

碳纳米管负载 NiFe 催化剂的制备及析氧性能研究

王凯, 陈春翔, 刘志琪, 闫蕊*
(太原工业学院材料工程系, 山西太原 030008)

摘要:以碳纳米管(CNT)为前驱体,通过改变在水热釜中的反应时间、温度及 NiFe 双层氢氧化物的负载量制备不同的 NiFe/碳纳米管复合电解水催化剂,将碳纳米管独特的中空微观结构、高比表面积、高导电性与 NiFe 催化剂的高催化活性相结合,制备了一种高效率纳米复合电解水催化剂。利用扫描电镜、电化学分析、激光拉曼、X 射线衍射等分析方法研究反应温度、时间和 NiFe 负载量对 NiFe/碳纳米管复合催化剂的析氧性能(OER)影响,结果表明,反应温度为 150℃、反应时间为 8 h 下制备的 NiFe/碳纳米管复合催化剂的电催化析氧活性最高。

关键词:碳纳米管;NiFe 催化剂;OER;电解水

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0135-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.027

Preparation of carbon nanotubes supported NiFe catalyst and study on its oxygen evolution performance

WANG Kai, CHEN Chun-xiang, LIU Zhi-qi, YAN Rui*

(Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: NiFe is used as precursor and carbon nanotubes (CNTs) is used as carrier, different NiFe/carbon nanotubes composite catalysts for water electrolysis is prepared by adjusting reaction time, temperature and the loading amount of NiFe double hydroxide. These catalysts combine unique hollow structure, high specific surface area and high conductivity of CNTs with high catalytic activity of NiFe. The effects of reaction temperature, time and NiFe loading amount on the oxygen evolution performance of NiFe/CNTs composite catalysts are investigated by means of scanning electron microscopy, electrochemical analysis, laser Raman and X-ray diffraction. It is shown that electrocatalytic oxygen evolution activity of NiFe/CNTs composite catalysts prepared at 150℃ in 8 h reaches the optimum.

Key words: carbon nanotubes; NiFe catalyst; OER; water electrolysis

电解水制氢被认为是一种很有前途的清洁能源制氢方法^[1-2]。而析氧反应(OER)也被称为水的氧化,是电解水中一个重要的过程。该过程由于涉及到非活性四质子耦合电子转移与动力学能量壁垒,被认为是电解水制氢的关键步骤^[3-4]。因此,研究者们致力于开发高效电催化剂来加速动力学过程和降低 OER 中的过电位。

目前,最先进的 OER 催化剂为二氧化钌(RuO₂)和二氧化铱(IrO₂),其在 10 mA/cm² 的电流密度下的过电位大约为 300 mV。尽管这些贵金属催化剂的催化活性很高,但是昂贵的价格和资源稀缺性给析氧催化剂的产业化应用和进一步发展带来了严重限制^[5]。

因此,寻找稳定的 OER 电催化剂变得非常必

要。杜世超等^[6]通过液相剥离法制得 NiFe 水滑石纳米薄片,具有很好的电化学性能,并且稳定性很好。曹寅亮等^[7]采用恒电流电沉积法制得镍硫多孔析氢电极,并且利用涂覆热分解法制备了泡孔状的 Ni-RuO₂-CeO₂ 复合镍基析氢电极,通过对不同条件下制得电极的测试发现, Ni-S、Ni-Sn 等多孔镍电极有着优异的析氢性能。王书英^[8]通过电沉积法制备出 NiCo/碳纳米管海绵复合材料,通过不同的配比及调控发现,该材料制成的电极在不同的 pH 环境下都能表现出很好的电解水催化效果。陈良木^[9]以聚氨酯泡沫为基体,利用电沉积法制备了 Ni-Co-Mn 泡沫合金,研究发现单合金析氢催化效果并不明显,但泡沫合金在一定沉积电流密度下具有优异的析氢催化效果。Chhowalla^[10]采用 CVD 法

收稿日期:2021-04-20;修回日期:2021-07-08

基金项目:山西省高等学校科技创新项目(2020L0652)

作者简介:王凯(1986-),男,博士后,讲师,研究方向为新型炭材料的电化学性能研究,wangkaityuan@126.com;闫蕊(1985-),女,博士,副教授,研究方向为石墨烯基聚合物以及氧还原、氧析出电催化剂的研究,通讯联系人,ruiyan1127@163.com。

制备了二硫化钼纳米层,通过研究和分析证明,该片层结构有较好的催化活性,但对电子运输性能较差,导致其析氢催化性能较差。Jin 等^[11]利用电沉积法制备出了一种三维 Ni-Co 碳纳米管复合材料,该材料由于拥有独特的立体结构,造就了巨大的比表面积,有助于运输电子,所以电化学性质稳定、导电性能好,在碱性环境下有较低的析氧过电位。

笔者以碳纳米管为前驱体材料,通过负载 NiFe 改变水热釜中反应的时间、温度及 NiFe 负载量制备不同的 NiFe/碳纳米管复合电解水催化剂,将碳纳米管独特的中空微观结构、高比表面积、高导电性和 NiFe 的高活性结合起来,制备一种高效率纳米复合材料电解水催化剂。利用扫描电镜、电化学分析、激光拉曼、X 射线衍射探究反应温度、时间和 NiFe 负载量等对 NiFe/碳纳米管复合催化剂析氧性能的影响。

1 材料与试剂

1.1 原材料

碳纳米管,深圳金百纳纳米科技有限公司生产; $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、柠檬酸钠、尿素,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 试样制备

(1)称量 40 mg 的碳纳米管,放至 100 mL 的烧杯中,量取去离子水 20 mL、无水乙醇 10 mL 加入烧杯,称取尿素 67.2 mg、柠檬酸钠 24 mg 加入烧杯中。

(2)配制 1 mol/L FeCl_3 、1 mol/L NiCl_2 溶液,并分别量取 4.8、1.6 mL 加入烧杯中。

(3)用塑料薄膜把烧杯封口,放入超声波清洗机中超声处理 30 min。然后倒入水热釜中。

(4)将水热釜置于烘箱中设定温度分别为 120、130、150℃,时间分别为 5、8、12、24 h,让其反应。

(5)反应结束将冷却后的溶液放入离心机中离心 10 min,多次清洗之后移入表面皿中,在 80℃ 鼓风干燥箱中干燥 3~4 h。

(6)将干燥后的块状产品研磨粉碎,各自装入小口径玻璃瓶中,制样完毕。

1.3 电极的制备

用 500 mL 容量瓶配置 1 mol/L 的氢氧化钾溶液为电解液。将抛光布沾至玻璃板上,倒少许 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 抛光粉,用八字法将工作电极打磨光亮。随后配制 4 mg/mL 的电极液:称取试样 4 mg,然后加入去离子水、无水乙醇、膜溶液等配制 1 mL 混合溶剂,配好后放入超声清洗机中超声分散 30 min 让其

均匀分散。最后用移液枪分多次共移取 15 μL 电极液置于工作电极的金属表面中心,让其干燥成膜。

1.4 析氧性能的测试

所有样品的电化学性能测试均采用上海辰华 760E 电化学工作站,利用传统三电极体系进行测试。其中,电解池为传统的三电极烧杯,电解液为 1 mol/L KOH 碱性溶液;工作电极为负载有 NiFe/碳纳米管复合材料的玻碳电极; Hg/HgCl_2 为参比电极;铂片为对电极。

对试样进行测试前均需向电解池中均匀通入氧气 20 min,极化曲线(LSV)是在 0~1 V 电位下,以 20 mV/s 的扫描速率测得的电流密度-电势曲线。电化学阻抗(AC)是在 10 MHz~10⁵ Hz 的范围下测得。

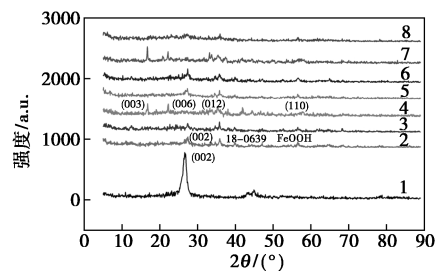
1.5 材料表征

利用德国布鲁克公司生产的 D8 Advanced 型 X 射线粉末衍射仪对样品的物相进行分析;利用日本 JEOL 公司生产的 JEM-7200E 型扫描电镜观察样品的微观形貌;利用英国 RENISHAW 公司生产的拉曼光谱仪获得样品的拉曼光谱。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

不同样品的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。



1—碳纳米管;2—120-5NiFe;3—120-5-NiFe/碳纳米管;
4—130-8-NiFe/碳纳米管;5—130-12-NiFe/碳纳米管;
6—130-24-NiFe/碳纳米管;7—150-8-NiFe/碳纳米管;
8—150-24-NiFe/碳纳米管

图 1 不同时间及温度下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,NiFe 与 CNTs 复合后,CNTs 26.5° 碳的特征峰(002)显著减弱。由 120℃、5 h 和 150℃、24 h 条件下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料与其他条件下的样品对比发现,反应时间对样品特征峰的影响较大,时间过短或过长时,均只表现出 FeOOH 的特征峰。130℃、8 h 和 150℃、8 h 得到的为 NiFe 双层氢氧化物(003、006、012、110 晶面)。

2.2 微观形貌的分析

不同条件下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的 SEM 图如图 2 所示。

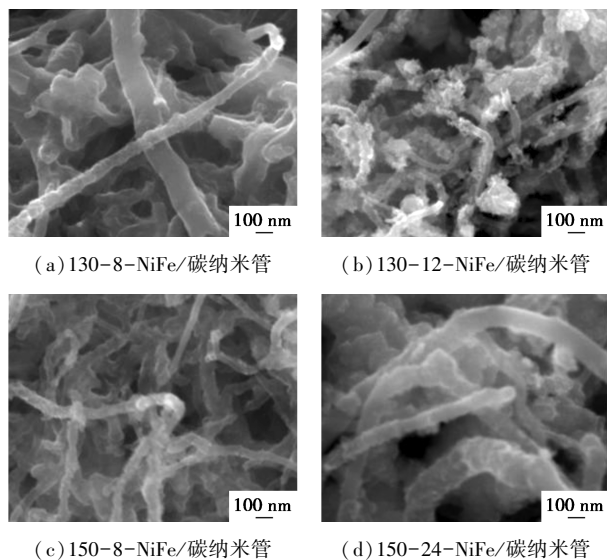
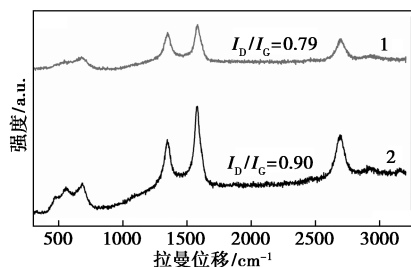


图 2 不同条件下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的 SEM 图

由图 2 中可以看出,130℃ 和 150℃ 下,8 h 的样品中,大多碳纳米管表面较为光滑,NiFe 颗粒负载量较少,且整体数量不多。而 130℃、12 h 和 150℃、24 h 下制备的样品中,碳纳米管负载 NiFe 颗粒较多,但是存在负载不均匀和较大的 NiFe 颗粒。对比观察可以发现,150℃、8 h 反应条件下得到的样品 NiFe/CNTs 结合比较均匀,暴露的 NiFe 催化活性点较多^[10-11]。

2.3 拉曼分析

不同反应温度、相同反应时间下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的拉曼谱图如图 3 所示。



1—130-8-NiFe/碳纳米管;2—150-8-NiFe/碳纳米管

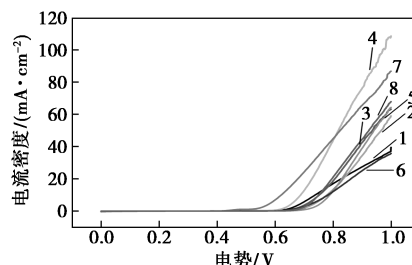
图 3 130℃ 与 150℃ 下反应 8 h 制得的 NiFe/碳纳米管复合材料的拉曼谱图

由图 3 中可以看出,当反应时间相同时,130℃ 与 150℃ 制得的样品的拉曼光谱大致相同,但 150℃ 下的强度稍低于 130℃ 下的强度,150℃ 时碳纳米管 D 峰与 G 峰的比值(0.90)明显大于 130℃ 时的值

(0.79),表明其晶体缺陷更大,暴露活性点增多,其理论电催化性能会更好^[12-13]。

2.4 电化学测试分析

不同条件下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的 LSV 曲线如图 4 所示。



1—碳纳米管;2—120-5NiFe;3—120-5-NiFe/碳纳米管;
4—130-8-NiFe/碳纳米管;5—130-12-NiFe/碳纳米管;
6—130-24-NiFe/碳纳米管;7—150-8-NiFe/碳纳米管;
8—150-24-NiFe/碳纳米管

图 4 不同条件下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的 LSV 曲线

从图 4 中可以看出,在制备的 7 个复合材料样品中,150℃、8 h 下制备的 NiFe/CNTs 复合材料覆涂电极后具有最好的电解水析氧性能,其电流密度为 10 mA/cm² 时的测试电位最低。与纯 CNTs、纯 NiFe 样品的极化曲线对比发现,NiFe 与 CNTs 复合后,其 OER 催化性能明显提高,尤其 130℃、8 h 和 150℃、8 h 下的 2 个样品,OER 催化性能显著高于其他反应时间下的样品,这是由于 NiFe 双层氢氧化物的高催化活性^[14-16]。除此以外,反应时间对 NiFe 的负载及复合材料的析氧催化性能影响明显,时间太短(120℃、5 h)不易负载,时间过长(130℃、24 h 和 150℃、24 h)又会导致负载过量且负载不均匀,从而影响催化活性。

不同条件下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的测试电位如表 1 所示。

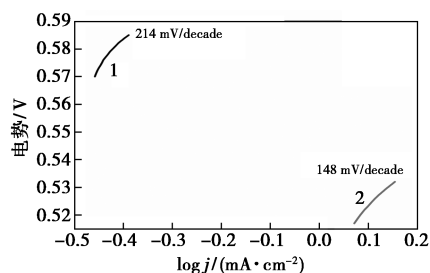
表 1 不同条件下制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的测试电位

样品编号	电势/V	η/V	样品编号	电势/V	η/V
1	0.6194	0.46	5	0.7494	0.59
2	0.6894	0.53	6	0.7794	0.62
3	0.7394	0.58	7	0.7794	0.62
4	0.7494	0.59	8	0.7894	0.63

注:1—150-8-NiFe/碳纳米管;2—130-8-NiFe/碳纳米管;3—碳纳米管;4—150-24-NiFe/碳纳米管;5—120-5-NiFe/碳纳米管;6—120-5NiFe;7—130-24-NiFe/碳纳米管;8—130-12-NiFe/碳纳米管。

室温下饱和甘汞电极的标准电极电位为 0.241 2 V, 水电解的电位为 1.228 V, 在实验过程中电解液为 1.0 mol/L KOH 溶液、pH 为 14, 计算得饱和甘汞电极理想析氧开始电位为 0.159 4 V, 则由公式 $\eta(V) = E - 0.1594$ 可以计算出阳极析氧过电位。由表 1 中可以看出, 样品的析氧过电位分别为 0.46 (150°C、8 h)、0.53 (130°C、8 h)、0.58 (CNTs)、0.59 (150°C、24 h)、0.59 (120°C、5 h)、0.62 (120°C、5 h 没有 CNTs)、0.62 V (130°C、24 h) 和 0.63 V (130°C、12 h), 其中 150°C、8 h 条件制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的析氧过电位为 0.46 V, 具有最低的析氧过电位, 这是由于反应过程中生成的 NiFe 双氢氧化物具有高的电催化活性。

塔菲尔曲线的斜率可以表征反应的难易程度^[17-20]。130°C 及 150°C 下反应 8 h 制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的塔菲尔曲线如图 5 所示。



1—130-8/NiFe/碳纳米管; 2—150-8/NiFe/碳纳米管

图 5 130、150°C 反应 8 h 制备的 NiFe/碳纳米管复合材料的塔菲尔曲线

由图 5 中可以看出, 130°C、8 h 的反应条件下所得试样的斜率为 214 mV/decade, 而在 150°C、8 h 的反应条件所得试样的斜率为 148 mV/decade, 说明 150°C、8 h 催化活性明显提高, 这也与前面所得的过电位数据相一致。

3 结论

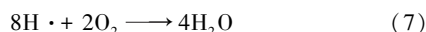
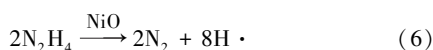
采用水热法制备了不同反应温度、时间及 NiFe 负载量的 NiFe/碳纳米管复合材料电解水析氧催化剂, 通过 SEM、XRD、激光拉曼和电化学测试等方法研究了样品的微观形貌、晶型结构, 以及不同的制备条件下制备的样品对其催化活性大小的影响。研究表明, NiFe 在碳纳米管上分散性较好, 可以有效地负载, 但反应时间对负载效果起着决定性影响, 在适当的反应时间下才能对电化学催化起到促进作用, 当 $\text{NiCl}_2 : \text{FeCl}_3$ 金属离子摩尔浓度为 3 : 1、CNTs 质量为 40 mg、反应温度为 150°C、反应时间 8 h 时, NiFe 负载最均匀, 且生成了利于析氧反应的镍铁双

层氢氧化物, 复合材料的晶体缺陷也较大, 理论电催化性能更好。通过对比研究分析发现, 其电催化析氧性能最优, 当电流密度为 10 mA/cm² 时, 其析氧过电位可低至 0.46 V, 明显优于其他条件下制得的样品。

参考文献

- [1] Rodriguez N M, Kim M S, Baker R T K. Carbon nanofiber: A unique catalyst support medium[J]. *Phys Chem*, 1994, 98: 13108-13111.
- [2] Baker R TK, Laubernds K, Wootsch A, et al. Pt/graphite nanofiber catalyst in n-hexane test reaction[J]. *Catal*, 2000, 193: 165-167.
- [3] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage[J]. *Nat Chem*, 2015, 7: 19-29.
- [4] Cano Z P, Banham D, Ye S, et al. Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 279-289.
- [5] 何洪波. 二氧化钛基纳米复合材料修饰阳极及其光催化辅助电解水制氢性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [6] 杜世超. 铁系金属化合物电催化分解水制氧性能及机制研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2016.
- [7] 曹寅亮. 高活性镍基析氢电极的制备及其在碱性条件下析氢行为研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [8] 王书英. 磷化物修饰碳纳米管海绵的制备及电解水制氢性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [9] 陈良木. 电解水析氢电极的制备工艺及性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
- [10] Xu Y, Tu W G, Zhang B W, et al. Nickel nanoparticles encapsulated in few-layer nitrogen-doped graphene derived from metal-organic frameworks as efficient bifunctional electrocatalysis for overall water splitting[J]. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605.
- [11] Sun Y F, Gao S, Lei F C, et al. Atomically-thin non-layered cobalt oxide porous sheets for highly efficient oxygen-evolving electrocatalysis[J]. *Chem Sci*, 2014, 5: 3976-3982.
- [12] Liang H F, Meng F, Acevedo M, et al. Hydroxide thermal continuous flow synthesis and exfoliation of nickel layered double hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis[J]. *Nano Lett*, 2015, 15: 1421-1427.
- [13] Zhao Z L, Wu H X, Jin Y D, et al. A high-performance binary ni-co hydroxide-based water oxidation electrode with three-dimensional coaxial nanotube array structure[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 4698-4705.
- [14] Zhang J Y, Xiao W, Xi P X, et al. Activating and optimizing activity of CO₂ for hydrogen evolution reaction through the synergic effect of n dopants and s vacancies[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2: 1022-1028.
- [15] Pan Y, Liu S J, Cao X, et al. Core-shell ZIF-8@ZIF-67 driven copolymer nanoparticle-embedded n doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2610-2618.

(下转第 144 页)



3 结论

(1) 采用等体积浸渍法制备了 NiO/ACF 催化剂, ACF 经过金属浸渍改性后, 少量活性组分的负载不会破坏 ACF 管束结构的有序性, 且会增加催化剂表面的活性位点, 有效提高 NiO/ACF 催化剂的催化除氧性能。在选择 Ni 为活性金属、Ni 质量分数为 10%、焙烧温度为 350℃、反应温度为 45℃ 时, 55 min 后 DO 去除率达到 91.11%, NiO/ACF 催化碳酰肼去除再生水中 DO 的速度和去除率得到明显提高。

(2) 通过对催化反应机理分析可知, 在 NiO/ACF 催化剂作用下, 碳酰肼能够在 45℃ 下水解生成联氨和 CO₂, 联氨也可以更快地分解为 N₂ 和 H·, H· 浓度的增加提高了 H· 与 DO 之间的反应速度, 从而大大提高除氧效率, 且反应产物对水质、输送管道和人员健康没有危害。

参考文献

- [1] 贾青倩. 中国水资源现状不容乐观[J]. 电网与清洁能源, 2008, 24(8): 77-77.
- [2] 吴应华, 陈坤徒. 浅谈我国城市污水的再生利用现状及对策[J]. 化工设计通讯, 2016, (1): 165-166.
- [3] Lefebvre, Olivier. Beyond NEWater: An insight into singapore's water reuse prospects [J]. Current Opinion in Environmental Science & Health, 2018, (2): 26-31.
- [4] 建设部标准定额研究所, 上海沪标工程建设咨询公司, 哈尔滨工业大学, 等. 城市污水再生利用分类[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2002-12-20.
- [5] Seo G, Kim T J, Lim S, et al. The reduction of dissolved oxygen by hydrazine over platinum catalyst supported on disordered mesoporous materials[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 1998, 15(6): 611-614.
- [6] Moon J S, Park K K, Kim J H, et al. The reduction reaction of dissolved oxygen in water by hydrazine over platinum catalyst supported on activated carbon fiber[J]. Applied Catalysis A General, 1999, 184(1): 41-48.
- [7] Joseph M. Occupational safety and health guideline for hydrazine potential human carcinogen[M]. National Institute for Occupational Safety and Health, US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control, 1988.
- [8] Netherlands C I A, Vnci. Chemical safety sheets; Working safely with hazardous chemicals[M]. New York; Macmillan, 1991.
- [9] 肖栓柱. 碳酰肼在电厂化学中的应用[J]. 石化技术, 2017, 24(5): 51-54.
- [10] Kelley D G, Rogers D M, Swiecinski F J. Carbohydrazones as boiler water oxygen scavengers[J]. New Journal of Chemistry, 1993, 49(8): 318-327.
- [11] Jianying W, Fengyun Z, Yongqi H, et al. Modification of activated carbon fiber by loading metals and their performance on SO₂ removal[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(4): 478-485.
- [12] 唐嘉, 张静, 张永丽. 活性炭负载过渡金属催化剂的制备及催化性能研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2016, 33(1): 82-88.
- [13] 任建莉, 叶素娟, 陈俊杰, 等. 活化处理活性炭纤维的表面特性及其汞吸附性能[J]. 环境科学学报, 2010, 28(9): 81-86.
- [14] 唐晓东, 陆海, 李晶晶, 等. 低温一步法活性炭基脱硫剂的制备与评价[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(5): 633-640.
- [15] 李敏, 张智宏, 魏燕. Cu, Ag 改性活性炭常温脱除低浓度羰基硫化性能[J]. 精细化工, 2016, v.33(4): 390-395.
- [16] 米尼奥维奇. 硝酸盐岩石快速全分析[M]. 北京: 科学出版社, 1956.
- [17] 郭家秀, 梁娟, 楚英豪, 等. Ni 物种形态对 Ni/AC 催化剂低温脱硫性能的影响[J]. 催化学报, 2010, (3): 278-282.
- [18] Eom S Y, Ryu S K. Properties of differently shaped activated carbon fibers[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, 27(5): 1592-1595.
- [19] Fu R. The redox properties of activated carbon fibers and their applications[J]. New Carbon Materials, 1998, 125(11): 251-259.
- [20] Vasile-Pafili S M V, Bartzis J G. Experimental investigation and optimization of carbohydrazide application using different alkalization agents on boilers All-Volatile treatment[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(10): 1269-1275.
- [21] 水利电力部西安热工研究所, 甘肃电力试验研究所. 锅炉用水和冷却水分析方法联氨的测定[S]. 国家标准局, 1986-09-16.
- [22] Qi, Ji, Qiu, et al. Carbon nanotubes as catalysts for direct carbohydrazide fuel cells[J]. Carbon An International Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2015, 22(7): 478-486. ■
- [16] Deng J, Ren P J, Bao X H, et al. Enhanced electron penetration through an ultrathin graphene layer for highly efficient catalysis of the hydrogen evolution reaction[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 2100-2104.
- [17] Wang J, Qiu T, Chen X, et al. Hierarchical hollow urchin-like NiCo₂O₄ nanomaterial as electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline medium[J]. J Power Sources, 2014, 268: 341-348.
- [18] Wang F M, Li Y C, He J, et al. Selenium-enriched nickel selenide nanosheets as a robust electrocatalyst for hydrogen generation[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55: 6919-6924.
- [19] Gao Q, Huang C Q, Yu S H, et al. Phase-selective syntheses of cobalt telluride nanofleeces for efficient oxygen evolution catalysts[J]. Angew Chem Int Ed, 2017, 56: 7769-7773.
- [20] Bu Y F, Jang H, Kim S H, et al. Synergistic interaction of perovskite oxides and N-doped graphene in versatile electrocatalyst[J]. J Mater Chem A, 2019, 7: 2048-2054. ■

(上接第 138 页)