

V 掺杂对 Ni-Co-S/细菌纤维素基碳气凝胶 电催化性能的影响

吕子夜, 唐谊平, 曹华珍, 郑国渠, 侯广亚

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘要: 本研究以细菌纤维素基碳气凝胶(CA)为载体材料, 通过水热法制备了 Ni-Co-S/CA 复合气凝胶, 掺入钒元素调控材料的微观结构和性能。研究表明: Ni-Co-S 的主要物相为 NiCo_2S_4 , 次相为 NiS_2 。随着镍钴盐浓度的增大, 负载量增加, 电催化峰电流密度先升后降。当镍钴盐浓度较低时, 掺微量钒后, Ni-Co-S 从结晶度较高的球形颗粒转变成低结晶度的方形微粒, 电催化活性和稳定性都得到改善。在 0.01 mol/L 镍钴盐溶液中掺入 3mol% V, 制备的电极对甲醇具有最优的催化氧化性能, 与不掺 V 的样品相比, 其峰电流密度(78.18 mA/cm^2)提升了至少 45.7%。Ni-Co-S/CA 复合气凝胶电极具有轻质、高孔隙率等优点, 有望用于便携式直接甲醇燃料电池。

关键词: 细菌纤维素; 碳气凝胶; 镍钴硫; 钒掺杂; 甲醇氧化

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of V Doping on Electrocatalytic Performance of Ni-Co-S on Bacterial Cellulose-derived Carbon Aerogel

LYU Ziyi, TANG Yiping, CAO Huazhen, ZHENG Guoqu, HOU Guangya

(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Ni-Co-S/CA composite aerogels were prepared by hydrothermal method using bacterial cellulose-derived carbon aerogels (CA) as support. The microstructure and properties of the composites were adjusted *via* adding trace vanadium. The characterization results show that the main phase of Ni-Co-S is NiCo_2S_4 with the secondary phase of NiS_2 . With the increment of the nickel-cobalt salt concentration, the load amount increases, and the peak current density of electrocatalysis firstly upgraded and then degraded. After being doped with a small amount of vanadium at lower nickel-cobalt salt concentration, Ni-Co-S transforms from spherical particles with high crystallinity to square particles with low crystallinity, and its electrocatalytic activity and stability are improved. Under the preparative conditions of 0.01 mol/L total concentration of nickel-cobalt salt and 3mol% vanadium salt, the as-obtained electrode exhibits the optimal catalytic performance for methanol oxidation. Compared with the sample without V doping, its peak current density (78.1 mA/cm^2) enhanced by 45.7% at least. The Ni-Co-S/CA composite aerogel electrodes with the advantages of light weight and high porosity, is expected to be applied in portable direct methanol fuel cell.

Key words: bacterial cellulose; carbon aerogel; Ni-Co-S; vanadium doping; methanol oxidation

收稿日期: 2020-01-08; 收到修改稿日期: 2020-03-04

基金项目: 国家自然科学基金(51101140); 浙江省自然科学基金(LY16E010004)

National Natural Science Foundation of China (51101140); The Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY16E010004)

作者简介: 吕子夜(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2542990751@qq.com

LYU Ziyi(1995-), male, Master candidate. E-mail: 2542990751@qq.com

通讯作者: 侯广亚, 副教授. E-mail: hougunagya@zjut.edu.cn

HOU Guangya, associate professor. E-mail: hougunagya@zjut.edu.cn

为了寻求清洁和可持续能源, 科研人员们开展了大量探索^[1-5], 发现直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、效率高、能量密度高、燃料储运及补充方便等优点, 特别适合用作便携式移动电源^[4]。现阶段, Pt 是 DMFC 氧化最有效的催化剂, 但其高成本和运行过程中的 CO 中毒现象, 限制了 DMFC 的大规模商业化应用^[6-8]。

为解决上述问题, 研究人员采用了多种措施, 如: 制备 Pt 纳米级颗粒, 提高其利用率并降低负载量^[9]; 与其他金属形成合金以降低 Pt 负载量并提高抗中毒能力^[10]; 通过金属之间的异质结构增加活性位点^[11]; 寻求合适的载体以提高电极的导电性和颗粒的分散性^[11-12]; 遴选非贵金属催化剂替代 Pt。

在各种非 Pt 基催化剂中, 镍及其合金或化合物可在碱性溶液中电催化氧化甲醇, 有望替代贵金属成为新型电催化材料^[13-14]。镍的硫化物具有良好的催化活性和抗中毒能力^[15-16], 被用于醇类氧化催化。Co 元素可以促进镍基催化剂对许多小分子的电催化氧化作用^[17-18], 并消除中间产物中毒和提高电催化性能。因此, 镍钴基材料如 NiCoPO, Ni-B-Co, NiCo/NiO-CoO^[19-21]等, 被认为是有潜力的电催化材料。而 Ni-Co-S 三元材料用于甲醇电催化氧化的研究鲜见文献报导。

掺杂 V 是改变催化剂晶体结构和提升性能的一种重要方法^[22-24], 如 Ma 等^[25]通过水热法制备掺 V 的 Ni₃S₂ 纳米片具有特殊阵列, 可以提供高接触面积, 进而提高催化水分解能力。

催化电极中载体材料也是影响性能的重要因素。在负载催化剂的载体材料中, 碳基材料具有轻质、导电和高比表面积的优点^[3,26], 如炭黑、多孔碳、碳纳米管、碳气凝胶、石墨烯或氮掺杂碳材料等^[26-29]。其中细菌纤维素(BC)碳化得到的碳气凝胶(CA)为三维网络结构^[30], 具有柔性优异、比表面积大和导电性好的优点。并且 CA 纤维上的-OH 可以为活性物质的沉积提供丰富的位点。

本研究使用低成本的 BC 基碳气凝胶为载体材料, 借助水热法负载非贵金属的镍钴基硫化物, 制备 Ni-Co-S/CA 复合催化电极, 通过掺 V 进一步提升催化性能。研究镍钴盐浓度和掺 V 量对 Ni-Co-S/CA 复合电极的物相、显微结构及对甲醇电催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 原料

细菌纤维素(BC)水凝胶膜购自海南光宇生物科技有限公司。Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、

NH₄VO₃、硫脲(CH₄N₂S)购自阿拉丁试剂有限公司, 均为分析纯。

1.2 碳气凝胶(CA)的制备

将 BC 膜裁成 2 cm×2 cm 的小片, 浸泡在 300 mL 0.2 mol/L NaOH 溶液中, 80 °C 水浴 2 h。自然冷却后, 将 NaOH 溶液换成去离子水, 80 °C 水浴 1 h。重复上述步骤, 直至自然冷却后的溶液呈中性。为更好地保持 3D 空间结构, 将纯化后的 BC 直接放入冷冻干燥机中干燥 12 h, 得到 BC 气凝胶。为降低煅烧收缩率, 将 BC 气凝胶用碳纸包裹, 放入管式炉, 在 N₂ 气氛下以 5 °C/min 升温至 700 °C, 保温 2 h 后, 随炉冷却至室温, 即得碳气凝胶(CA)。

1.3 Ni-Co-S/CA 和掺 V 的 Ni-Co-S/CA 的制备

典型实验: 配置 30 mL 硝酸镍、硝酸钴和硫脲的混合水溶液, 镍钴盐总浓度为 0.01~0.1 mol/L, 其中镍钴盐的摩尔比为 1:2, 镍钴盐与硫脲的摩尔比为 1:4.5。将上述溶液转移至 100 mL 水热釜内胆, 加入 3 片 CA 后装入水热釜, 在 180 °C 下水热反应 2 h。随炉冷却至室温后, 取出试样, 清洗, 直接冷冻干燥 6 h, 即得到柔性 Ni-Co-S/CA。

为研究水热溶液中镍钴盐浓度对催化电极的微观形貌与催化性能的影响, 保持其他参数不变, 镍钴盐浓度为 0.01、0.02、0.05 和 0.1 mol/L, 制备的试样分别标记为 NCS-*n* (*n*=1, 2, 5, 10)。

在镍钴盐浓度为 0.01 和 0.02 mol/L 的溶液中加入 NH₄VO₃, 加入的量占镍钴盐浓度的 3mol%、5mol%和 10mol%, 其余工艺一致, 研究 V 的掺入量对材料性能的影响。制备的试样分别标记为 V_{*x*}-NCS-*n* (*x*=3, 5, 10; *n*=1, 2)。

1.4 材料表征

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和场发射透射电子显微镜(FETEM)对样品的形貌、尺寸、晶面等进行表征, 获取高角环形暗场像-扫描透射电子像(HAADF-STEM), 用配套的能谱仪(EDS)进行元素分析。采用日本 UltimaIV 型组合式多功能 X 射线衍射仪(XRD)分析物相(Cu 靶, λ=0.1546 nm, 2θ=10°~90°, 扫描速度 20 (°)/min。使用 Kratos AXIS Ultra DLD X 射线光电子能谱(XPS)测定样品的表面化学状态。

1.5 电化学性能测试

使用上海辰华公司的 CHI760 电化学工作站测试样品的电化学性能。分别在 1 mol/L KOH 水溶液以及 1 mol/L KOH+0.5 mol/L 甲醇的水溶液中, 以制备的催化电极为工作电极, 以 Pt 片(1 cm×1 cm)为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极(SCE, E=0.268 V (vs

NHE)), 以 50 mV/s 的扫速, 在 $-0.5\sim 1$ V 的电位区间进行循环伏安(CV)测试。在进行 CV 变量测试时, 甲醇浓度选择 0.05~0.5 mol/L, 扫描速率为 10~50 mV/s。并在 0.8 V 下进行计时电流($I-t$)测试。采用循环伏安测试 1000 次, 以表征电极的使用寿命。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构和元素分布

图 1(a)是 CA、NCS-2、NCS-10 和 V3-NCS-1 的 XRD 图谱。除去载体 CA 和固定试样用的橡皮泥的衍射峰, NCS- n 样品中的衍射峰表明主相为 NiCo_2S_4 , 次相为 NiS_2 , 说明高结晶度的 NiCo_2S_4 和 NiS_2 共存于 CA 内部。掺 V 后试样物相发生明显变化, Ni-Co-S 颗粒中没有明显的 NiCo_2S_4 衍射峰, 且 NiS_2 的衍射峰变宽, 表现出非晶峰的特征, 说明 V 掺杂改变了材料的结晶度。

为了进一步分析 Ni-Co-S/CA 的元素组成和化学状态, 对 NCS-2 进行 XPS 分析。XPS 全谱(图 1(b))表明 NCS-2 由 Ni、Co、S、C 和 O 组成, O 元素可能来自于空气。图 1(c~e)分别是 Ni2p, Co2p 和 S2p 的高分辨率 XPS 光谱图。Ni2p 和 Co2p XPS 光谱图可以很好地拟合出 2 个自旋轨道双峰和 2 个振动卫星峰。对于 Ni 2p XPS 光谱图, 853.1 和 870.1 eV 处的峰与 Ni^{2+} 有关, 855.9 和 873.3 eV 处的峰是 Ni^{3+} 的

特征峰。Co2p XPS 光谱图中, 在 778.5 和 793.6 eV 的峰归属于 Co^{3+} , 并且在 781.2 和 796.9 eV 的峰对应于 Co^{2+} 。S2p 光谱中位于 161.2 和 162.5 eV 的 2 个主峰, 分别对应 $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{S}2\text{p}_{1/2}$ 。162.5 eV 处的峰归属于 Ni-S 和 Co-S 键, 而 161.2 eV 处的峰归属于表面处于低配位状态的硫离子, 这与硫空位有关^[31]。上述 XPS 分析结果表明在 NCS-2 中 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 和 S^{2-} 共同存在。

2.2 表面形貌

图 2(a)是碳气凝胶的 SEM 照片。CA 具有纳米纤维 3D 网络结构, 孔径丰富, 比表面积大, 有利于后续材料的制备和反应过程中物质的传输。从 NCS- n 的 SEM 照片(图 2(b~f))中可见, 颗粒负载在 CA 的纤维上。图 2(d)为 NCS-2 中颗粒的 SEM 照片。颗粒生长在 CA 交织的网络中, 被牢牢地“绑在”CA 内部。随着镍钴盐浓度的增加, Ni-Co-S 的负载量加大, 当镍钴盐浓度达到 0.1 mol/L 时(图 2(f))时, CA 内部空间中分布了大量不规则的 Ni-Co-S 小颗粒。有趣的是, 低浓度时颗粒生长分布不均匀, 且颗粒较大。这可能是因为纤维交叉缠结部分或纤维中断部分, -OH 较为丰富、易于形核, Ni-Co-S 在此部分优先生长。当镍钴盐浓度增大后, Ni-Co-S 除了在适宜部位生长外, 也可以依附在纤维其余部分异质形核, 颗粒尺寸差异减小。

图 3(a~c)为 NCS-2 的 TEM 照片和 EDS 元素分

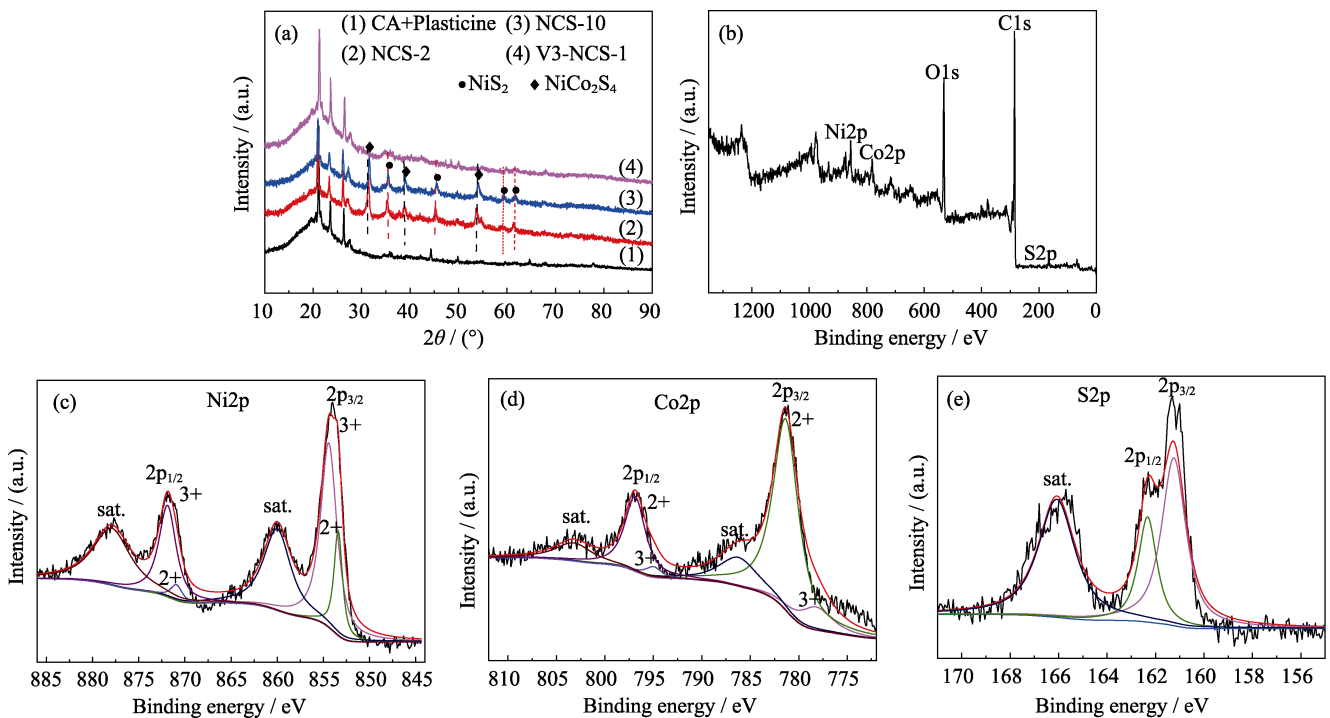


图 1 (a) CA、NCS-2、NCS-10 和 V3-NCS-1 的 XRD 图谱; NCS-2 的 XPS (b) 全谱、(c) Ni2p、(d) Co2p 和 (e) S2p 谱图

Fig. 1 (a) XRD patterns of CA, NCS-2, NCS-10 and V3-NCS-1 samples; (b) Total survey, (c) Ni2p, (d) Co2p and (e) S2p XPS spectra of NCS-2

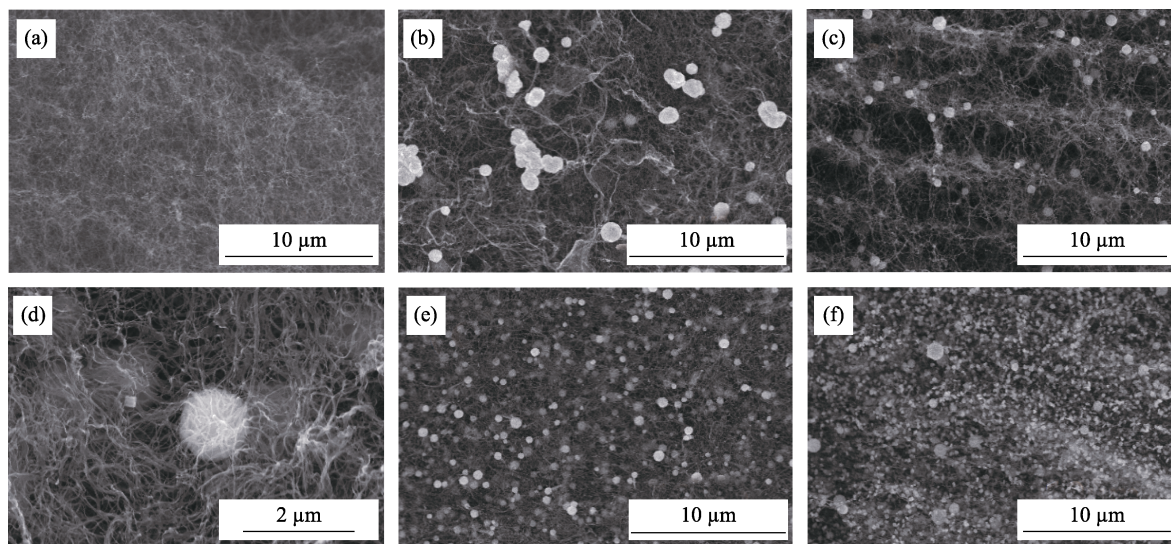


图 2 (a)碳气凝胶, (b) NCS-1, (c, d) NCS-2, (e) NCS-5 和(f) NCS-10 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of (a) carbon aerogels, (b) NCS-1, (c, d) NCS-2, (e) NCS-5 and (f) NCS-10

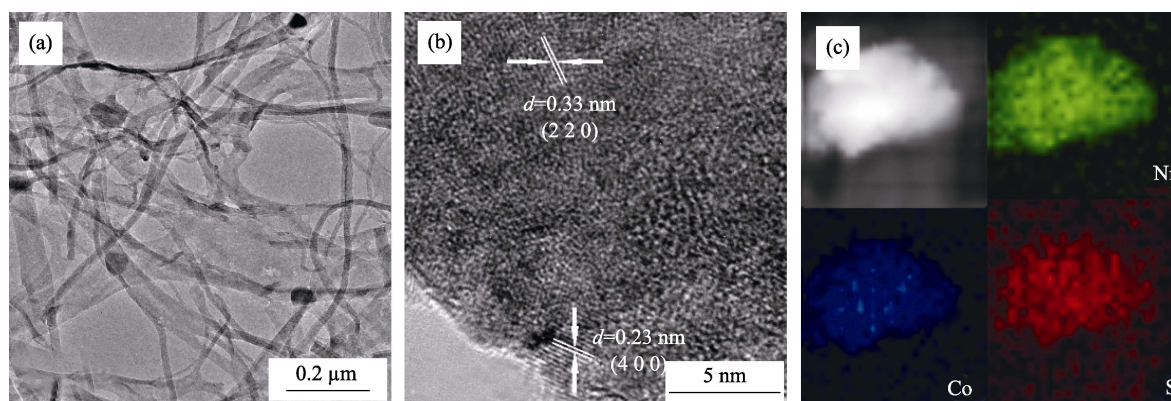


图 3 NCS-2 的(a~b)高分辨 TEM 照片, (b) HAADF-STEM 照片以及相应(c) EDS 元素面分布图
Fig. 3 (a-b) High-resolution TEM image, (b) HAADF-STEM image and (c) EDS element mappings of NCS-2

布图。从图 3(a)中可观察到气凝胶的多孔网络结构, 碳纤维直径约为 14 nm, 颗粒依附于纤维表面或纤维端部。图 3(b)中, NCS-2 的晶面间距为 0.23 和 0.33 nm, 分别对应于 NiCo_2S_4 的(400)和(220)晶面, 说明 Ni-Co-S 有较高的结晶度。EDS 元素分布图(图 3(c))进一步证实 Ni、Co 和 S 元素均匀分布在颗粒中。

图 4(a~d)分别为 NCS-1 和 $\text{V}_x\text{-NCS-1}$ ($x=3, 5, 10$) 的 SEM 照片。可以看出未掺杂时, 颗粒为近球形, 表面较为光洁。当掺 V 量较少时, 颗粒形态为带正交“沟壑”的方形, 且表面较为粗糙(图 4(b))。在 V 掺入量较大时, 沟壑逐渐消失, 向球形转变, 但结晶度没有明显改善(图 4(c~d)), 与 XRD 分析结果一致。当掺入微量 V 时, 颗粒的生长方式和结晶度发生变化, 促进立方晶型 NiS_2 的形核, 后续复合生长了钴硫化物, 从而形成具有更大比表面积、带正交“沟壑”的方形颗粒, 这与 Baig 等^[32]的报道相一致。

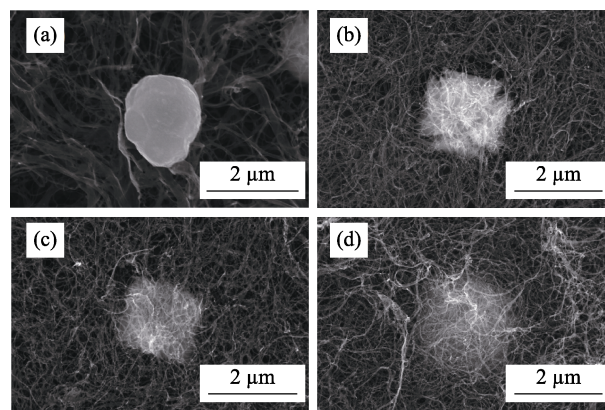


图 4 (a) NCS-1 和 $\text{V}_x\text{-NCS-1}$ (x 是 (b)3, (c)5 或 (d)10) 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of (a) NCS-1 and $\text{V}_x\text{-NCS-1}$ (x is (b)3, (c)5 or (d)10)

2.3 电化学性能

从不同镍钴盐浓度下制备的样品 CV 曲线(图 5(a)) 中可看出, 随着镍钴盐浓度上升, 在 1 mol/L KOH+

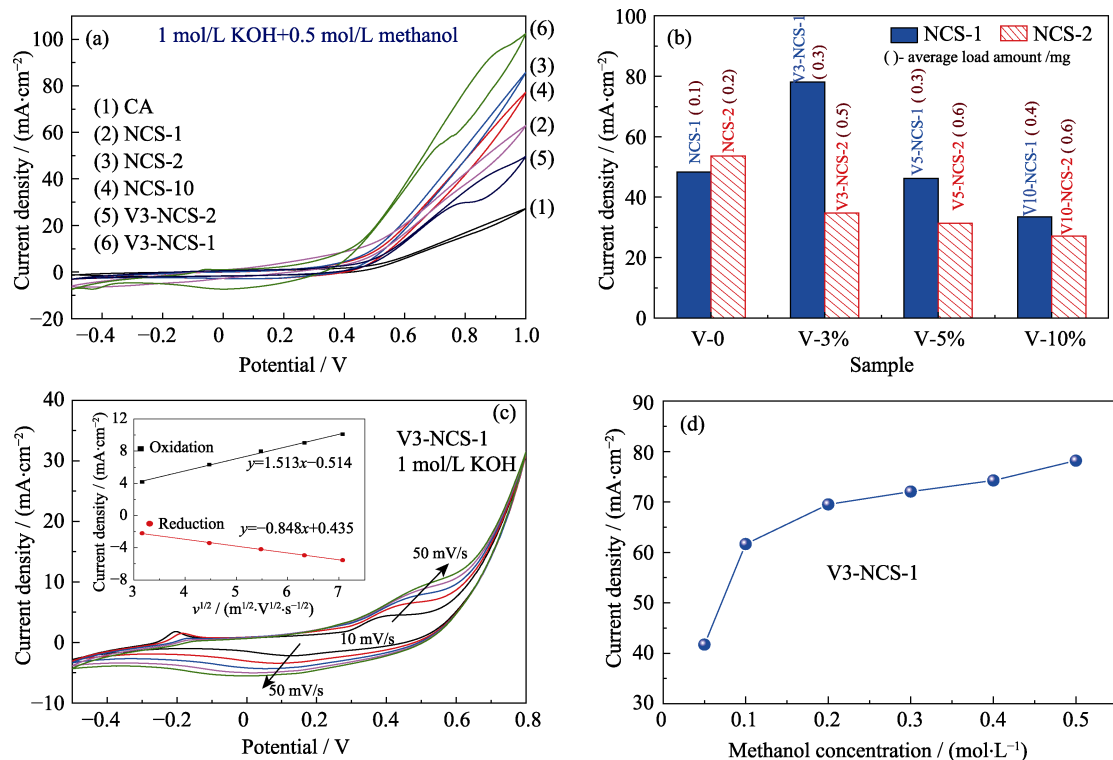


图 5 (a) CA、NCS- n ($n=1, 2, 10$)和 V3-NCS- n ($n=1,2$)的 CV 曲线; (b) NCS- n ($n=1, 2$), V x -NCS- n ($x=3, 5, 10; n=1,2$)的峰值电流密度和平均负载量对比图; (c) V3-NCS-1 在 1 mol/L KOH 中, 以 10、20、30、40、50 mV/s 扫描的 CV 曲线, 插图为峰值电流密度与扫速平方根之间的关系; (d) V3-NCS-1 的峰电流密度与甲醇浓度的关系曲线

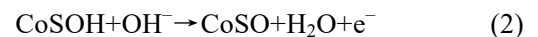
Fig. 5 (a) CV curves of CA, NCS- n ($n=1, 2, 5, 10$) and V3-NCS- n ($n=1,2$); (b) Comparison of the peak current density and the average load amount of NCS- n ($n=1, 2$), V x -NCS- n ($x=3, 5, 10; n=1,2$); (c) CV curves of V3-NCS-1 in 1 mol/L KOH at 10, 20, 30, 40, 50 mV/s sweep speed with inset showing the relationship between the peak current density and the square root of the sweep speed; (d) Relationship between the methanol concentration and the peak current density of V3-NCS-1

0.5 mol/L 甲醇水溶液中电极氧化峰电流密度首先上升, NCS-2 达到最高(53.60 mA/cm²), 然后下降。当镍钴盐总浓度 ≤ 0.02 mol/L 时, 颗粒均匀分布在 CA 内部, 通过 CA 纤维相互贯通, 有效催化面积大, 催化能力强。当镍钴盐总浓度 ≥ 0.05 mol/L 时, 颗粒逐渐填充 CA 内部, 无法发挥 CA 高电导率的优势, 颗粒长大和堆积也导致催化活性面积减小, 催化能力下降。

从图 5(a~b)可以看出掺 V 量对 NCS-1 和 NCS-2 电化学性能的影响。对于 NCS-1, 随着掺 V 量的增加, 0.8 V 处的峰电流密度先升高后降低。V3-NCS-1 的峰电流密度达到 78.18 mA/cm², 比未掺 V 的最优电极 NCS-2 高 24.58 mA/cm², 提升了 45.7%。对于 NCS-2, 随着掺 V 量的增加, 峰电流密度下降。这说明溶液中在镍钴盐含量较低时, 掺入少量 V 元素, 一方面改变 Ni-Co-S 的颗粒形貌, 形成有正交“沟壑”的结晶度较低的方形颗粒, 另一方面促进了水热过程中的形核, 一定程度上提升了 CA 的负载量, 有助于提高催化性能。较高的镍钴盐溶液浓度和掺入较多的 V 元素都导致 CA 的负载量增加, 颗粒长

大并形成堆积, 还有可能导致 V 的硫化物或氧化物析出, 从而使催化活性降低^[33]。可见, 在一定制备条件下, 掺入少量 V, 可以在低的镍钴盐浓度下获得较高催化性能的材料。

为进一步探讨 V3-NCS-1 的电化学行为, 在 1 mol/L KOH 溶液中进行循环伏安测试(图 5(c)), 0.38 和 0.13 V 处有一对氧化还原峰, 氧化还原反应可用式(1~2)描述^[34]:



峰电流密度随扫描速率的增加而增大, 氧化峰电位和还原峰电位随扫描速率的增大分别正移和负移。峰电流密度与扫速平方根具有良好的线性关系, 表明 Ni²⁺/Ni³⁺、Co²⁺/Co³⁺和 Co³⁺/Co⁴⁺之间的转变过程都属于扩散控制。

图 5(d)为甲醇浓度与峰电流密度的关系曲线。随着甲醇浓度的上升, 峰电流密度也逐渐增大, 这是在氧化甲醇的过程中 Ni³⁺、Co³⁺和 Co⁴⁺的协同作用造成的。当甲醇浓度高于 0.3 mol/L 时峰电流密度的增长趋势放缓, 这是因为高浓度下甲醇吸附达到

饱和, 所以峰电流密度没有明显变化^[35]。

2.4 循环稳定性

对 NCS-2 和 V3-NCS-1 电极连续进行 1000 次 CV 测试, 表征其循环寿命。从图 6(a)中可见, 随着循环扫描次数的增加, 两者的峰电流密度(@0.8 V) 总体呈下降趋势, NCS-2 在 1000 次循环后峰电流密度保留率为 71% (38.06 mA/cm^2), 而 V3-NCS-1 保留率为 76% (59.42 mA/cm^2)。500 次循环后因电化学氧化, NiCo₂S₄ 表面形成了非晶金属氧化物薄膜, 具有相对较大的表面积, 导致峰电流密度上升; 随着循环的进行, 氧化物薄膜被还原, 暴露出新的硫化物表面, 峰电流密度下降; 新的表面随之被电化学氧化, 如此峰电流密度出现起伏的现象。在 0.8 V 下对 2 个电极进行计时电流测试(图 6(b)), 表征其在高电位下的稳定性。从图中可观察到 3600 s 后 NCS-2 的电流密度保留率为 52% (27.87 mA/cm^2), V3-NCS-1 的电流密度保留率为 67% (52.38 mA/cm^2)。而且在 500 s 后, V3-NCS-1 的电流密度下降缓慢, 后续稳定性较好。可见, 掺 3mol% V 后电极的电催化活性和循环寿命均得到明显改善。

对 1000 次循环扫描后的 NCS-2 和 V3-NCS-1 进行 XRD、TEM 和 EDS 表征, 研究电极循环前后物相结构和形态的变化。图 6(c)中, NCS-2 在 1000

次循环扫描后, 原先结晶度较高的 NiCo₂S₄ 和 NiS₂ 的衍射峰减弱, 材料的结晶度变差。而 V3-NCS-1 的物相没有明显变化, 循环扫描前后结晶度都不高, 为非晶态结构。在图 6(d)中未观察到 NCS-2 上所负载颗粒的晶格条纹, 表示其循环扫描后转变为无定型结构。从图 6(e)的元素分布图中可看到, Ni、Co 和 O 元素均匀分布在颗粒上, 没有观察到 S 元素。综上, NiCo₂S₄ 经 1000 次循环后被氧化, 转变成无定型结构的镍钴氧化物, 与 Mabayoje 等^[36]的报道相一致。

3 结论

本研究以细菌纤维素基碳气凝胶(CA)为载体, 借助水热法成功制备了 Ni-Co-S/CA 复合气凝胶。该材料具有质轻, 制备过程简单, 成本低廉等优点。在镍钴盐浓度为 0.02 mol/L 时, 制备得到球形的 Ni-Co-S 颗粒较均匀地分布在 CA 内部。峰电流密度达到 53.60 mA/cm^2 , 并在 1000 次循环后保留率为 71%。

随着镍钴盐浓度的增加, 试样负载量增大, 电催化峰电流密度先升后降。在低镍钴盐浓度下, 掺入微量 V, 可以改变 Ni-Co-S 微观结构、增加载体的负载量, 进而改善催化性能。掺入 3mol% V 的

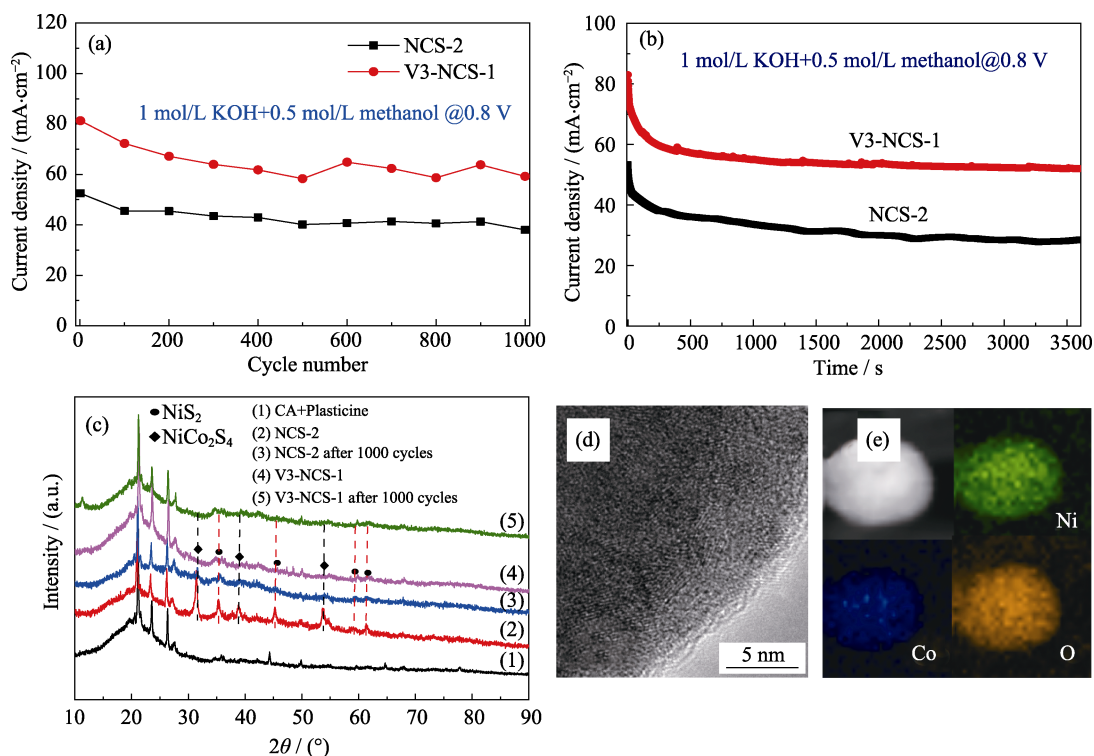


图 6 NCS-2 和 V3-NCS-1 电极循环 1000 次的(a)氧化峰电流密度变化曲线、(b)计时电流测试曲线和(c)循环前后的 XRD 图谱; NCS-2 试样中负载的颗粒 1000 次循环后的(d) TEM 照片, (e) HAADF-STEM 照片以及相应的 EDS 元素分布图
Fig. 6 (a) Oxidation peak current densities and (b) *I-t* curves of NCS-2 and V3-NCS-1 electrodes varied within 1000 CV cycles, and (c) XRD patterns of NCS-2 and V3-NCS-1 before and after 1000 cycles; (d) TEM image, (e) HAADF-STEM image and corresponding EDS element mappings of the particles loaded in NCS-2 after 1000 cycles

Ni-Co-S/CA 电极的峰电流密度达到 78.18 mA/cm², 在 1000 次 CV 循环后保留率达到 76%。掺入 V 为降低电极成本提供了一条可行思路。该电极有望用于便携式电源或微型甲醇燃料电池阳极。

参考文献:

- [1] GONG S, JIANG Z, SHI P, *et al.* Noble-metal-free heterostructure for efficient hydrogen evolution in visible region: molybdenum nitride/ultrathin graphitic carbon nitride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **238**: 318–327.
- [2] LIU J, HE T, WANG Q, *et al.* Confining ultrasmall bimetallic alloys in porous N-carbon for use as scalable and sustainable electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(20)**: 12451–12456.
- [3] LIAO K, CHEN S, WEI H, *et al.* Micropores of pure nanographite spheres for long cycle life and high-rate lithium-sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(45)**: 23062–23070.
- [4] ZHAI C Y, DU Y K, ZHU M S. Noble metal/semiconductor photoactivated electrodes for direct methanol fuel cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32(9)**: 897–903.
- [5] LEI Y, WANG Y, LIU Y, *et al.* Realizing the atomic active center for hydrogen evolution electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, in press, doi: 10.1002/anie.201914647.
- [6] MANSOR M, TIMMIATI S N, LIM K L, *et al.* Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(29)**: 14744–14769.
- [7] KOENIGSMANN C, WONG S S. One-dimensional noble metal electrocatalysts: a promising structural paradigm for direct methanol fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4(4)**: 1161–1176.
- [8] TIWARI J N, TIWARI R N, SINGH G, *et al.* Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 2013, **2(5)**: 553–578.
- [9] LI C, MALGRAS V, ALSHEHRI SM, *et al.* Electrochemical synthesis of mesoporous Pt nanowires with highly electrocatalytic activity toward methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 2015, **183**: 107–111.
- [10] ZHENG Y, ZHAN H, TANG H, *et al.* Atomic platinum layer coated titanium copper nitride supported on carbon nanotubes for the methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 2017, **248**: 349–355.
- [11] CHEN D, HE Z, PEI S, *et al.* Pd nanoparticles supported on N and P dual-doped graphene as an excellent composite catalyst for methanol electro-oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **785**: 781–788.
- [12] LUO S, GU R, SHI P, *et al.* π - π interaction boosts catalytic oxygen evolution by self-supporting metal-organic frameworks. *Journal of Power Sources*, 2020, **448**: 227406–1–10.
- [13] GUO X, LIANG T, ZHANG D, *et al.* Facile fabrication of 3D porous nickel networks for electro-oxidation of methanol and ethanol in alkaline medium. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, **221**: 390–396.
- [14] LI J, LUO F, ZHAO Q, *et al.* Crystalline nickel boride nanoparticle agglomerates for enhanced electrocatalytic methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(41)**: 23074–23080.
- [15] ZHANG J, XU C, ZHANG D, *et al.* Facile synthesis of a nickel sulfide (NiS) hierarchical flower for the electrochemical oxidation of H₂O₂ and the methanol oxidation reaction (MOR). *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, **164**: B92–B96.
- [16] YUAN G, NIU X, CHEN Z, *et al.* Self-supported hierarchical Shell@Core Ni₃S₂@Ni foam composite electrocatalyst with high efficiency and long-term stability for methanol oxidation. *ChemElectro Chem*, 2018, **5(17)**: 2376–2382.
- [17] CHEN Z, WANG Q, ZHANG X, *et al.* N-doped defective carbon with trace Co for efficient rechargeable liquid electrolyte/all-solid-state Zn-air batteries. *Science Bulletin*, 2018, **63(9)**: 548–555.
- [18] WANG Q, YE K, XU L, *et al.* Carbon nanotube-encapsulated cobalt for oxygen reduction: integration of space confinement and N-doping. *Chemical Communications*, 2019, **55(98)**: 14801–14804.
- [19] YANG J H, SONG X, ZHAO X, *et al.* Nickel phosphate materials regulated by doping cobalt for urea and methanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44(31)**: 16305–16314.
- [20] WU F, ZHANG Z, ZHANG F, *et al.* Exploring the role of cobalt in promoting the electroactivity of amorphous Ni-B nanoparticles toward methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 2018, **287**: 115–123.
- [21] REZAEI S, SHAHROKHIAN S. Facile synthesis of petal-like NiCo/NiO-CoO/nanoporous carbon composite based on mixed-metallic MOFs and their application for electrocatalytic oxidation of methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **244**: 802–813.
- [22] JIA J Y, ZHANG W X, CHANG L, *et al.* Synthesis and photocatalytic activity of vanadium doped titania hollow microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(4)**: 671–674.
- [23] YAN Y, LI B, GUO W, *et al.* Vanadium based materials as electrode materials for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2016, **329**: 148–169.
- [24] XU X, XIONG F, MENG J, *et al.* Vanadium-based nanomaterials: a promising family for emerging metal-ion batteries. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(10)**: 1904398–1–36.
- [25] MA L, ZHANG K, WANG S, *et al.* Vanadium doping over Ni₃S₂ nanosheet array for improved overall water splitting. *Applied Surface Science*, 2019, **489**: 815–823.
- [26] LEI C, ZHOU W, FENG Q, *et al.* Charge engineering of Mo₂C@defect-rich N-doped carbon nanosheets for efficient electrocatalytic H₂ evolution. *Nano-Micro Letters*, 2019, **11(1)**: 45.
- [27] CALVILLO L, GANGERI M, PERATHONER S, *et al.* Synthesis and performance of platinum supported on ordered mesoporous carbons as catalyst for PEM fuel cells: effect of the surface chemistry of the support. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(16)**: 9805–9814.
- [28] SHI M, ZHANG W, LI Y, *et al.* Tungsten carbide-reduced graphene oxide intercalation compound as co-catalyst for methanol oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, **37(11)**: 1851–1859.
- [29] WANG Q, LEI Y, ZHU Y, *et al.* Edge defect engineering of nitrogen-doped carbon for oxygen electrocatalysts in Zn-Air batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10(35)**: 29448–29456.
- [30] MA L N, ZHAO N, BI Z J, *et al.* Bacterial cellulose based nano-biomaterials for energy storage applications. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **35(2)**: 145–157.
- [31] WANG Y, LIU Y, XIA K, *et al.* NiCo₂S₄ nanoparticles anchoring on polypyrrole nanotubes for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, **840**: 242–248.
- [32] BAIG F, HAMEED KHATTAK Y, JEMAI S, *et al.* Hydrothermal syntheses of vanadium doped α -Fe₂O₃ cubic particles with enhanced photoelectrochemical activity. *Solar Energy*, 2019, **182**: 332–339.
- [33] ZHOU Y, LIU P, JIANG F, *et al.* Vanadium sulfide sub-microspheres: a new near-infrared-driven photocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **498**: 442–448.
- [34] ZHANG H, LI H, SUN Z, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of NiCo₂S₄ nanoplates/nitrogen-doped mesoporous carbon composites as advanced electrodes for asymmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2019, **439**: 227082–1–9.
- [35] HOU G Y, XIE Y Y, WU L K, *et al.* Electrocatalytic performance of Ni-Ti-O nanotube arrays/NiTi alloy electrode annealed under H₂ atmosphere for electro-oxidation of methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(22)**: 9295–9302.
- [36] MABAYOJE O, SHOOLA A, WYGANT B R, *et al.* The role of anions in metal chalcogenide oxygen evolution catalysis: electro-deposited thin films of nickel sulfide as “pre-catalysts”. *ACS Energy Letters*, 2016, **1(1)**: 195–201.