

用于电解水制氢的过渡金属有机骨架基催化剂

李彦洗^{1*} 龚奇菡² 薄雅文² 迟克彬^{2*} 姜桂元^{3*}

(¹ 中国石油集团石油化工研究院有限公司 北京 102206; ² 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 北京 102206; ³ 中国石油大学(北京)化学工程与环境学院 北京 102249)

摘 要 金属有机骨架(MOFs)材料因具有无机和有机的杂合性质、高度有序的多孔性、结构可修饰性、比表面积大和孔隙率高等特点,在催化领域具有广阔的应用前景。本文从氢能的开发利用角度出发,在纯 MOFs、MOFs 复合及衍生材料三个方面对近十年来过渡金属 MOFs 基催化剂在电解水制氢方面的重要研究进展进行了综述,着重针对材料的合成进行了探讨,以及在基础研究和产业应用的角度指出当前过渡金属 MOFs 基制氢催化剂面临的挑战和机遇,对其应用前景进行展望。

关键词 金属有机骨架材料 催化剂 氢能 析氢反应

Transition Metal MOFs-Based Materials for Hydrogen Evolving Reaction from Water Electrolysis

Li Yanxi^{1*}, Gong Qihan², Bo Yawen², Chi Kebin^{2*}, Jiang Guiyuan^{3*}

(¹ CNPC Petrochemical Research Institute Company Limited, Beijing, 102206; ² Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing, 102206; ³ College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing, 102249)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) have broad application prospects in the field of catalysis due to their hybrid inorganic and organic properties, highly-ordered porosity, structural modifiability, large specific surface area, and high porosity. From the perspective of the development and utilization of hydrogen energy, this paper reviews the important progress of transition metal MOFs-based catalysts in water electrolysis for hydrogen production during past ten years from three aspects: pure MOFs, MOFs composites and derived materials. The material synthesis is discussed, and the challenges and opportunities of the current transition metal MOFs-based catalysts for hydrogen production are pointed out from the perspectives of basic research and industrial applications, and their application prospects are prospected.

Keywords Metal organic frameworks, Catalyst, Hydrogen energy, Hydrogen evolving reaction

能源在全球工业化和人类社会发展的过程中占据不可磨灭的地位。目前,煤炭、石油和天然气等不可再生的化石能源在全球能源消耗中占比高达 83%,然而这些传统能源在燃烧释能的过程中会排放出大量的温室气体和污染气体,导致全球面临温室效应和环境污染等严重问题。氢能因其质量能量密度高(约为汽油的三倍)、清洁无污染、利用形式多和可储能等诸多优点,被认为是未

来理想的清洁能源^[1-5]。当前以天然气、石油和煤重整制氢技术的规模大,占比达 96%,但存在 CO₂ 排放强度过大、耗能高和不可持续性等问题^[6,7]。因此,开发出低成本、低碳排放的制氢技术逐渐成为人们关注的一个焦点。

电解水制氢作为一种可实现零碳排放、获取清洁能源的技术,受到了广泛的研究^[7-10]。该过程本质是 H₂O 在一定外加电压下,在阴极侧被电

* 联系人,李彦洗 E-mail: liyanxi@petrochina.com.cn;迟克彬 E-mail: ckb459@petrochina.com.cn;姜桂元 E-mail: jianggy@cup.edu.cn

解而析出 H_2 的过程(通常称为析氢反应(HER))(见图 1)。该方法工艺简单,原料为储量丰富的水,氢气产物纯度高,无碳排放问题,技术初步成熟。将热力学极为稳定的水分解需要巨大的能耗,催化剂的存在将会大大降低成本。现有电解槽装置中的 HER 电催化剂为 Pt,尽管活性高,但存在资源稀缺和价格昂贵等问题,阻碍了其进一步的商业化应用。因此,研发高效、稳定、廉价的催化剂是电解水制氢的一个焦点。在众多非贵金属催化剂中,过渡金属 Fe、Co、Ni 等的催化剂由于具有良好的催化活性而受到重视^[11~13]。近几十年来,非贵金属基催化剂(如氮化物、磷化物、硫化物)^[14~16]作为贵金属催化剂的替代品,受到了广泛的关注。然而在电催化过程,这类催化剂大多数的晶体结构和形态会发生变化,甚至坍塌,以及出现团聚或溶解的现象^[16,17]。此外,研究人员开发出了无金属催化剂(如碳纳米管基材料、氮化碳和其他碳衍生复合材料)^[18,19],但普遍存在活性低、易团聚、合成复杂耗时和导电性差的问题。因此,有必要研发出一种可将有机和无机材料优势相结合的催化剂。

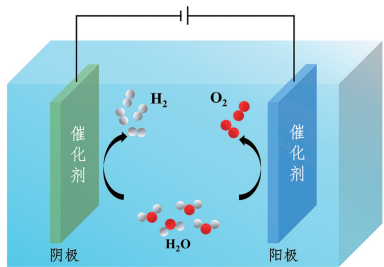


图 1 电解水示意图

Fig. 1 Schematic diagram of water electrolysis

金属有机骨架(MOFs, 又称配位多孔聚合物(PCP))^[20]是近年来发展迅速的一种配位聚合物,一般以无机金属离子或金属簇为连接点,有机配位体为支撑构成空间延伸。它具有高度有序的孔结构,是一类重要的新型多孔材料。MOFs 可兼备无机和有机的优势,一方面它具有高的结构可修饰性,即可通过设计来暴露具有催化活性的过渡金属位点,以及设计配体来调控金属节点所处的微环境从而提高其催化活性;另一方面它具有有序的多孔晶体结构、比表面积大和孔隙率大等优点,可增大与反应物的接触面积,同时有助于催化过程中的电荷转移和物质传输,在催化领域受到了广泛关注^[21~23]。通过将 MOFs 高温热解制备杂原子掺杂的多孔碳、多孔金属/金属氧化物等多种碳基纳米

衍生催化剂也备受关注。以 MOFs 为前驱体合成的碳基纳米材料不仅保留了 MOFs 形貌规则、高比表面和大孔隙率等优点,也能被赋予新的优点,如优异的耐热稳定性、均匀分散的高活性催化金属中心等^[24]。近年来,国内外众多研究小组围绕纯 MOFs、MOFs 复合及其衍生催化材料(图 2)做出了大量的优秀研究工作,发展出庞大的 MOFs 基电解水制氢催化剂体系^[25~34]。本文对近十年来上述三个方面的研究进展进行综述,并指出当前存在的挑战和机遇,为将来 MOFs 基制氢电催化剂的研发和应用提供一些参考。

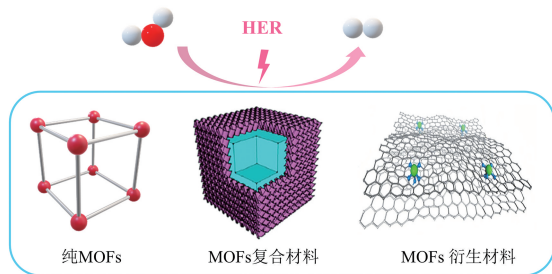


图 2 过渡金属 MOFs 基材料用于电解水析氢反应

Fig. 2 Transition metal MOFs-based materials for hydrogen evolving reaction from water electrolysis

1 电解水制氢原理

1.1 HER 热力学

在标准条件(即 $T = 298\text{K}$, $P(\text{H}_2) = 1\text{atm}$)下,相对于标准氢电位(NHE)的 HER 能斯特电位 E_{HER} 表述为式(1),它依赖于电解液的 pH: 当 pH 每增大一个单位, E_{HER} 会相对于 NHE 负移 59mV。相对于可逆氢电位(RHE), E_{HER} 的值恒为零,与电解液的 pH 无关。

$$E_{\text{HER}} = E_{(\text{H}_2/\text{H}^+)}^0 - RT/F * \ln(\alpha_{\text{H}^+} / P_{\text{H}_2}^{1/2}) = -59 * \text{pH}(\text{mV}) \text{ vs. NHE} = 0(\text{mV}) \text{ vs. RHE} \quad (1)$$

E_{HER} 反应的是水被还原为 H_2 所对应的热力学平衡电位。实际驱动 HER 的电位与能斯特电位之差的绝对值被定义为过电位(用 η 表示),是评估电催化剂性能优劣的首要参数。过电位一般由线性扫描伏安法(LSV)获得。值得注意的是,在测试时所用扫描速率要低,以免造成电流曲线偏差过大,通常采用的扫速在 2~5 mV/s 范围。通过 LSV 曲线得到的过电位 η_i (i 表示电流密度值)是评价催化材料最重要的参数指标,关注较多的是电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 对应的过电位 η_{10} ,并以此比较不同析氢电催化剂之间性能的优劣。过

电位值越小,催化析氢性能越好。

1.2 HER 动力学

HER 的具体反应过程与其周围电解液的 pH

有关(见表 1)。在酸性电解液中,HER 的反应式见式(2),在碱性或中性电解液中,其反应式如式(3)^[30]。

表 1 HER 的反应式和反应步骤

Tab.1 The reaction formula and steps of HER

析氢反应式	反应步骤
在酸性电解液中: $2\text{H}^{+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2$ (2)	Volmer: $\ast+\text{H}^{+}+\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}^{\ast}$
	Tafel: $\text{H}^{\ast}+\text{H}^{\ast}\rightarrow\text{H}_2$
	Heyrovsky: $\text{H}^{\ast}+\text{H}^{+}+\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2$
在碱性电解液中: $2\text{H}_2\text{O}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2+2\text{OH}^{-}$ (3)	Volmer: $\text{H}_2\text{O}+\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}^{\ast}+\text{OH}^{-}$
	Tafel: $\text{H}^{\ast}+\text{H}^{\ast}\rightarrow\text{H}_2$
	Heyrovsky: $\text{H}_2\text{O}+\text{H}^{\ast}+\text{e}^{-}\rightarrow\text{H}_2+\text{OH}^{-}$

* 表示催化位点

HER 是一个双电子转移过程,该过程包括氢原子的吸附和脱附。整个反应过程会涉及到三个步骤:Volmer 过程、Tafel 过程和 Heyrovsky 过程。根据电解质溶液的酸碱性质的不同,机理步骤也有所不同。在呈酸性的电解质溶液环境中,游离的氢原子丰富,单个的游离质子(H^{+})迁移到电极表面的催化活性位点进行 Volmer 过程,与单个电子反应生成吸附氢原子,即氢原子的电化学吸附过程。电极表面吸附氢原子增多,两个相邻的吸附氢原子发生反应,结合生成 H_2 ,这是一个化学脱附过程(Tafel 过程);吸附氢原子与电解质溶液中游离的氢原子以及电极中的电子反应释放 H_2 的过程则为电化学脱附过程(Heyrovsky 反应)。在碱性或中性电解溶液中,游离态氢原子来源于水的分解,所以首先水分子经过分解形成 H^{+} 和 OH^{-} 。然后再进行 Volmer 过程,随之通过 Tafel 过程和 Heyrovsky 过程生成 H_2 。由以上 HER 机理可以看出,氢原子在电极表面吸附和脱附的性能决定阴极析出 H_2 的速率。因此,氢吸附自由能(ΔG_{H})是分析 HER 性能优劣的重要参数。当 $\Delta G_{\text{H}}>0$ 时,Volmer 反应速率快,电极表面生成吸附氢原子的能力强,但氢原子的脱附生成 H_2 的能力将变弱; $\Delta G_{\text{H}}<0$ 时,Volmer 反应速率慢,吸附氢原子的生成速率降低,制约整个过程 H_2 的析出速率; $\Delta G_{\text{H}}=0$ 时,氢原子的吸附和脱附能力都处于一个较高的水平, H_2 析出的性能最好。

HER 的 ΔG_{H} 可通过密度泛函理论(DFT)计算,并据此评估 H_{ads} (表示在催化剂表面吸附的 H 原子)在电极材料表面的吸附与 H_2 的脱附。图 3 描述了在 Langmuir 吸附模型下交换电流密度 j_0

和 ΔG_{H} 之间的关系,大致呈火山形状^[35]。若 ΔG_{H} 值太大,会有过多 H_{ads} 产生,难以形成 H_2 ; ΔG_{H} 值太小,有导致活性 H 脱附太快,不利于 H_2 的形成;若 ΔG_{H} 值接近于零,表面对氢原子的吸附能较低,此时析氢性能较好。其中,Pt、Rh 和 Ir 等贵金属 ΔG_{H} 更接近于零, j_0 值最大,位于山峰,即活性最优;过渡金属 Co、Ni、Cu 等位于山腰,与活性氢结合较强,导致后续活性氢脱附困难,活性次之。除电催化剂的固有特性 ΔG_{H} ,在实际中,HER 电催化的整体活性会受到多方面因素影响,如电导率、结晶度、催化剂载体和层级结构等。例如,具有纳米结构催化剂的性能往往比块状催化剂更好。目前,国内外许多研究者致力于研发减少或避免贵金属元素引入的高效、经济 HER 催化剂。

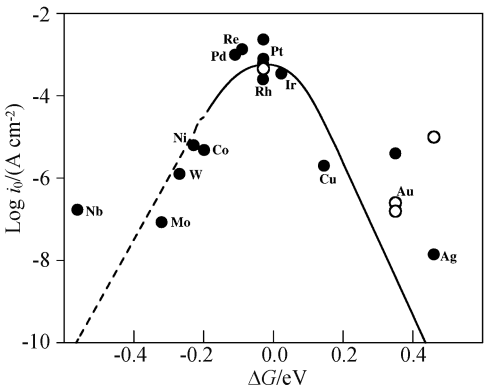


图 3 HER 中不同金属 j_0 和 ΔG_{H} 之间的关系^[35]

Fig.3 The relationship between j_0 and ΔG_{H} of different metals in HER^[35]

Butler-Volmer 方程(式(4))是电化学领域的一个最基本动力学关系,它描述了电极上电流如何随电极电势变化。

$$j = j_0 [-e^{-\alpha n F \eta / RT} + e^{(1-\alpha) n F \eta / RT}] \quad (4)$$

其中, j 是电流密度, j_0 是交换电流密度, α 是电荷转移系数, n 是电子转移数, F 是法拉第系数, R 是理想气体常数, T 是温度。交换电流密度描述了平衡电位下的反应速率。在较小的过电位 ($\eta < 5\text{mV}$) 下, 上述方程可简述为式 (5), 表明在接近平衡电位的窄电位范围内, 过电位与电流密度呈线性相关。

$$\eta = (RT/nFj_0) j \quad (5)$$

在较大的过电位 ($\eta > 50\text{mV}$) 下, 上述方程可简化为式 (6) (即 Tafel 方程)。它体现了在较高过电位下, 过电位与 $\log j$ 之间存在线性关系。小 Tafel 斜率值对应增加一定过电位, HER 电流密度能急剧增大, 表明材料催化性能好。

$$\eta = a + b \log j = -2.3RT/\alpha n F \log j_0 + 2.3RT/\alpha n F \log j \quad (6)$$

除了过电位 η 外, Tafel 斜率也是常用于评价 HER 中电荷转移动力学的重要指标, 可用于确定 HER 决速步和可能的反应途径 (Volmer-Tafel 或 Volmer-Heyrovsky)。

此外, 稳定性也是催化过程中的一个重要参数。它通常由两种测试手段获得: (1) 循环伏安 (CV) 法用于评估催化剂在一定波动电压范围内的稳定性; (2) 计时电流/电位法 (chronoamperometry, CA 或 chronopotentiometry, CP) 用于评定催化剂在某恒定过电位/电流密度下的稳定性。

综上, 理想的 HER 催化材料应具有大的交换电流密度、较低的过电位和 Tafel 斜率, 以及极强的催化稳定性。

2 过渡金属 MOFs 基催化材料

过渡金属 MOFs 材料结合了无机-有机的优势, 具有结构可修饰性、比表面积大和孔隙率高等优点, 同时过渡金属的地壳丰度比贵金属 Pt 高出 4 个数量级, 使其成为潜在的替代者, 在 HER 领域备受关注^[25,26,36]。当前, 围绕析氢催化剂的 MOFs 基材料研究可分为如下三个方面: 纯 MOFs、MOFs 复合及其衍生催化材料。

2.1 纯 MOFs 催化材料

在纯 MOFs 催化材料研究领域, 研究者们希望通过在金属离子或团簇和有机配体进行原子层次的设计合成来调节它们自身的物化性质, 或者将 MOFs 材料负载到导电基底上, 以达到改善导电性、氢吸附自由能和稳定性的目的^[37]。具体措

施有: (1) 调控 MOFs 的金属节点^[38]、有机配体^[39,40]、拓扑结构 (如二维 MOFs)^[40] 等来改善 MOFs 的固有物化性质; (2) 通过将纯 MOFs 以原位生长^[41]、滴涂^[42] 或激光回火^[43] 等方式负载到导电基底 (如泡沫镍^[38,41]、镍网^[44]、碳布^[45] 和导电玻璃^[39]) 上, 提高导电性和暴露更多活性位点; (3) 调控材料微观结构, 制备具有纳米尺寸 MOFs 材料以增大表面积^[41,46]; (4) 双金属或多金属 MOFs^[21,47]。

2017 年, Duan 等^[41] 报道了一种利用 Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 和 2,6-萘二羧酸二钾盐, 通过水热法直接在泡沫镍基底上原位生长出的双金属 NiFe-MOF 材料 (图 4(a)), 该材料表现出良好的 HER 和 OER 性能。与 MOF 粉体材料相比, 具有超薄纳米片阵列形貌 (厚度约 3.5nm) 的 MOF 材料表现出更优的催化性能。当不加入过渡金属盐、基底或改变加料顺序时, 体系中均无法生成二维超薄纳米片阵列。此外, 他们发现, NiFe-MOF 材料在 3h 时生长为微小的棒状, 10h 时生长为小的纳米片, 20h 时纳米片的尺寸会进一步变大。材料通过一步法得到, 步骤简单, 但上述 MOF 中的配体价格昂贵 (25g 对应价格 2300 元, Sigma 公司), 导致材料制备成本高, 若在不影响性能的情况下利用廉价配体对其替换可显著提高材料的经济性。

在 HER 方面, NiFe-MOF 超薄纳米片阵列材料在碱性电解液 (0.1mol/L KOH) 中的过电位 η_{10} 仅为 134mV, 均优于单金属 Ni-MOF (177mV)、NiFe-MOF 粉体材料 (196mV) 和 NiFe-MOF 热解衍生材料 (255mV) (图 4(b))。NiFe-MOF 超薄纳米片阵列材料在 400mV 过电位下的 TOF 值高达 2.8s^{-1} , 也明显优于其他参比催化剂。上述试验表明与 MOF 粉体材料相比, 具备超薄纳米片阵列形貌的 MOF 材料表现出更优的催化性能。然而, 该 MOF 材料催化稳定性较差, 仅能在 10mA/ cm^2 电流密度下稳定催化约 0.5h (图 4(c))。

2021 年, Sun 等^[38] 通过将贵金属 Ru 对 Ni-MOF 进行掺杂, 合成出一种双金属 $\text{NiRu}_{0.13}$ -MOF。上述材料的合成分为两步 (图 5(a)): ①在含有 Ni^{2+} 、对苯二甲酸和 DMF 的碱性前驱体溶液中置入泡沫镍, 100℃ 溶剂热反应 15h, 得到在泡沫镍基底原位生长的纳米片状 Ni-MOF; ②将上述材料置于含有 Ru^{3+} 乙醇溶液的反应釜, 80℃ 反应 12h, 将 Ru^{3+} 掺入 MOFs 中, 得到 NiRu-MOF。该制备方法步骤简单, 能在一定程度上降低贵金属 Ru

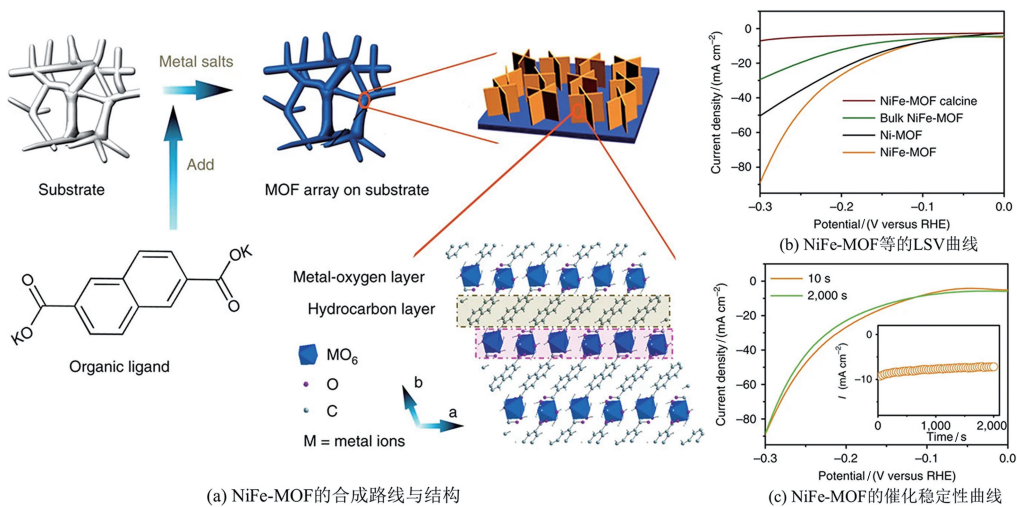


图 4 NiFe-MOF 的合成路线和析氢性能曲线^[41]

Fig. 4 The synthesis and HER curves of NiFe-MOF^[41]

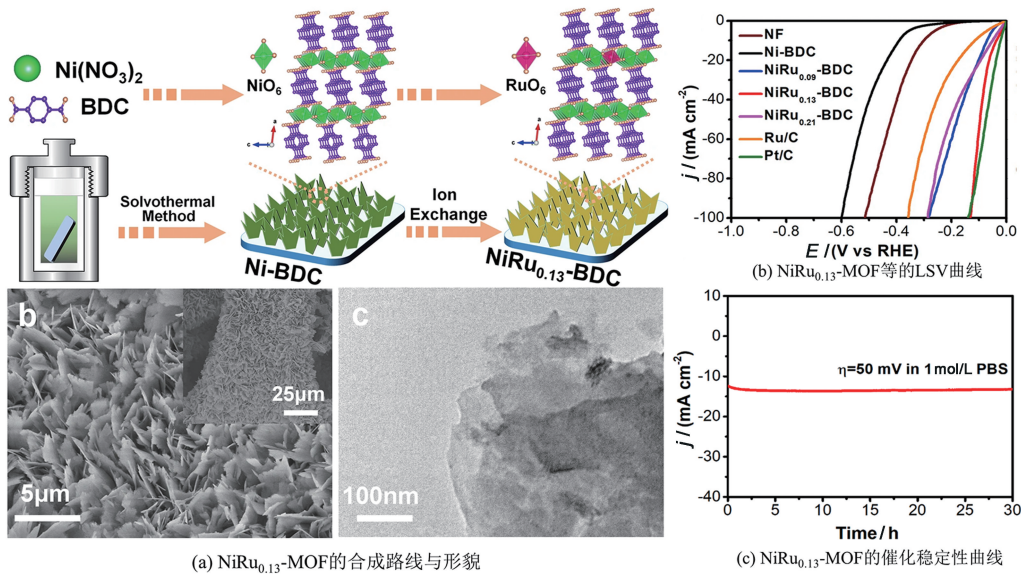


图 5 NiRu_{0.13}-MOF 的合成路线和析氢性能曲线^[38]

Fig. 5 The synthesis and HER curves of NiRu_{0.13}-MOF^[38]

的用量。但是所用泡沫镍基底尺寸为 $1.5\times3\text{cm}^2$ ，在更大面积基底上原位生长 MOFs 材料和进行相关 HER 测试将可能是未来的一个难点。

在 HER 方面，修饰后的 MOFs 材料在通用 pH 范围内均表现出优异的制氢性能。在 pH = 7 (1mol/L 磷酸盐缓冲液) 条件下，NiRu_{0.13}-MOF 的 HER 过电位 η_{10} 低至 36mV， η_{100} 值为 132mV，Tafel 斜率为 32mV/dec，显著优于单金属 Ni-MOF，与商业 Pt/C 催化剂 (η_{10} 为 36mV， η_{100} 为 139mV，Tafel 斜率为 27mV/dec) 相当 (图 5(b))。该 MOFs 材料还可在 50mV 过电位的条件下稳定催化析氢 30h 以上 (图 5(c))。在碱性和酸性电

解液中，上述 MOFs 材料的 η_{10} 分别为 34 和 13 mV，均与 Pt/C 相当。X-射线吸收精细结构 (XAFS) 谱和 DFT 计算表明，Ru 的引入能调节 MOFs 中金属节点的电子结构，使其吸附 H₂O 或活性氢的结合能更优，从而大大提高了 MOFs 材料的催化性能。该方法为今后通过单原子修饰策略改善 MOFs 材料的 HER 性能提供了一种新思路。

2.2 MOFs 复合催化材料

MOFs 复合材料是将 MOFs 材料与其他功能材料 (如乙炔黑^[48-50]、石墨烯^[44,51]、MoS₂^[52,53] 和 Pt^[54] 等^[42,55]) 复合而成，它通常可结合原材料的

多种优势,整体表现出更优异的效果。

Jahan 等^[56]通过将导电性良好的氧化石墨烯(GO, 2(wt)%~8(wt)%)材料掺入到 MOFs 前驱体反应液,一锅法合成出 GO/Cu-MOF 复合催化材料。该过程步骤较少,但其中 GO 的制备涉及到浓硫酸和高锰酸钾的混合,操作上具有较高危险性,探索利用其他导电材料进行替换将会是一个有意义的研究。通过对比研究不同石墨烯掺杂量材料在 10mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})^{3-/4-}$ 和 1mol/L KCl

电解液的 CV 曲线发现,GO 的掺杂能显著改善 Cu-MOF 材料的导电性(图 6(a))。在 0.5mol/L H_2SO_4 电解液中进行 HER 测试,8(wt)% GO/Cu-MOF 复合材料与纯 Cu-MOF 相比,在 30mA/cm² 处对应的过电位由 369mV 减小至 209mV(图 6(b)); Tafel 斜率也由 135mV/dec 显著降低至 84mV/dec(图 6(c))。上述试验表明 GO 的掺杂能够显著改善 MOFs 材料的导电性和提高材料的 HER 性能。

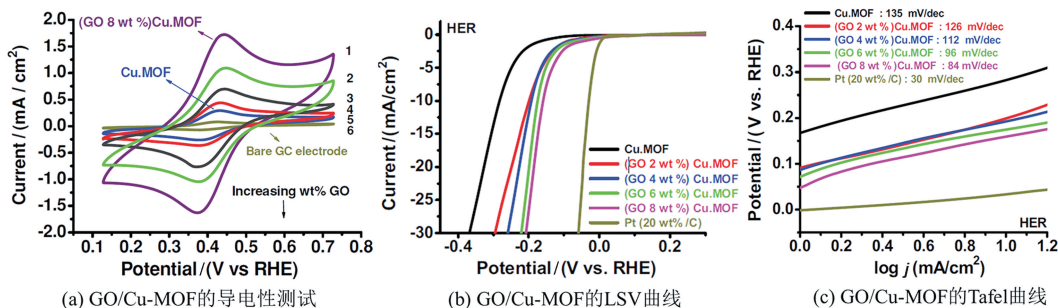


图 6 GO/Cu-MOF 复合材料的电化学性能测试^[56]

Fig. 6 Electrochemical performance test of GO/Cu-MOF composites^[56]

Zhu 等^[52]于 2019 年报道了一种 Co-BDC/MoS₂ 复合催化材料。该材料的合成分为两步,首先通过锂离子插层法将块状的 MoS₂ 剥离成纳米片状,然后将其置于含有 Co²⁺ 和对苯二甲酸的溶液中,通过超声辅助法得到。需要指出的是,第一步是在氩气氛下利用正丁基锂完成的,该试剂具有潜在自燃风险,因而发展替代的方法会使材料制备更具有安全性和经济性。在 HER 方面,Co-BDC/MoS₂ 在 1mol/L KOH 电解液中的 η_{10} 值为 248mV,显著低于 Co-BDC (529mV) 和 MoS₂ (349mV)。Co-BDC/MoS₂ 的 Tafel 斜率为 86mV/dec,低于 Co-BDC (111mV/dec) 和 MoS₂ (109mV)。在稳定性方面,Co-BDC/MoS₂ 在 2000 次 CV 前后的极化曲线基本不变,同时也可在 10mA/cm² 电流密度下稳定催化 15h 以上。分析表明 Co-BDC/MoS₂ 复合材料 HER 性能增强的原因在于:①该材料的二维形貌能有效促进物质传输和暴露更多的催化位点;②在碱性 HER 反应中,Co-BDC 能够促进 H₂O 和 OH⁻ 的解离(即 Volmer 过程),从而让 MoS₂ 催化析氢(Tafel 或 Heyrovsky 过程)更加有效;③Co-BDC 的引入使得 MoS₂ 发生部分晶相转变,不仅提高了导电性,而且暴露出更多的活性位点。

MOF@Pt 复合材料。他们首先通过超声辅助法合成出二维 Ni-MOF 材料,然后将 H₂PtCl₆ 加入 Ni-MOF 的乙醇分散液中,65℃ 加热 6h,乙醇为还原剂将 Pt 纳米粒子原位负载在 Ni-MOF 的表面,得到 Ni-MOF@Pt。在合成方面,H₂PtCl₆ 价格高,使得制备材料经济性差。相对于 Ni-MOF 在酸或碱条件下几乎没有催化活性,Ni-MOF@Pt 在 0.5mol/L H₂SO₄ 条件下的 η_{10} 值为 43mV, Tafel 斜率为 30mV/dec; Ni-MOF@Pt 在 1mol/L KOH 条件下的 η_{10} 值为 102mV, Tafel 斜率为 88mV/dec,甚至低于商用 Pt/C 催化剂。总之,相比单纯的 Ni-MOF 材料,Ni-MOF@Pt 复合材料在酸性和碱性下均表现出优异的催化活性。

Liu 等^[57]报道了一种过渡金属磷化物和 MOFs 的复合材料,在全 pH 范围实现了堪比 Pt/C 的析氢性能。该材料的合成大致分为三步(图 7(a)):①硝酸钴、尿素和氟化铵通过水热法在碳纸上原位生长出 Co(OH)F 针状材料;②将上述材料置于氮气气氛的管式炉中,与咪唑热蒸汽反应,形成 Co-MOF 纳米棒材料;③利用次磷酸钠将 Co-MOF 磷化,在其表面均匀形成一层 CoP,从而将具有强结合氢能力和高导电性的 CoP 与多孔结构的 MOFs 结合,得到 CoP/Co-MOF 复合材料。上述材料的制备步骤比较繁琐,且当前使用材料

Rui 等^[54]报道了一种贵金属高分散的 Ni-

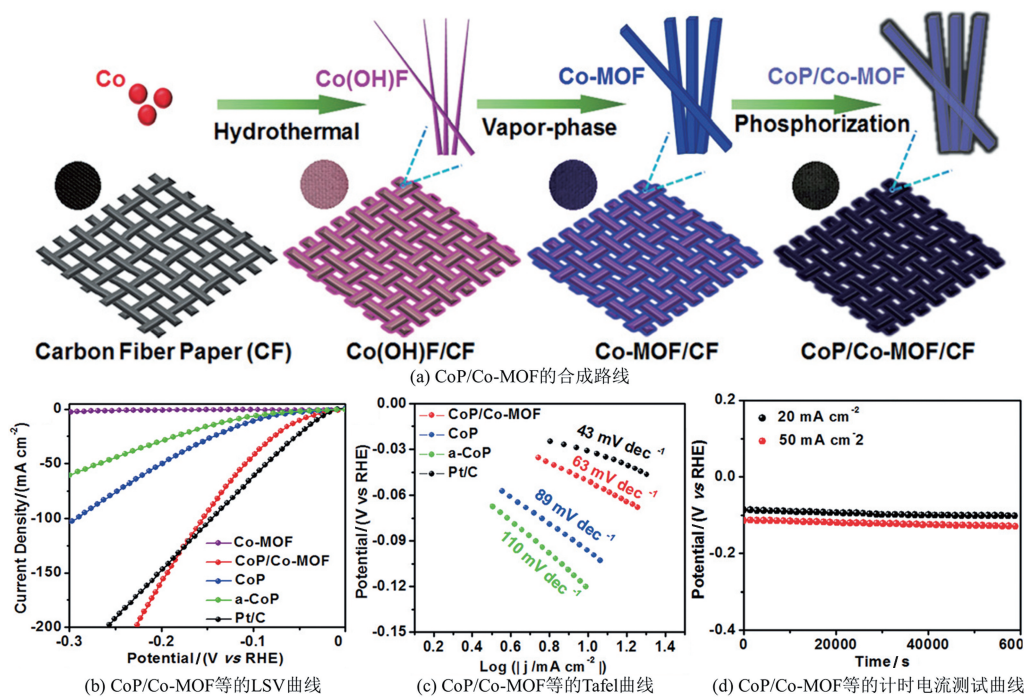


图 7 CoP/Co-MOF 的合成路线和析氢性能曲线^[57]

Fig. 7 The synthesis and HER curves of CoP/Co-MOF composites^[57]

大小为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$, 未来需开展材料放大制备方面的研究。

CoP/Co-MOF 在 1 mol/L 磷酸盐缓冲液中制氢过电位 η_{10} 为 49 mV , Tafel 斜率为 63 mV/dec (图 7(b) 和 (c)), 在 50 mA/cm^2 电流密度下稳定催化 16.6 h 以上 (图 7(d))。此外, 该复合材料在 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 和 1 mol/L KOH 电解液的 η_{10} 分别为 27 和 34 mV , 均与商业 Pt/C 催化剂相当, 也几乎超过了所有已报道的非贵金属电催化剂。

2021 年, Cheng 等^[45] 报道了一种在 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ 纳米盒表面包覆导电 Cu-MOF 超薄层的 $\text{Fe}(\text{OH})_x @ \text{Cu-MOF}$ 复合材料。该材料的合成分为三步: ①以硫酸铜、柠檬酸钠、氢氧化钠、抗坏血酸为原料按一定顺序加入水中反应, 得到纳米 ($\sim 900 \text{ nm}$) 立方体; ②将 Cu_2O 纳米立方体与配体 (2,3,6,7,10,11-六羟基三亚苯基苯) 在 DMF 和水的混合液中通过溶剂热法, 在纳米立方体表面合成出 Cu-MOF 材料, 得到 $\text{Cu}_2\text{O} @ \text{Cu-MOF}$ 核壳结构; ③通过氧化还原刻蚀策略, 利用 FeCl_3 将 $\text{Cu}_2\text{O} @ \text{Cu-MOF}$ 核心中的 Cu_2O 氧化置换为 $\text{Fe}(\text{OH})_x$, 得到 $\text{Fe}(\text{OH})_x @ \text{Cu-MOF}$ 核壳纳米复合材料 (其中 Cu-MOF 薄层厚度约 20 nm) (图 8(a))。XAFS 和 XPS 分析显示在 $\text{Fe}(\text{OH})_x @ \text{Cu-MOF}$ 纳米盒中存在大量配位不饱和的 Cu1-O2 位

点。在合成方面, 步骤略繁琐, 同时所用配体当前价格近 1500 元/克 。

将上述复合材料配成催化剂墨水滴涂到碳纸表面, 于碱性电解液 (1 mol/L KOH) 中表现出优异的析氢活性和稳定性。该催化剂在 10 mA/cm^2 电流密度下对应的过电位低至 112 mV , Tafel 斜率为 76 mV/dec , 优于 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ 、Cu-MOF 及二者混合而成的材料 (图 8(b) 和 (c))。该催化剂可在碱性介质中稳定催化 30 h 以上 (图 8(d))。DFT 研究指出 HER 性能提高的原因在于: ①表面 Cu-MOF 存在大量配位不饱和的 Cu1-O2 位点; ②多孔 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ 的存在使 Cu-MOF 的活性位点暴露更充分; ③内部 $\text{Fe}(\text{OH})_x$ 与外部 Cu-MOF 的紧密结合改善了 HER 过程中的电荷转移动力学, 同时也提高了材料的稳定性。

2.3 MOFs 衍生催化材料

MOFs 是一种均匀且周期性原子分散的物质, 被广泛地作为有效的自我牺牲模板, 用于制备成具备多孔纳米结构功能材料^[24,30,31,47,58]。MOFs 衍生材料被广泛应用于电催化领域, 大致可分为非金属碳材料^[59]、金属化合物^[60,61]、金属/合金掺杂碳材料^[62-64]、金属化合物掺杂碳材料磷化物^[65-71] 和金属基单原子催化剂^[62,72-75]。

2018 年, Wang 等^[67] 报道了一种以 Cu-MOF

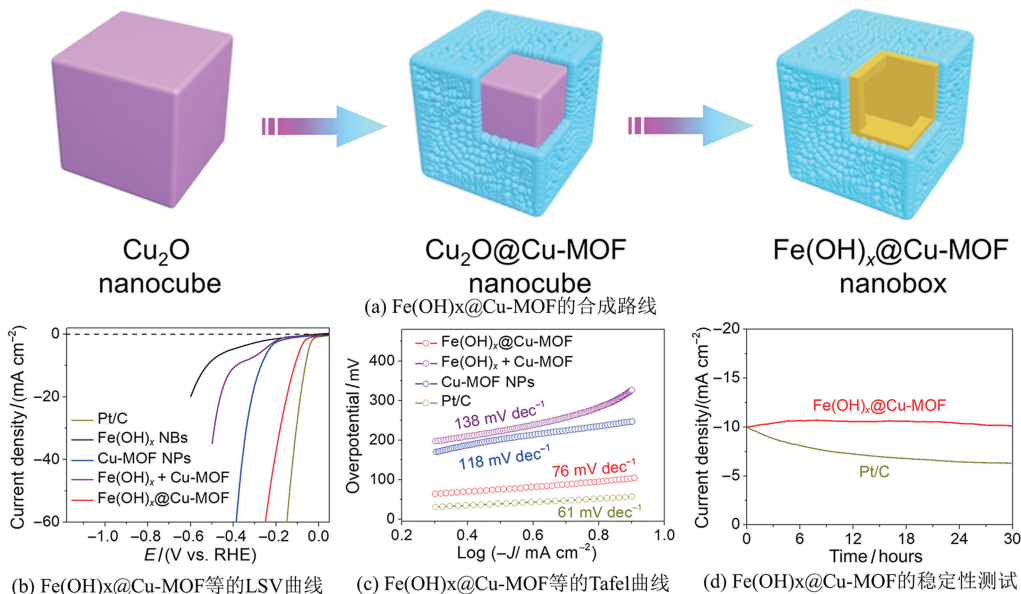


图 8 $\text{Fe}(\text{OH})_x@Cu\text{-MOF}$ 复合材料的合成路线和 HER 性能曲线^[45]

Fig. 8 The synthesis and HER curves of $\text{Fe}(\text{OH})_x@Cu\text{-MOF}$ composite^[45]

为单源牺牲模板,热解和磷化后制备一种由 N、P 共掺杂分级多孔碳包覆的 Cu_3P 纳米颗粒,即 $\text{Cu}_3\text{P}@NPPC$ 。该衍生材料的制备分为三步(图 9 (a)):①在 NaOH 碱性溶液中,以 Cu^{2+} 、羟基亚乙基二膦酸(磷源配体)和吡嗪(氮源配体)为原料,140℃回流 5h,得到氮、磷杂原子混配型 Cu-MOF 材料;②将上述 MOFs 材料置于流动氮气氛,650℃煅烧 4h,随后酸洗得到黑色粉末状的 Cu@NPPC 材料;③将 Cu@NPPC 与 10 倍质量的次磷酸钠研磨混匀,置于流动氮气氛,250℃磷化 2h,得到目标产物 $\text{Cu}_3\text{P}@NPPC$ 。

得益于氮、磷掺杂碳基质的多孔结构以及

Cu_3P 纳米颗粒的协同作用,该金属化合物掺杂型碳材料表现出优异的 HER 性能。在酸性电解液(0.5mol/L H_2SO_4)中,该催化剂的过电势 η_{10} 为 89mV, Tafel 斜率为 76mV/dec,优于 Cu_3P 粉体材料(η_{10} 为 292mV 和 117mV/dec)和其他大部分已报道的过渡金属磷化物材料(图 9(b))。在稳定性方面,该衍生材料可在 3000 次 CV(50 ~ -200mV vs. RHE, 扫速 100mV/s)后,催化电流基本保持不变;恒电位测试表明该催化剂在 11h 恒电位测试后活性保持 93%(图 9(c)),作者指出外周碳壳的存在对于提高其催化稳定性具有显著作用。

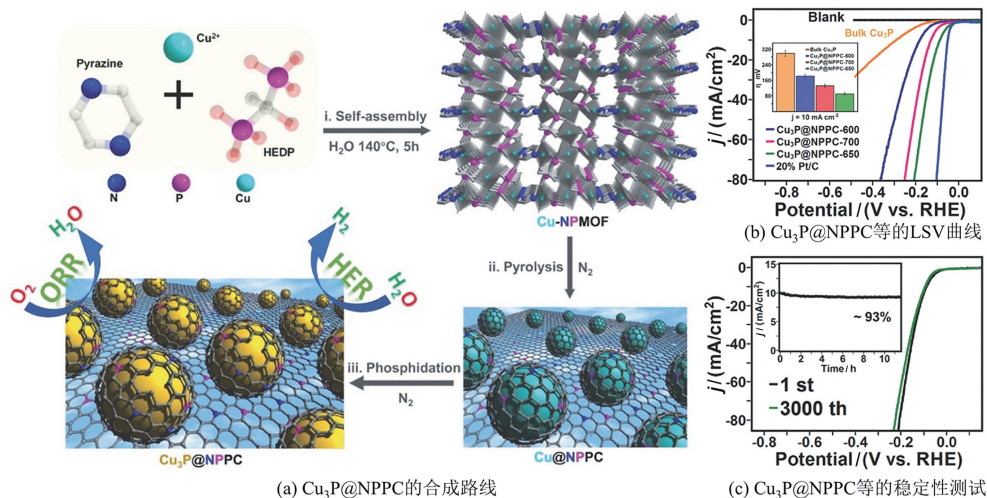


图 9 $\text{Cu}_3\text{P}@NPPC$ 的合成路线和 HER 性能曲线^[67]

Fig. 9 The synthesis and HER curves of $\text{Cu}_3\text{P}@NPPC$ composite^[67]

同年,Chen 等^[72]报道了一种以 MOFs 为牺牲模板制备的钨单原子催化剂 W-SAC。该催化剂的合成方案为首先以 WCl_5 、 ZrCl_4 和氨基对苯二甲酸为原料通过溶剂热法合成出 $\text{WCl}_5/\text{UiO-66-NH}_2$, 然后将其置于 950°C 进行热解, 随后用 HF 溶液处理以去除不必要的氧化锆, 最终得到 W-SAC。需指出的是 HF 腐蚀性极强, 对于材料的重复和大规模合成不利。也许可用其他金属 (如 Zn) 代替 Zr 来合成 MOFs 模板以避免后续 HF 的引入。作者发现 UiO-66-NH_2 中未配位的氨基对于阻止钨的聚集具有至关重要的作用。BET 测试显示该材料仍具有多孔结构, 其比表面为 $536\text{m}^2/\text{g}$ 。高角环形暗场扫描透射电镜 (HAADF-STEM) 和 XAFS 光谱分析表明钨原子分散性良好。W-SAC 在 0.1mol/L KOH 条件下的 η_{10} 为 85mV , Tafel 斜率为 $53\text{mV}/\text{dec}$, 可媲美商业 Pt/C 催化剂。此外, W-SAC 在 10000 次 CV 后的极化曲线基本保持不变, 表明了其极高的催化稳定性。DFT 计算表明单原子催化剂中的 $\text{W}_1\text{N}_1\text{C}_3$ 部分对于其 HER 性能具有至关重要的作用。

2019 年, Qiu 等^[63]通过将双金属 CuRu-MOF

高温热解制备出一种具有分层多孔结构的 Ru-HPC 材料。首先以 Cu^{2+} 、 Ru^{3+} 和 1,3,5-苯三羧酸进行溶剂热合成得到 CuRu-MOF , 然后将该 MOF 置于氩气氛下热解得到 CuRu-C 材料; 随后将其浸泡于 FeCl_3 水溶液中以去除 Cu , 在产生大量的中/大孔同时也能让 Ru 暴露更充分, 从而制备出 Ru-HPC 材料 (图 10(a))。该材料的制备同样涉及贵金属的引入。在 HER 方面, 该材料在 1mol/L KOH 中的过电势 η_{25} 和 η_{50} 分别为 22.7 和 44.6mV , 几乎为商业 Pt/C 的一半 (图 10(b))。如图 10(c), 其 Tafel 斜率为 $33.9\text{mV}/\text{dec}$, 低于同等条件下 Pt/C ($41\text{mV}/\text{dec}$), 该过程符合 Volmer-Tafel 机理。上述材料在 3000 次 CV 循环后的极化曲线基本不变 (图 10(d))。双金属 MOF 模板策略是合成高活性和稳定性电催化剂的有效方法, 即 CuRu-MOF 中 Ru 的均匀分布和浓度可控调节为后续热解获取具有超精细金属分布 Ru-HPC 的关键, MOF 的多孔性为后续中/大孔材料奠定了基础, 以及 Cu 粒子的去除极大暴露了 Ru 的催化位点, 保证了该材料可用于高效催化 HER。

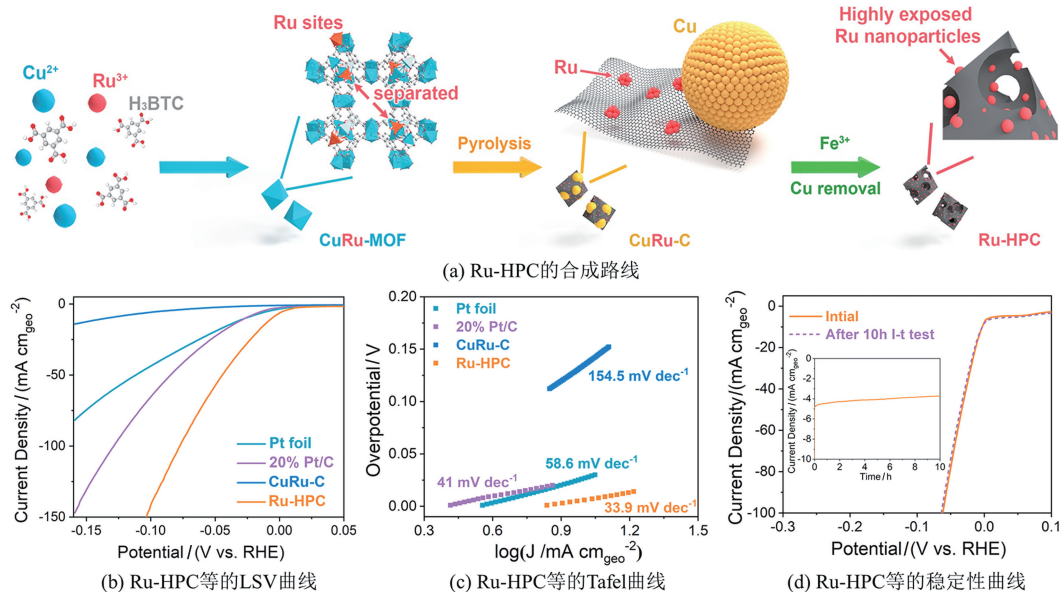


图 10 Ru-HPC 的合成路线和 HER 性能曲线^[63]

Fig. 10 The synthesis and HER curves of Ru-HPC^[63]

2020 年, Wan 等^[74]通过对封装在 Zn/Co-MOF 的三苯基膦进行原位磷化, 合理设计出一种 $\text{Co}_1\text{-P}_1\text{N}_3$ 原子界面结构的单原子催化剂, 命名为 Co-SA/P-原位 。该 MOFs 衍生催化剂通过两步法制得 (图 11(a)): ①将三苯基膦加入含有 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 和 2-甲基咪唑的 MOFs 前驱体溶

液, 120°C 溶剂热反应 4h, 将 PPh_3 封装到 ZnCo-MOF 中, 得到 P@Zn/Co-MOF 复合材料; ②将上述材料置于氮气氛围的管式炉中, 950°C 热解 3h 而成, 其中的 Zn 会因在 950°C 挥发而被去除, 其比 W-SAC^[72] 的步骤更少, 操作性更强。电化学实验表明, 单原子催化剂 Co-SA/P-原位 在酸性

电解液中表现出增强的 HER 性能,其过电势 η_{10} 为 98 mV, Tafel 斜率为 47 mV/dec, 优于具有 $\text{Co}_1\text{-N}_4$ 原子界面结构的其他参比催化剂(图 11(b))。该催化剂可在特定电流密度下稳定催化 30 h 以上(图 11(c))。XAFS 分析和 DFT 计算

表明键长扩展的高价 $\text{Co}_1\text{-P}_1\text{N}_3$ 原子界面结构对于提高 HER 性能起着至关重要的作用。上述策略可应用于其他 3d 过渡金属(Mn、Fe、Ni 和 Cu 等),为今后高性能单原子催化剂的开发奠定了基础。

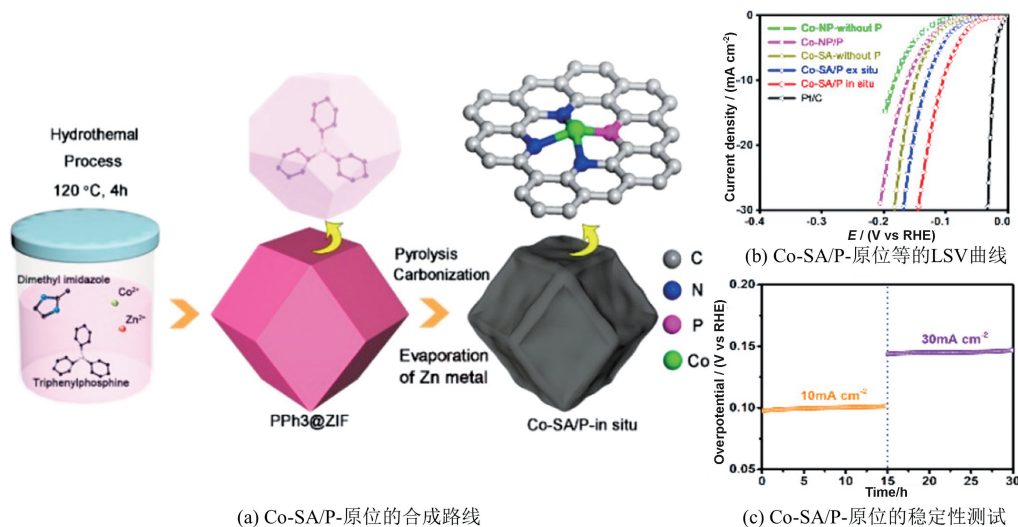


图 11 Co-SA/P-原位的合成路线和 HER 性能^[74]

Fig. 11 The synthesis and HER curves of Co-SA/P-in situ^[74]

3 结语

本文介绍了 HER 反应机理和催化剂相关的评价指标,同时在纯 MOFs、MOFs 复合及其衍生材料三个方面综述了国内外研究者在过渡金属 MOFs 基催化剂于 HER 领域应用的最新进展,并梳理和总结出一系列提高催化性能的相关因素。即,引入双金属、功能\导电的配体、设计孔径尺寸和 2D 拓扑结构、调控纳米片形貌和与导电基底结合,以及与特定功能材料复合掺杂与合理设计多级结构等可在调控电子结构、暴露更多活性位点和改善导电性等方面提高 MOFs 基材料的催化性能,目前已取得一系列进展。

本研究领域面临的挑战和机遇概述如下:

(1)原材料的昂贵和反应条件的严苛使得 MOFs 成本较高,如何对具备优异性能的 MOFs 基材料进行绿色低碳大规模合成是未来必须面对的一个重要议题。特别是,部分 MOFs 衍生材料结构会由于高温煅烧而严重坍塌,在阻碍对 MOFs 结构进行合理设计的同时,也会使得催化材料的合成成本显著增加。

(2)在未来工业应用中,MOFs 基催化剂的热稳定性、水/化学稳定性、机械稳定性和催化稳定性等因素均需进行考虑和进一步提升。

(3)尽管已合成出一些性能优异 MOFs 基催化材料,但关于其具体催化机理和中间体的表征尚不清晰,有必要引入先进的原位和非原位表征技术和强大的理论计算技术以深入探究其催化机理。上述问题的揭示将会对将来设计和制备性能优异的 MOFs 基催化剂具有重要的指导意义。

(4)工业条件下的电解水制氢需要在大电流密度(大于 200 mA/cm^2)下进行^[76,77],例如欧盟燃料电池与氢能企业联盟期望质子交换膜反应器的目标电流密度在 2030 年达到 2500 mA/cm^2 以上。因此,除降低 10 mA/cm^2 电流密度对应的过电位外,研发出大电流密度下过电位低和稳定性优异的 MOFs 基催化剂才能满足实际应用之需。

(5)目前的电解水制氢技术以电解槽隔膜材料角度主要分为碱性水电解(ALK)和质子交换膜(PEM)水电解两种技术,MOFs 材料普遍在浓碱(ALK 中的电解液通常为 20%~30% KOH 溶液)中稳定性差,因而研究者们未来也应着力于探索 MOFs 基催化材料在相应电解水技术的可能性和匹配度,为其进一步规模化应用奠定相关基础。

目前,MOFs 基电解水制氢催化剂的研发尚处于基础研究阶段,其商业应用存在不确定性,然

而科学家们初步取得了系列不错的进展。如能克服上述难题,研制出可面向应用的高效、稳定和廉价的催化剂,能大大降低电解水制氢的成本,助推利用风电、光伏发电和水电等不稳定电力和其他富余波谷电力从水中不断获取可持续的清洁能源,加速实现“碳达峰,碳中和”美好愿景。

参 考 文 献

[1] Momirlan M, Veziroglu T N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* , 2002, 6 (1-2): 141~179.

[2] Veziroğlu T N, Şahi S. *Energy Convers. Manage.* , 2008, 49 (7): 1820~1831.

[3] Lubitz W, Tumas W. *Chem. Rev.* , 2007, 107 (10): 3900~3903.

[4] Dunn S. *Int. J. Hydrogen Energy* , 2002, 27 (3): 235~264.

[5] Balat M. *Int. J. Hydrogen Energy* , 2008, 33 (15): 4013~4029.

[6] Turner J A. *Science* , 2004, 305 (5686): 972~974.

[7] Wang M, Wang Z, Gong X, et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.* , 2014, 29: 573~588.

[8] Zeng K, Zhang D. *Prog. Energy. Combust. Sci.* , 2010, 36 (3): 307~326.

[9] 郭博文, 罗聃, 周红军. *化工进展* , 2021, 40 (6): 2933~2951.

[10] Pagliaro M, Konstandopoulos A G. *Solar Hydrogen: Fuel of the Future*. Royal Society of Chemistry, 2012: 40~81.

[11] Roger I, Shipman M A, Symes M D. *Nat. Rev. Chem.* , 2017, 1: 0003.

[12] 邹莹兵, 詹婷婷, 马秀玲, 等. *化学通报* , 2021, 84 (11): 1130~1140.

[13] 肖洁琼, 吴小宁, 王倩, 等. *化学通报* , 2021, 84 (3): 215~224.

[14] Anantharaj S, Ede S R, Sakthikumar K, et al. *ACS Catal.* , 2016, 6 (12): 8069~8097.

[15] Wang J, Zhang H, Wang X. *Small Methods* , 2017, 1 (6): 1700118.

[16] Xu S, Zhao H, Li T, et al. *J. Mater. Chem. A* , 2020, 8 (38): 19729~19745.

[17] Sun Y, Zhang T, Li C, et al. *J. Mater. Chem. A* , 2020, 8 (27): 13415~13436.

[18] Zheng Y, Jiao Y, Li L H, et al. *ACS Nano* , 2014, 8 (5): 5290~5296.

[19] Zhou W, Jia J, Lu J, et al. *Nano Energy* , 2016, 28: 29~43.

[20] Furukawa H, Cordova K E, O' keeffe M, et al. *Science* , 2013, 341 (6149): 1230444.

[21] Zhou Y, Abazari R, Chen J, et al. *Coord. Chem. Rev.* , 2022, 451: 214264.

[22] Jiao L, Wang Y, Jiang H L, et al. *Adv. Mater.* , 2018, 30 (37): e1703663.

[23] Liao P-Q, Shen J-Q, Zhang J-P. *Coord. Chem. Rev.* , 2018, 373: 22~48.

[24] Wang H F, Chen L, Pang H, et al. *Chem. Soc. Rev.* , 2020, 49 (5): 1414~1448.

[25] Qiu T, Liang Z, Guo W, et al. *ACS Energy Lett.* , 2020, 5 (2): 520~532.

[26] Zhang K, Liang Z, Zou R. *Sci. China Chem.* , 2020, 63 (1): 7~10.

[27] Tan J B, Li G R. *J. Mater. Chem. A* , 2020, 8 (29): 14326~14355.

[28] 刘璐, 李海明, 龙锐, 等. *长春工程学院学报* , 2021, 22 (3): 79~83.

[29] Gao J, Huang Q, Wu Y, et al. *Adv. Energy Sust. Res.* , 2021, 2 (8): 2100033.

[30] Radwan A, Jin H, He D, et al. *Nano-Micro Lett.* , 2021, 13 (1): 132.

[31] Wei Y S, Zou L, Wang H F, et al. *Adv. Energy Mater.* , 2021, 12 (4): 2003970.

[32] Zhang B, Zheng Y, Ma T, et al. *Adv. Mater.* , 2021, 33 (17): 2006042.

[33] Zhang L, Zhang K, Wang C, et al. *Small* , 2021, 17 (52): 2102201.

[34] Luo X, Abazari R, Tahir M, et al. *Coord. Chem. Rev.* , 2022, 461: 214505.

[35] Skúlason E, Tripkovic V, Björketun M E, et al. *J. Phys. Chem. C* , 2010, 114 (42): 18182~18197.

[36] Han W, Li M, Ma Y, et al. *Front. Chem.* , 2020, 8: 592915.

[37] Fan L, Kang Z, Li M, et al. *Dalton Transac.* , 2021, 50 (17): 5732~5753.

[38] Sun Y, Xue Z, Liu Q, et al. *Nat. Commun.* , 2021, 12: 1369.

[39] Roy S, Huang Z, Bhunia A, et al. *J. Am. Chem. Soc.* , 2019, 141 (40): 15942~15950.

[40] Huang H, Zhao Y, Bai Y, et al. *Adv. Sci.* , 2020, 7 (9): 2000012.

[41] Duan J, Chen S, Zhao C. *Nat. Commun.* , 2017, 8: 15341.

[42] Li G, Chen P, Jiang W, et al. *Inorg. Chem.* , 2021, 60 (19): 14880~14891.

[43] Tang Y J, Zheng H, Wang Y, et al. *Adv. Funct. Mater.* , 2021, 31 (31): 2102648.

[44] Khalid M, Hassan A, Honorato A M B, et al. *Chem. Commun.* , 2018, 54 (78): 11048~11051.

[45] Cheng W, Zhang H, Luan D, et al. *Sci. Adv.* , 2021, 7 (18): eabg2580.

[46] Zhao S, Wang Y, Dong J, et al. *Nat. Energy* , 2016, 1: 16184.

[47] Li S, Gao Y, Li N, et al. *Energy Environ. Sci.* , 2021, 14 (4): 1897~1927.

[48] Wu Y-P, Zhou W, Zhao J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2017, 56 (42): 13001~13005.

[49] Zhou W, Wu Y-P, Wang X, et al. *CrystEngComm* , 2018,

[50] Wang X, Zhou W, Wu Y-P, et al. J. Alloys Compd., 2018, 753: 228~233.

[51] Tian J-W, Fu M-X, Huang D-D, et al. Inorg. Chem. Commun., 2018, 95: 73~77.

[52] Zhu D, Liu J, Zhao Y, et al. Small, 2019, 15 (14): e1805511.

[53] Ji Z, Trickett C, Pei X, et al. J. Am. Chem. Soc., 2018, 140 (42): 13618~13622.

[54] Rui K, Zhao G, Lao M, et al. Nano Lett., 2019, 19 (12): 8447~8453.

[55] Huang D D, Li S, Wu Y P, et al. Chem. Commun., 2019, 55 (31): 4570~4573.

[56] Jahan M, Liu Z, Loh K P. Adv. Funct. Mater., 2013, 23 (43): 5363~5372.

[57] Liu T, Li P, Yao N, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2019, 58 (14): 4679~4684.

[58] Liu J L, Zhu D D, Guo C X, et al. Adv. Energy Mater., 2017, 7 (23): 1700518.

[59] Lei Y, Wei L, Zhai S, et al. Mater. Chem. Front., 2018, 2 (1): 102~111.

[60] Du Y, Li Z, Liu Y, et al. Appl. Surf. Sci., 2018, 457: 1081~1086.

[61] Jiao Y, Hong W, Li P, et al. Appl. Catal. B, 2019, 244: 732~739.

[62] Fan L, Liu P F, Yan X, et al. Nat. Commun., 2016, 7: 10667.

[63] Qiu T, Liang Z, Guo W, et al. Nano Energy, 2019, 58: 1~10.

[64] Chen Z, Wu R, Liu Y, et al. Adv. Mater., 2018, 30 (30): 1802011.

[65] Ge Y, Dong P, Craig S R, et al. Adv. Energy Mater., 2018, 8 (21): 1800484.

[66] Lu X F, Yu L, Zhang J, et al. Adv. Mater., 2019, 31 (30): 1900699.

[67] Wang R, Dong X-Y, Du J, et al. Adv. Mater., 2018, 30 (6): 1703711.

[68] Lu X F, Yu L, Lou X W. Sci. Adv., 2019, 5 (2): eaav6009.

[69] Liu X, Li W, Zhao X, et al. Adv. Funct. Mater., 2019, 29 (35): 1901510.

[70] Zhuang Z, Wang Y, Xu C-Q, et al. Nat. Commun., 2019, 10: 4875.

[71] Xu H, Fei B, Cai G, et al. Adv. Energy Mater., 2020, 10 (3): 1902714.

[72] Chen W, Pei J, He C-T, et al. Adv. Mater., 2018, 30 (30): 1800396.

[73] Wang Z, Shen K, Chen L, et al. Sci. China Chem., 2022, 65 (3): 619~629.

[74] Wan J, Zhao Z, Shang H, et al. J. Am. Chem. Soc., 2020, 142 (18): 8431~8439.

[75] Zhao W, Wan G, Peng C, et al. ChemSusChem, 2018, 11 (19): 3473~3479.

[76] Xu Y, Wang C, Huang Y, et al. Nano Energy, 2021, 80: 105545.

[77] Yu F, Yu L, Mishra I K, et al. Mater. Today Phys., 2018, 7: 121~138.

(上接第 558 页)

[42] Zhang B, Sheng W, Liu Y, et al. Anal. Chim. Acta, 2020, 1130: 117~125.

[43] 张彪, 黄娜, 张万利, 等. 食品科学, 2021, 42(14): 270~275.

[44] Lai Y, Feldman K L, Clark R S. Crit. Care Med., 2005, 33: S433~S434.

[45] Hu G, Sheng W, Li J, et al. Anal. Chim. Acta, 2017, 982: 185~192.

[46] Xu Y, Ma B, Chen E, et al. Front Chem., 2020, 8: 759.

[47] Chen Y, Fan F, Fang G, et al. Mikrochim. Acta, 2020, 187(10): 573.

[48] Wang Y, Zhao X, Zhang M, et al. J. Hazard. Mater., 2021, 406: 124703.

[49] Liang Y, Huang X, Yu R, et al. Anal. Chim. Acta, 2016, 936: 195~201.

[50] Wu Y, Guo W, Peng W, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2017, 9(11): 9369~9377.

[51] Ju C, Tang Y, Fan H, et al. Anal. Chim. Acta, 2008, 621 (2): 200~206.