ (-118.8 mA/cm^2) > $\text{NiMo}_{0.25}\text{N@NC}$ (-105.3 mA/cm^2). $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$ 催化剂 10 mA/cm^2 下的过电势 η_{10} 为 0.164 V (开路电压为 -1.0 V). 由奈奎斯特阻抗(EIS)图 5(b)可知, $\text{NiMo}_x\text{N@NC}$ 催化剂均具有较低的 R_{ct} ($< 1 \Omega$)阻值, 表明催化剂具有良好的导电性. 此外, 由塔菲尔(Tafel)斜率图 5(c)可知, $\text{NiMo}_{0.75}\text{N@NC}$

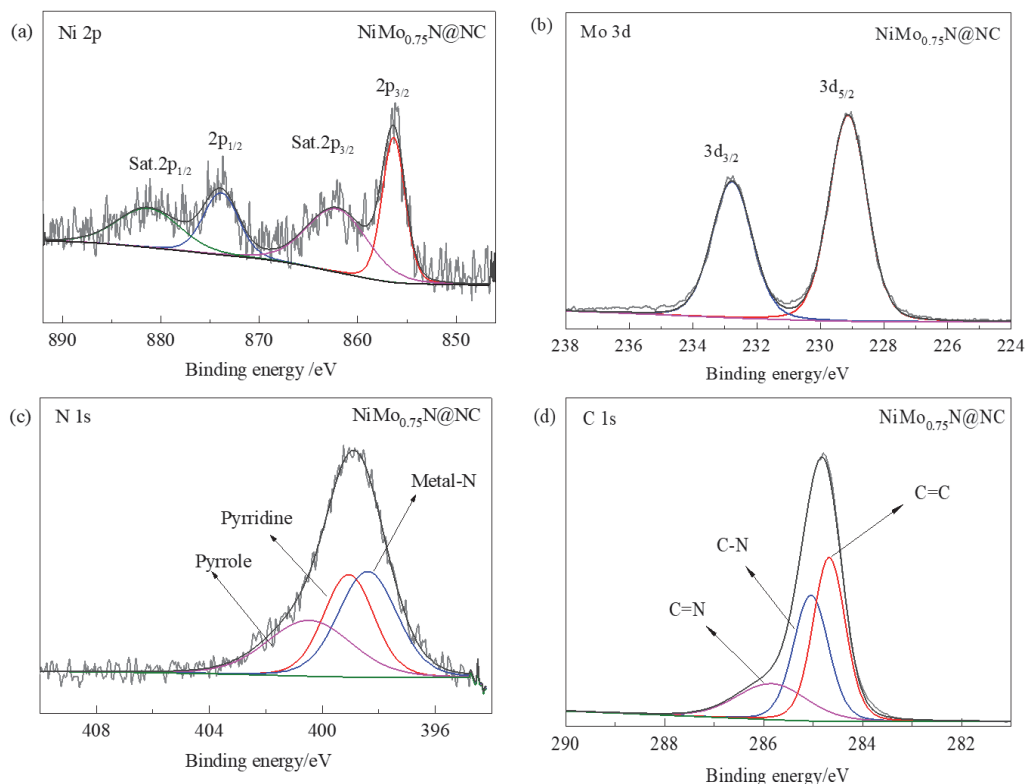


图4 NiMo_{0.75}N@NC 催化剂的 XPS 谱图. (a) Ni 2p; (b) Mo 3d; (c) N 1s; (d) C 1s

Figure 4 XPS results of NiMo_{0.75}N@NC: (a) Ni 2p; (b) Mo 3d; (c) N 1s; (d) C 1s

催化剂的 Tafel 斜率只有 103 mV/dec, 该值远低于其他三个催化剂(166~168 mV/dec), 表明 NiMo_{0.75}N@NC 的过电势相对较低. 通过负载不同电流密度, 进一步研究了 NiMo_xN@NC 催化剂的稳定性, 结果见表 1 和图 5(d). 与其他催化剂相比, NiMo_{0.75}N@NC 催化剂在电流密度 10 mA/cm², 40 mA/cm² 和 100 mA/cm² 下, 对应的电压均最低, 分别为 -1.23 V, -1.34 V 以及 -1.47 V, 且在测试过程中电压基本保持稳定, 具有良好的稳定性. NiMo_{0.75}N@NC 催化剂的电容 C_{dl} 可通过不同扫描速率的循环伏安曲线测定(图 5(e)和 5(f)). 通过直线斜率计算得到的 C_{dl} 值为(363±0.01) mF/cm².

2.6 模拟海水中 HER 性能分析

选择性能最好的 NiMo_{0.75}N@NC 催化剂测试了模拟海水电解制氢性能, 结果见图 6. 由图 6(a)可知, NiMo_{0.75}N@NC 在海水中的极限电流值为 -49.51 mA/cm², 而其半波电势 $E_{1/2}$ 以及 10 mA/cm² 处的过电势 η_{10} (开路电压为 -1.0 V)分别为 -1.385 V 和 0.181 V. 由图 6(b)可知, NiMo_{0.75}N@NC 的 Tafel 斜率为 250 mV/dec. 而通过图 6(c)可观察到, 该催化剂在模拟海水中同样具有较好的导电性, 其 R_{ct} 值低于 2 Ω . 通过负载不同电流密度(10 mA/cm², 40 mA/cm²)对其进行了稳定性测试(见图 6(d)), 在负载电流密度为 10 mA/cm² 和 40 mA/cm² 时, NiMo_{0.75}N@NC 催化剂表现出较好的稳定性. 总之, 与

碱性溶液中的测试结果相比, 催化剂在海水中的 HER 性能要明显弱于碱液, 在海水中的 HER 性能仍有待于提高.

3 结论

本工作以氯化镍和钼酸铵为镍源和钼源, 在碳布上原位生长法, 获得 NiMo 双金属催化剂前驱体, 再以二脒二胺为氮源, 高温氮化制备了一系列双过渡金属氮化物 NiMo_xN@NC 催化剂. 通过表征分析和在 1 mol/L KOH 溶液以及模拟海水中的析氢性能分析, 探究了 Ni/Mo 物质的量配比的影响, 得出如下结论:

(1) XRD 表征结果表明, 得到的 NiMo_xN@NC 催化剂具有 NiMoN 结构.

(2) 通过 SEM 表征可知, 催化剂在碳布表面上形成了规则的长条型形貌, 且颗粒分布均匀, 未见明显的聚集现象.

(3) 通过 1 mol/L KOH 的 HER 活性分析结果表明, NiMo_xN@NC 催化剂均具有良好的电荷转移速率(R_{ct} < 1 Ω), 具有较好的内在催化活性(Tafel 斜率 103~168 mV/dec). 其中, NiMo_{0.75}N@NC 催化剂具有最高的极限电流(-178 mA/cm²), 最小的过电势 η_{10} =0.164 V, η_{100} =0.448 V, 最高的内在催化活性, Tafel 斜率只有 103 mV/dec, 且具有较好的稳定性.

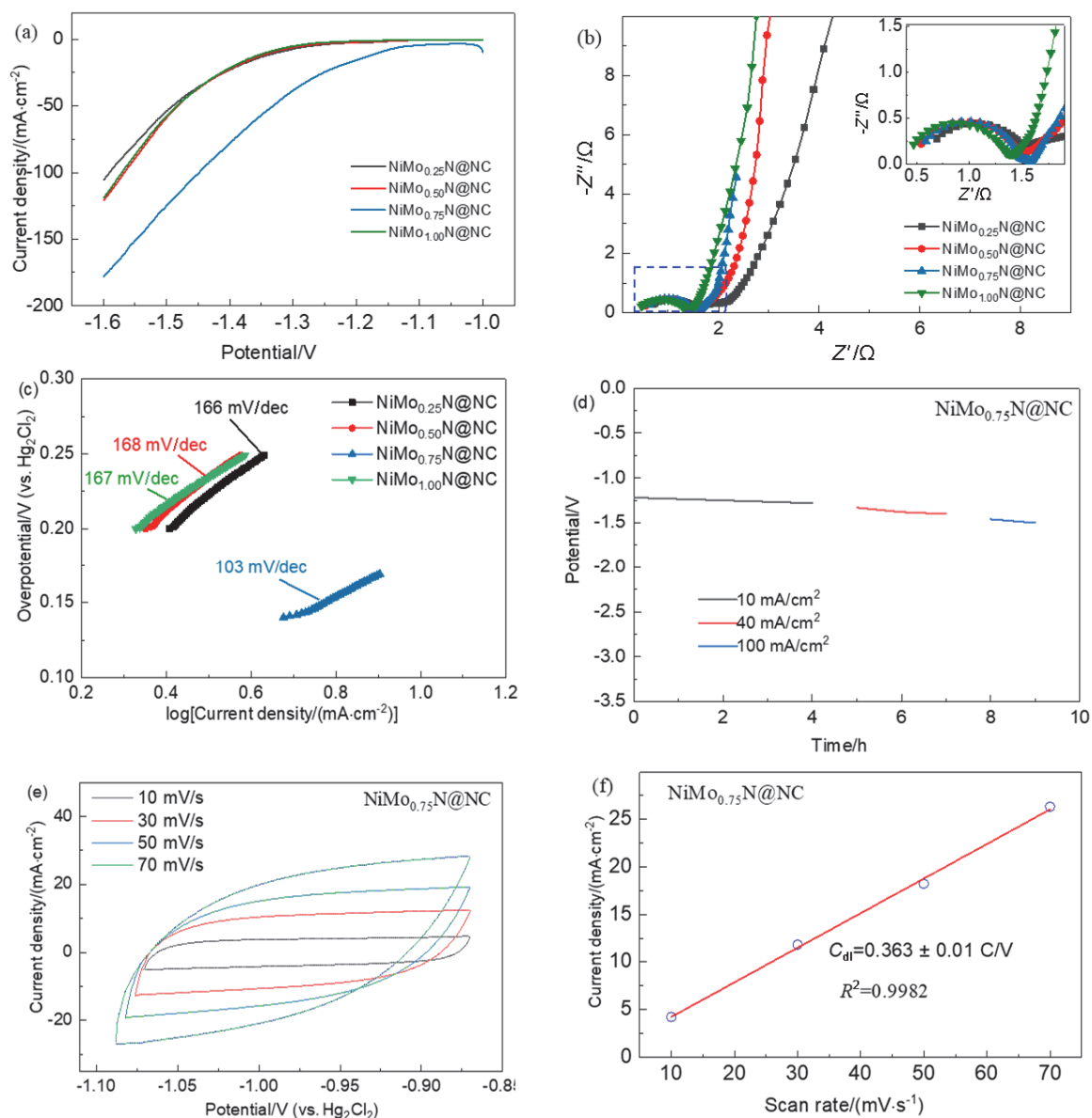


图5 在 1 mol/L KOH 溶液中 NiMo_xN@NC 催化剂的线性伏安(LSV) (a)、奈奎斯特阻抗(EIS) (b)和 Tafel 斜率(c); NiMo_{0.75}N@NC 催化剂在不同负载电流密度下稳定性(d); NiMo_{0.75}N@NC 催化剂在不同扫描速率下的循环伏安曲线(e)和电容 C_{dl} (f)

Figure 5 Electrochemical test of NiMo_xN@NC catalyst in 1 mol/L KOH: (a) LSV, (b) EIS, (c) Tafel slope; (d) stability test of NiMo_{0.75}N@NC catalyst under different current densities; (e) CV curves of NiMo_{0.75}N@NC catalyst under different scanning rates and (f) C_{dl} results according to CV curves

表 1 NiMo_xN@NC 催化剂在 10、40 以及 100 mA/cm² 所对应的过电势

Table 1 Potential of NiMo_xN@NC catalysts under different current densities (10, 40 and 100 mA/cm²)

催化剂名称	η_{10}/V	η_{40}/V	η_{100}/V
NiMo _{0.25} N@NC	0.326	0.463	0.590
NiMo _{0.50} N@NC	0.336	0.457	0.566
NiMo _{0.75} N@NC	0.164	0.304	0.448
NiMo _{1.00} N@NC	0.343	0.459	0.571

(4) 模拟海水中 HER 性能测试结果表明, NiMo_{0.75}N@NC 在海水中的极限电流值为 -49.51 mA/cm^2 , 而其半波电势 $E_{1/2} = -1.385 \text{ V}$, 过电势 $\eta_{10} = 0.181 \text{ V}$. 在 10 mA/cm^2 和 40 mA/cm^2 的负载电流下,

NiMo_{0.75}N@NC 催化剂仍表现出了较好的稳定性, 但总体来看, 其在海水中的 HER 性能仍有待于提高.

4 实验部分

4.1 仪器与试剂

电化学工作站(CHI 760E, 上海辰华公司)、六水氯化镍(分析纯, 98%)、四水钼酸铵(99%)、二胍二胺(分析纯)、氢氧化钾(用于配制 1 mol/L KOH 电解液)、蒸馏水(Aladdin 生化科技股份有限公司)、亲水碳布(上海何森电子有限公司). 配制模拟海水所用的药品均来自于市售分析纯试剂, 如表 2 所示.

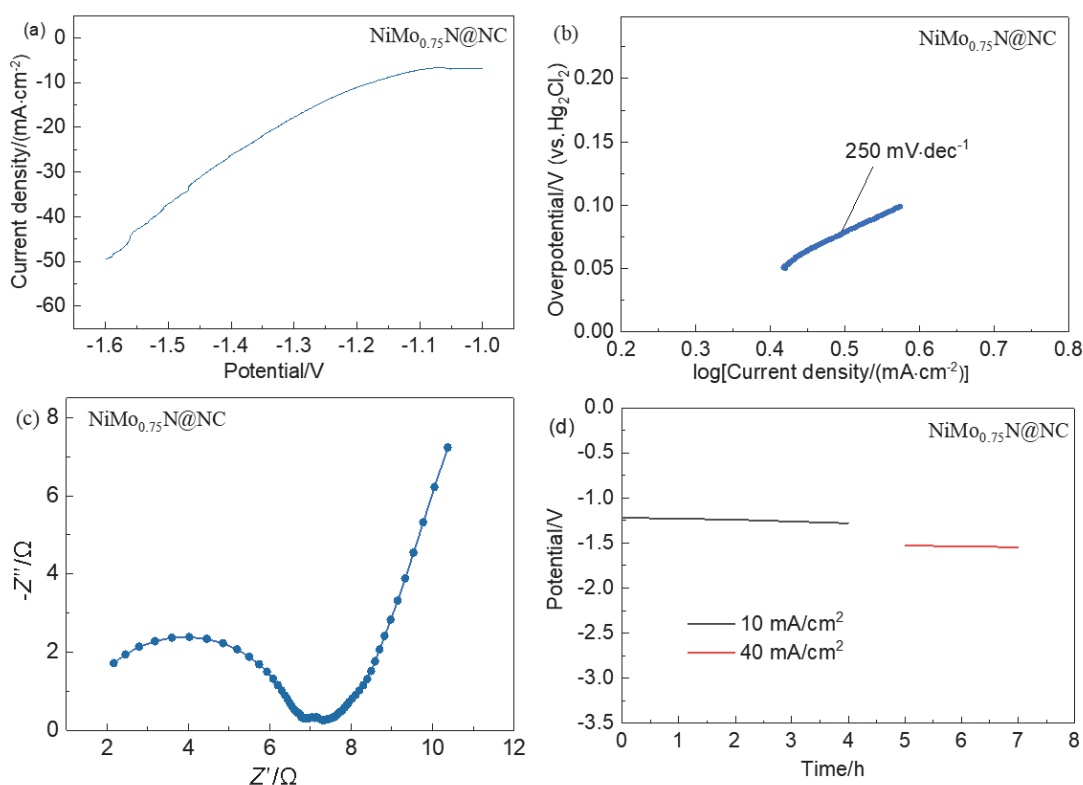


图6 NiMo_{0.75}N@NC 催化剂的模拟海水制氢测试结果: (a)线性伏安(LSV); (b) Tafel 斜率测试; (c) 奈奎斯特阻抗测试(EIS)和(d)不同负载电流密度下的稳定性

Figure 6 Electrochemical test of NiMo_{0.75}N@NC catalyst for hydrogen evolution in simulated seawater: (a) LSV; (b) Tafel; (c) EIS and (d) stability test under different current densities

表2 模拟海水的配制成分表

Table 2 Main components of simulated seawater

成分	在盐中的百分比/%	浓度/(g·L ⁻¹)
NaCl	77.76	27.2
MgCl ₂	10.88	3.80
MgSO ₄	4.38	1.70
CaSO ₄	3.60	1.20
K ₂ SO ₄	2.47	0.90
CaCO ₃	0.35	0.10

4.2 NiMo_xN@NC 双金属氮化物催化剂的制备

4.2.1 催化剂前体制备

将碳布先后在乙醇以及 1 mol/L 盐酸溶液浸泡后, 超声预处理 1 h 后, 干燥, 除去表面的污染物. 再将碳布用 0.5 mol/L 硫酸溶液于 80 °C 回流处理 3 h 备用. 将 80 mL 0.04 mol/L 氯化镍和不同浓度的钼酸铵混合均匀后转移到聚四氟乙烯内衬反应釜中, 再加入预处理好的碳布, 在 150 °C 水热反应 6 h, 降至室温, 取出负载催化剂前体的碳布, 于 70 °C 干燥一夜, 得到 NiMo_xN@C 前体备用($x=0.25$ 、 0.50 、 0.75 和 1.00 , 表示钼酸铵和氯化镍的物质的量比).

4.2.2 催化剂的制备

将制备的 NiMo_xN@NC 前体与 2 g 双脒胺分别置于

两个石英舟内, 双脒胺在上游, 于氩气氛围下, 500 °C 保持 1 h, 随后于 700 °C 保持 2 h, 制得不同钼和镍物质的量比的催化剂, 记为 NiMo_xN@NC 催化剂.

4.3 表征测试

X 射线衍射 (XRD) 分析使用日本理学公司 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪进行分析; 催化剂的形貌以及元素分析 (EDS) 通过 JSM-5600LV 扫描电镜 (SEM) 进行测试; 催化剂的 X 射线光电子能谱分析 (XPS) 通过 ESCALAB MKII 分光仪测定.

4.4 电化学测试

将制备好的 NiMo_xN@NC 催化剂/电极系统, 作为工作电极, 碳棒电极为对电极, 甘汞电极作为参比电极构成三电极系统, 并连接电化学工作站. 在 1 mol/L 的 KOH 溶液中, 分别测试催化剂的线性伏安 (LSV)、不同扫描速率下的循环伏安 (CV)、不同电流密度下 (10 mA/cm²、40 mA/cm² 和 100 mA/cm²) 的稳定性以及奈奎斯特阻抗 (EIS). 催化剂的电容 C_{dl} 则通过不同扫描速率 (10 mV/s, 30 mV/s, 50 mV/s, 70 mV/s) 的循环伏安曲线测定. 选择性能最优的催化剂, 在模拟海水中测定其 HER 性能.

References

- [1] Zhang, Z.-H.; Jiang, F.-J.; Wu, K.-K.; Shen, P. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 56 (in Chinese). (张竹涵, 蒋峰景, 吴珂科, 申鹏, 化学学报, **2022**, *80*, 56.)
- [2] Anantharaj, S.; Kundu, S.; Noda, S. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 4174.
- [3] Wu, Y.; Wei, W.; Yu, R.; Xia, L.; Hong, X.; Zhu, J.; Li, J.; Lv, L.; Chen, W.; Zhao, Y.; Zhou, L.; Mai, L. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110910.
- [4] Mitchell, D. S. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2022**, *19*, 10441.
- [5] Lv, X.; Yin, S. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *537*, 147834.
- [6] Krishna, H. R. *European Journal of Biotechnology and Bioscience* **2013**, *1*, 84.
- [7] d'Amore-Domenech, R.; Leo, T. J. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 8006.
- [8] Zhu, J.; Li, S.; Zhuang, Z.; Gao, S.; Hong, X.; Pan, X.; Yu, R.; Zhou, L.; Moskaleva, L. V.; Mai, L. *Energy Environ. Mater.* **2022**, *5*, 231.
- [9] Silava, Y. S. K. D.; Middleton, P. H.; Kolhe, M. L. *Renew. Energ.* **2020**, *149*, 760.
- [10] Barco-Burgos, J.; Eicker, U.; Saldana-Robles, N.; Saldana-Robles, A. L.; Alcantar-Camarena, V. *Fuel* **2020**, *15*, 117910.
- [11] Lovell, E. C.; Lu, X. Y.; Zhang, Q. R.; Scott, J.; Amal, R. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1709.
- [12] Zhang, W.; Han, N.; Luo, J. *Small* **2022**, *18*, 2103561.
- [13] Zhao, Y.; Zhang, J.; Xie, Y. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 823.
- [14] Peng, X.; Li, C. H.; Zhang, X. M.; Li, S.; Huo, K. F.; Chu, P. K. *Sustain. Energ. Fuels* **2019**, *3*, 366.
- [15] Zeng, Q.-L.; Liu, X.-C.; Liu, C.; Qi, X.-P. *Acta Materialiae Compositae Sinica* **2021**, *38*, 3764 (in Chinese). (曾庆乐, 刘小超, 刘超, 漆小鹏, 复合材料学报, **2021**, *38*, 3764.)
- [16] Zhang, Y. G.; Li, P. J.; Zhang, X. G.; Fa, W. J.; Ge, S. X. *J. Alloy. Compd.* **2018**, *732*, 248.
- [17] Yao, S.-W.; Li, H.; Zhang, W.-G.; Wang, H.-Z.; Ben, Y.-H. *Acta Materialiae Compositae Sinica* **2006**, *23*, 77 (in Chinese). (姚素薇, 李贺, 张卫国, 王宏智, 贲宇恒, 复合材料学报, **2006**, *23*, 77.)
- [18] Qian, G.; Chen, J.; Yu, T.; Luo, L.; Yin, S. *Nan-Micro Lett.* **2021**, *13*, 77.
- [19] Chen, W. F.; Sasaki, K.; Ma, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6131.
- [20] Jin, H. Y.; Liu, X.; Vasileff, A.; Jiao, Y.; Zhao, Y.; Zheng, Y.; Qiao, S. *ACS Nano* **2018**, *12*, 12761.
- [21] Miao, J.; Lang, Z. L.; Zhang, X. Y.; Kong, W. G.; Peng, O. W.; Yang, Y.; Wang, S. P.; Cheng, J. J.; He, T. C.; Amini, A.; Wu, Q. Y.; Zheng, Z. P.; Tang, Z. K.; Cheng, C. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1805893.
- [22] Liu, Z.; Liu, D. Y.; Zhao, L. Y.; Tian, J.; Yang, J.; Feng, L. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *9*, 7750.
- [23] Carmo, M.; Frit, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2013**, *38*, 4901.
- [24] Song, F.; Li, W.; Yang, J.; Han, G.; Liao, P.; Sun, Y. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4531.
- [25] Gong, Y.; Wang, L.; Xiong, H.; Shao, M. F.; Xu, L. D.; Xie, A.; Zhuang, S. X.; Tang, Y.; Yang, X. J.; Chen, Y. M.; Wan, P. Y. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 13671.
- [26] Ma, B.; Liu, Y.; Li, J.; Lin, K.; Liu, W.; Zhan, H. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2016**, *47*, 22009.
- [27] Wei, C.; Huang, Y.; Yan, J.; Chen, X.; Zhang, X. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 15694.
- [28] Yan, J.; Fan, Z.; Sun, W.; Ning, G. Q.; Wei, T.; Zhang, Q.; Zhang, R. F.; Zhi, L. J.; Wei, F. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2632.
- [29] Yu, L.; Zhu, Q.; Song, S.; McElhenny, B.; Wang, D. Z.; Wu, C. Z.; Qin, Z. J.; Bao, J. M.; Yu, Y.; Chen, S.; Ren, Z. F. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5106.
- [30] Zhang, R.; Xu, L.; Wu, Z.; Wang, L.; Zhang, L.; Tang, Y.; Xu, L.; Xie, A.; Chen, Y.; Zhang, H.; Wan, P. *Chem. Eng. J.* **2022**, *436*, 134931.

(Cheng, B.)