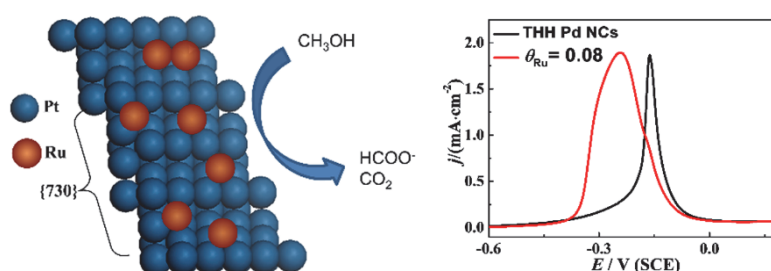


Modification of Tetrahedral Pd Nanocrystals with Ru and Their Performance for Methanol Electro-oxidation

GUO Jincheng, LIN Yanfen, TIAN Na*, SUN Shigang*

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: Direct methanol fuel cell (DMFC) is a potential clean energy facility because of abundant resources, easy storage, and high safety of methanol. However, the low activity, poor durability, and high price of the catalysts hamper the development of DMFC. High-index faceted nanocrystals usually show high catalytic activity for the electro-oxidation of small organic molecules due to high densities



of low-coordinated surface sites. Surface modification is an alternative approach for improving catalyst performance *via* ligand effect or electronic effect. Herein, we prepared tetrahedral Pd nanocrystals (THH Pd NCs) enclosed by {730} high-index facets *via* electrochemical square-wave potential deposition, and modified the THH Pd NCs with Ru using cyclic voltammetry (CV). The coverages of Ru (θ_{Ru}) were controlled by limiting the CV cycles. The electrocatalytic performance of the Ru-modified THH Pd NCs for methanol oxidation was studied using CV in an alkaline methanol solution. We found that Ru modification can greatly reduce the onset and peak potentials of methanol electro-oxidation from -0.33 to -0.39 V and from -0.16 to -0.26 V, respectively. The current densities at -0.3 V during methanol electro-oxidation increased with increasing θ_{Ru} from 0 to 0.08, and decreased with increasing θ_{Ru} from 0.08 to 0.27. When θ_{Ru} was 0.08, the current density on the Ru-modified THH Pd NCs reached $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, which was 10 times higher than that achieved for the THH Pd NCs. To detect the products at molecular level during methanol electro-oxidation, *in-situ* electrochemical Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy was applied. The spectra of both THH Pd NCs and Ru-modified THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$) showed that both CO_2 and formate were produced. The band intensities of CO_2 and formate on Ru-modified THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$) were 1.6- and 1.2-times larger than those of THH Pd NCs, respectively. However, the band intensity of CO_{ad} during methanol electro-oxidation was almost equal on the two catalysts, implying that the “CO poison path” is not suppressed by Ru modification. These results indicate that a small amount of Ru ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$) modification is beneficial for the electrocatalytic oxidation of methanol by enhancing the “formate path” at low potential. Overall, this study illustrates the influence of Ru modification of THH Pd NCs on its catalytic performance in methanol electro-oxidation, which throws light on the synthesis and application of catalysts with high activities.

Key Words: High-index facet; Tetrahedral Pd nanocrystal; Surface modification; Methanol

Received: October 23, 2018; Revised: November 12, 2018; Accepted: November 13, 2018; Published online: November 15, 2018.

*Corresponding authors. Email: tnsd@xmu.edu.cn (T.N.); sgsun@xmu.edu.cn (S.S.).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21573183) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (20720160045).

国家自然科学基金(21573183)和中央高校基本科研业务费(20720160045)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Ru 修饰 Pd 二十四面体纳米晶的合成及其甲醇电催化氧化性能

郭锦成, 林燕芬, 田娜*, 孙世刚*

固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005

摘要: 表面结构控制和表面异种金属修饰是调控催化剂反应性的重要方法。因此, 我们结合高指数晶面结构的高反应性与表面修饰异种金属, 合成具有{730}高指数晶面的钯二十四面体纳米晶, 并通过循环伏安扫描电沉积法得到Ru修饰的钯二十四面体纳米晶。电化学测试结果表明, 低的Ru覆盖度($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)可显著提高对碱性介质中甲醇电氧化的催化性能。电化学原位红外光谱结果表明, 少量Ru的修饰没有减少CO的生成, 而是促进了低电位下甲醇氧化成甲酸根。

关键词: 高指数晶面; Pd二十四面体; 表面修饰; 甲醇

中图分类号: O647; O646

1 引言

近几十年来, 化石燃料的大量使用所带来的能源和环境问题日益严重, 寻找高效、清洁的新能源迫在眉睫。直接液体燃料电池具有高能量密度、来源广泛、易储存运输等特点, 获得越来越多的关注¹。其中, 直接甲醇燃料电池(DMFC)由于电氧化效率较高而得到广泛的研究。然而其阳极氧化反应动力学迟缓且反应过程中催化剂容易被毒化, 长期限制了直接甲醇燃料电池的商业化推广²。Pt基催化剂在DMFC中具有较高的活性, 但其昂贵的价格以及较差的一氧化碳(CO)耐受性限制了它们大规模的商业应用。而价格较为低廉并且储量相对丰富的Pd金属催化剂对小分子电氧化过程中产生的类CO中间体具有较强的抗毒化能力, 有望代替Pt基金属催化剂³。

然而Pd对小分子电催化的活性和稳定性仍然较差, 因此需要进一步调控催化剂的表面组成及形貌来提升其催化性能。高指数晶面由于表面丰富的低配位台阶原子, 更容易与反应物分子作用, 促进化学键断裂, 通常具有较高的催化性能。研究表明, 在小分子电催化过程中, C-H、C-O⁴甚至C-C^{5,6}键的断裂都更容易发生在高指数晶面的台阶位上, 但也同时使毒化物种更容易生成⁷。

而异种金属的掺杂和修饰, 可以进一步提升电催化反应的活性和选择性⁸。Pd与其它金属的合金或者对Pd纳米催化剂进行修饰不仅可以减少贵金属Pd的用量, 还可以利用双功能效应、电子结构效应来提高催化剂的活性^{9,10}。例如为了提高Pd或者Pd/C催化剂的活性, 研究者们制备了多种Pd基双金属催化剂包括Pd-Ni¹¹、Pd-Au¹²、Pd-Pt¹³、Pd-Ir¹⁴和Pd-Ru¹⁵等, 并研究了它们催化小分子电氧化的活性。其中, PdRu催化剂由于存在Pd和Ru之间的双功能效应和配体效应从而具有优异的催化

活性及CO耐受性, 因此该催化剂被认为有望取代Pt基催化剂¹⁵。同时, 亦有文献报道在Ru/C表面修饰Pd所制得的Pd-Ru双金属纳米催化剂可提高其催化甲酸电氧化的电流密度。主要原因是Ru可以在相对较低的电位下和-OH相互作用形成Ru-OH物种, 促进CO毒性中间体的氧化¹⁷。

可以预见, 如果结合高指数晶面纳米晶催化剂的高活性表面和修饰Ru带来的抗毒化能力, 可以得到特殊性能的电催化剂。例如, 我们之前的研究发现: 以Bi原子修饰Pt二十四面体, 其对甲酸电氧化的催化活性随着Bi覆盖度的增加而增加, 并归因于Bi原子修饰带来的第三体效应和电子结构效应¹⁸; 而以Ru原子修饰Pt二十四面体, 可以显著提升低电位区催化甲醇氧化的活性, 这样的增强效应可用PtRu的双功能机理解释¹⁹。但是Ru在结构明确的Pd高指数晶面纳米晶表面的修饰行为和作用尚未见到报道。

因此本文通过电化学方波电位法制备Pd二十四面体纳米晶(THH Pd NCs), 然后利用循环伏安扫描在THH Pd NCs表面修饰Ru, 通过控制循环圈数调控表面Ru的覆盖度, 并考察其对于甲醇电催化氧化性能的影响, 为电催化剂的设计提供指导。

2 实验部分

2.1 实验试剂与仪器

氯化钯(PdCl₂)、三氯化钌(RuCl₃)、浓硫酸(H₂SO₄)均购自Alfa Aesar公司, 优级纯; 高氯酸(HClO₄)、氢氧化钠(NaOH)和甲醇(CH₃OH)购自国药集团化学试剂有限公司, 优级纯; N₂(99.99%)购自厦门林德气体公司。

电化学实验在三电极玻璃电解池中进行, 对电极为铂黑, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 文中所提及电位均相对于SCE。Pd二十四面体的制

备在美国EG&G公司的PAR-263A型恒电位仪上进行,方波电位沉积由自行编制的软件控制。

2.2 催化剂制备

THH Pd NCs的制备:将玻碳电极浸入含有 $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ PdCl}_2 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液的三电极玻璃电解池,施加方波电位程序处理:先在 1.2 V 极化 10 s 以清洁电极表面,然后在 -0.1 V 停留 0.02 s 进行电极表面成核,最后施加上限电位 0.7 V ,下限电位 0.3 V ,频率 100 Hz 的方波电位处理 45 min ,即可得到 $\{730\}$ 晶面围成的THH Pd NCs⁶。

Ru的修饰:将制备好的THH Pd NCs电极置于 $5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ RuCl}_3 + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,采用循环伏安扫描电沉积法修饰Ru,电位区间为 $-0.20 - 0.65 \text{ V}$,通过改变扫描圈数来控制催化剂表面Ru的覆盖度。THH Pd NCs表面Ru的覆盖度(θ_{Ru})根据Ru抑制的氢的吸脱附位来计算,即 $\theta_{\text{Ru}} = 1 - Q_{\text{H}}^{\text{Ru}}/Q_{\text{H}}$,其中 Q_{H}^{Ru} 为Ru修饰的THH Pd NCs电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中循环伏安扫描的氢区的吸脱附电量, Q_{H} 为THH Pd NCs电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中氢区的吸脱附电量。

2.3 电化学性能测试

甲醇电氧化实验在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中测试,通 N_2 饱和,循环伏安电位扫描范围为 $-0.9 - 0.3 \text{ V}$,扫描速率 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。计算甲醇氧化电流密度时电化学活性面积使用未修饰的THH Pd NCs的氢区电量。

2.4 电化学原位红外光谱

Nicolet 870 FTIR光谱仪用于原位红外反射光谱实验²⁰,光谱电解池的构造和实验程序见文献²¹。结果光谱根据以下公式来计算:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_s) - R(E_R)}{R(E_R)}$$

其中, E_s 为在研究电位下采集到的光谱, E_R 为在参考电位下采集到的光谱。 E_R 设置在 -0.90 V ,此电

位下甲醇不发生氧化。每条光谱叠加200条单光束光谱以提高信噪比,光谱分辨率为 8 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 THH Pd NCs表面Ru的修饰

图1a为Ru修饰的THH Pd NCs的SEM图,可观察到明显的二十四面体形貌。图1b为不同覆盖度的Ru修饰Pd二十四面体纳米晶电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的CV曲线,扫描区间为 $-0.20 - 0.65 \text{ V}$,扫描速度为 $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。上限电位设在 0.65 V 主要是为了防止Ru在高电位条件下发生溶出。该组CV曲线可以分为三个区间,其中在 $-0.20 - 0.005 \text{ V}$ 的氢吸脱附区,随着Ru覆盖度的增加,氢区面积逐渐减小,是由于Ru在Pd表面的沉积会占据Pd的氢吸附位点,这也说明Ru成功修饰到THH Pd NCs表面。在 $0.005 - 0.40 \text{ V}$ 区间为双电层区,其双电层电流随着Ru覆盖度的增加而增加,这可归因于Ru表面更容易生成OH物种,导致双电层电容和电流的增大¹⁹。在 $0.40 - 0.65 \text{ V}$ 的氧区范围内,THH Pd NCs于 $0.40 - 0.60 \text{ V}$ 处出现一个电流峰,可归属为氧在THH Pd NCs台阶位原子上吸附的特征峰⁶。可以看到在较小覆盖度下,随着Ru覆盖度的增加,氧在台阶位吸附的特征峰逐渐减小。当Ru覆盖度大于 0.54 时,氧在台阶位吸附的特征峰完全消失。这说明Ru原子倾向于先在台阶位沉积²²。

3.2 Ru修饰THH Pd NCs的甲醇电催化氧化性能

甲醇电氧化过程容易产生 CO_{ad} 和 CH_x 等毒化物种,因此需要提升催化剂的抗毒化能力。图2a为Pd二十四面体纳米晶及不同Ru覆盖度的THH Pd NCs电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中催化甲醇电氧化的循环伏安曲线。从局域放大的正扫电流曲线(图2b)可以看出,该系列催化剂在开始的一段较负电位区间内甲醇的氧化电流接近于零,这主要在于低电位条件下甲醇分子解

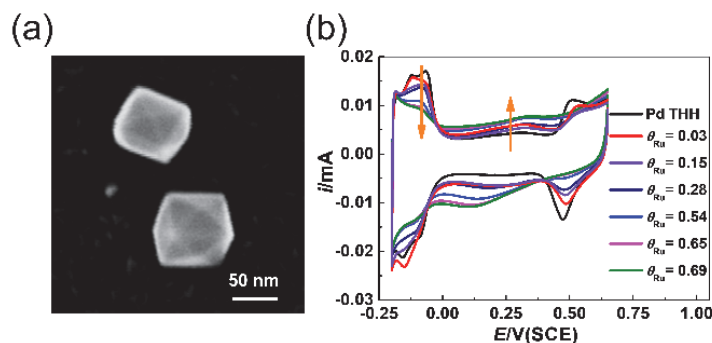


图1 Ru修饰后THH Pd NCs的SEM图(a)以及不同Ru覆盖度(θ_{Ru})的 $\{730\}$ 晶面围成的Pd二十四面体的循环伏安曲线(b)
Fig. 1 (a) SEM image and (b) cyclic voltammograms (CVs) of Ru modified THH Pd NCs with $\{730\}$ facets.

Curves in Fig. b were recorded in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ solution. Scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

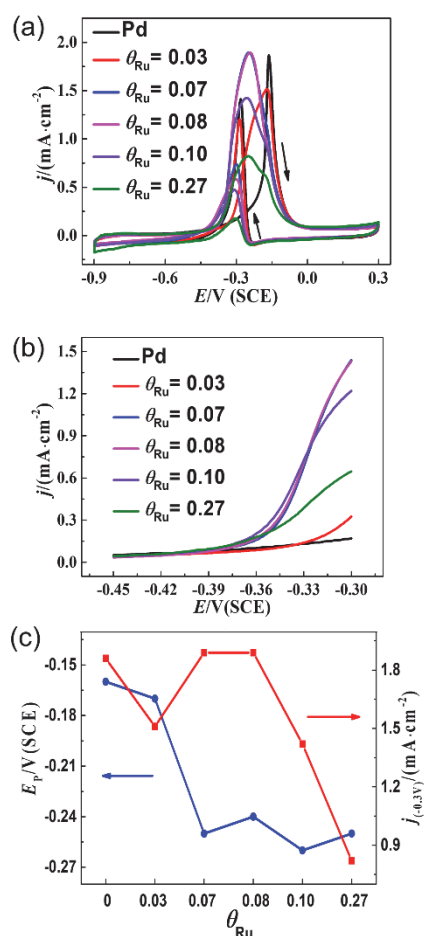


图2 不同Ru覆盖度的{730}晶面围成的THH Pd NCs电极在甲醇中的(a)循环伏安曲线, (b)正向扫描曲线的局部放大的正向扫描曲线, (c)峰电位和-0.3 V时的电流与Ru覆盖度的关系

Fig. 2 (a) Cyclic voltammograms (CVs), (b) enlarged curves of the forward segments and (c) variation of peak potential (E_p) and the current density under -0.3 V in the positive-going potential scan of Ru modified THH Pd NCs enclosed by {730} facets with different Ru coverage for methanol electrooxidation in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ solution.

Scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. The current density was normalized against the ECSA of THH Pd NCs.

离所产生的吸附态CO能够稳定吸附于电极表面, 同时甲醇分子还没有开始氧化²³。但随着电位继续正扫, 开始出现甲醇的氧化电流。值得注意的是Ru修饰的THH Pd NCs电极的起峰电位均要低于未修饰THH Pd NCs电极, 尤其当 $\theta_{\text{Ru}} \geq 0.07$ 时, 其起峰电位(约为-0.39 V)显著负于THH Pd NCs电极(约为-0.33 V)。并且, 正扫的峰电位也明显低于未修饰THH Pd NCs电极(图2c), 这可解释为Ru的修饰促进水的解离以及毒化物种的氧化。当 θ_{Ru} 为0.08

时, 其峰电流密度与未修饰的电极类似, 但在-0.3 V下的电流密度达到 $1.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 约为THH Pd NCs的5倍。有趣的是, 当 θ_{Ru} 在0.07-0.27时, 峰电位基本不随覆盖度而变化, 但当 $\theta_{\text{Ru}} \geq 0.10$ 时, 无论是峰电流还是-0.3 V下的电流都减小(图2c)。这可能是由于过多的Ru修饰占据了Pd的表面活性位, 反而导致催化活性下降。

3.3 Ru修饰THH Pd NCs的甲醇电氧化FTIR光谱

为了从分子水平上表征Ru的修饰对甲醇电氧化过程的影响, 我们进行了原位电化学红外光谱表征。图3a和3b分别是甲醇在THH Pd NCs和Ru修饰的THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)不同电位氧化的原位

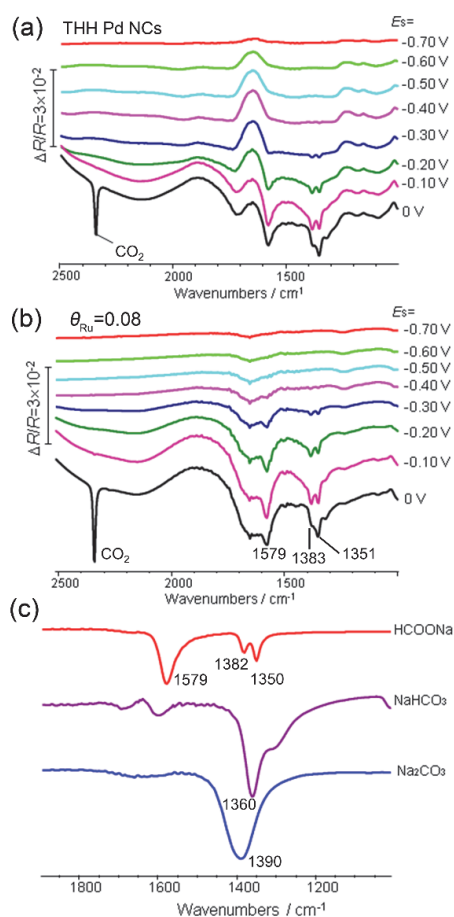


图3 甲醇在THH Pd NCs和Ru修饰的THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)上不同电位氧化的原位红外光谱图(a, b)和相关液相产物的透射红外光谱图(c)

Fig. 3 Electrochemical *in situ* FTIR spectra of methanol oxidation on (a) THH Pd NCs and (b) Ru modified THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$) at different potentials; (c) transmission IR spectra of species relevant to methanol oxidation.

$0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH} + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ solution.

$E_s = -0.70 - 0 \text{ V}$, $E_R = -0.90 \text{ V}$.

电化学红外光谱。同时为了指认产物,采集了相关物种的透射红外吸收光谱(图3c)。对照图3c可知,当电位高于 -0.30 V 时,两个样品均可检测到少量的甲酸根(1350 、 1382 和 1579 cm^{-1})生成。在透射光谱中,甲酸根 1350 cm^{-1} 处的谱峰强度大于 1382 cm^{-1} 处的,但在原位红外光谱中,随着电位升高,高波数的谱峰强度反而会大于低波数谱峰,这是由于生成了甲醇完全氧化的产物,如碳酸氢根(1360 cm^{-1})和碳酸根(1390 cm^{-1})。由于薄层水的变化较大,难以准确分析甲酸根的反称伸缩振动峰(1579 cm^{-1}),因此采用甲酸根的对称伸缩振动峰(1350 cm^{-1})的强度来分析。当研究电位为 0 V 时,Ru修饰的THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)上甲酸根(的强度是THH Pd NCs的1.2倍,说明少量Ru的修饰可以促进甲酸根的生成。另外,对比二氧化碳(2345 cm^{-1})的峰强发现,Ru修饰的THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)是THH Pd NCs的1.6倍,说明少量Ru的修饰显著促进甲醇完全氧化成二氧化碳。

相关的文献指出,甲醇在Pd表面电氧化存在双路径:一是中间物为CO的毒化途径,二是中间物为甲酸的非毒化途径²⁴。为了检测微弱的吸附态CO信号,我们采用了差减归一化界面FTIR (SNI-FTIR)技术。电极电位在 -0.9 和 -0.4 V 反复阶跃,同时采集并累加红外光谱,提高信噪比。图4为采集到的SNI-FTIR光谱,位于 1900 cm^{-1} 附近的谱峰可归属于Pd表面桥式吸附态CO。可以观察到在THH Pd NCs和Ru修饰的THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)电极表面,CO的谱峰强度相近,说明少量Ru的修饰并没有减少CO,这与传统的Ru修饰电极的双功能机制不同。低电位下(-0.4 V),Ru修饰电极表面生成的甲酸根的峰强度明显大于未修饰电极的。这可

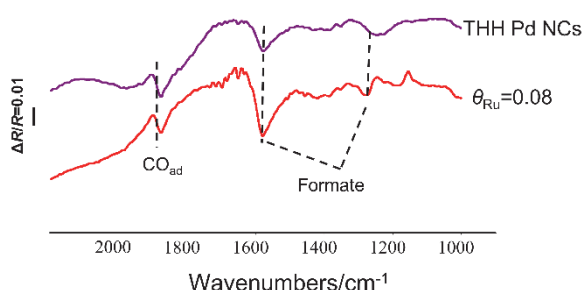


图4 甲醇在THH Pd NCs和Ru修饰的THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)上氧化的SNI-FTIR光谱

Fig. 4 SNI-FTIR spectra of methanol oxidation on THH Pd NCs and Ru modified THH Pd NCs ($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$).

$0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH} + 0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CH}_3\text{OH}$ solution.

$E_{\text{S}} = -0.40\text{ V}$, $E_{\text{R}} = -0.90\text{ V}$.

能是由于Ru对Pd的电子效应作用,使少量Ru在THH Pd NCs的修饰促进了甲醇电氧化生成甲酸根,从而提高了催化剂的活性。

4 结论

本文结合表面结构调控和表面修饰策略,运用电化学方波电位方法制备出具有{730}高指数晶面结构的THH Pd NCs,并利用循环伏安扫描电沉积法在THH Pd NCs表面修饰Ru,通过控制循环圈数调控表面Ru的覆盖度。电化学测试结果表明,Ru覆盖度较低($\theta_{\text{Ru}} = 0.08$)时可促进甲醇的电氧化,但覆盖度过高时会降低催化活性。电化学原位红外光谱结果表明,少量Ru的修饰没有减少CO的生成,但可以在低电位下促进甲酸根的生成。本工作揭示了Ru在高指数晶面纳米晶表面的修饰行为和对甲醇电催化氧化反应的促进机理,为小分子电氧化催化剂的设计提供了指导。

References

- (1) Qian, H. H.; Han, X.; Zhao, Y.; Su, Y. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2017**, *33*, 1822. [钱慧慧, 韩潇, 肇研, 苏玉芹. 物理化学学报, **2017**, *33*, 1822.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201705022
- (2) Bianchini, C.; Shen, P. K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4183. doi: 10.1021/cr9000995
- (3) Zhang, L.; Chang, Q.; Chen, H.; Shao, M. *Nano Energy* **2016**, *29*, 198. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.02.044
- (4) Cao, D.; Lu, G. Q.; Wieckowski, A.; Wasilewski, S. A.; Neurock, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11622. doi: 10.1021/jp0501188
- (5) Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G.; Ding, Y.; Wang, Z. L. *Science* **2007**, *316*, 732. doi: 10.1126/science.1140484
- (6) Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Yu, N. F.; Wang, L. Y.; Sun, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7580. doi: 10.1021/ja102177r
- (7) Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8557. doi: 10.1021/jp034291k
- (8) Wang, C.; Chen, D. P.; Sang, X.; Unocic, R. R.; Skrabalak, S. E. *ACS Nano* **2016**, *10*, 6345. doi: 10.1021/acsnano.6b02669
- (9) Jana, R.; Subbarao, U.; Peter, S. C. *J. Power Sources* **2016**, *301*, 160. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.114
- (10) Li, S.; Lai, J.; Luque, R.; Xu, G. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3097. doi: 10.1039/C6EE02229D
- (11) Sulaiman, J. E.; Zhu, S.; Xing, Z.; Chang, Q.; Shao, M. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5134. doi: 10.1021/acscatal.7b01435
- (12) Lee, Y. W.; Kim, M.; Kim, Y.; Kang, S. W.; Lee, J. H.; Han, S. W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7689. doi: 10.1021/jp9119588
- (13) Wang, X.; Choi, S. I.; Roling, L. T.; Luo, M.; Ma, C.; Zhang, L.; Chi, M.; Liu, J.; Xie, Z.; Herron, J. A.; et al. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7594.

- doi: 10.1038/ncomms8594
- (14) Wang, X.; Tang, Y.; Gao, Y.; Lu, T. *J. Power Sources* **2008**, *175*, 784.
doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.10.011
- (15) Liu, Z.; Zhang, X.; Tay, S. W. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*,
545. doi: 10.1007/s10008-011-1378-8
- (16) Hu, S.; Scudiero, L.; Ha, S. *ECS Trans.* **2014**, *64*, 1121.
doi: 10.1149/06403.1121ecst
- (17) Zhang, K.; Bin, D.; Yang, B.; Wang, C.; Ren, F.; Du, Y. *Nanoscale*
2015, *7*, 12445. doi: 10.1039/C5NR02713F
- (18) Chen, Q. S.; Zhou, Z. Y.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullon, J.; Feliu,
J. M.; Sun, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12930.
doi: 10.1021/ja2042029
- (19) Liu, H. X.; Tian, N.; Brandon, M. P.; Zhou, Z. Y.; Lin, J. L.;
Hardacre, C.; Lin, W. F.; Sun, S. G. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 708.
doi: 10.1021/cs200686a
- (20) Zhou, Z. Y.; Lin, J. L.; Shang, S. J.; Ren, J.; Sun, S. G. *Acta*
Phys.-Chim. Sin. **2012**, *28*, 1745. [周志有, 林建龙, 商淑静, 任洁,
孙世刚. 物理化学学报, **2012**, *28*, 1745.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201205082
- (21) Ye, J. Y.; Jiang, Y. X.; Sheng, T.; Sun, S. G. *Nano Energy* **2016**, *29*,
414. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.06.023
- (22) Samjeské, G.; Xiao, X. Y.; Baltruschat, H. *Langmuir* **2002**, *18*, 4659.
doi: 10.1021/la011308m
- (23) Chen, A.; Ostrom, C. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11999.
doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00324
- (24) Yang, Y. Y.; Ren, J.; Zhang, H. X.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G.; Cai, W. B.
Langmuir **2013**, *29*, 1709. doi: 10.1021/la305141q