

One-Step Synthesis of Cu₉S₅ Ultra-Long Nanowires for Oxygen Evolution Reaction

Jianwei Wang, Qingliang Lv, Bohua Dong, Lixin Cao*

School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong
Email: jianweiwangyi@163.com, *caolixin@ouc.edu.cn

Received: Mar. 21st, 2019; accepted: Apr. 8th, 2019; published: Apr. 15th, 2019

Abstract

Cu₉S₅ ultra-long nanowires array was synthesized by hydrothermal method with high-purity nickel foam growth substrate. The ultra-long nanowire array can provide more active sites for OER by a large length to diameter ratio. The composition and morphology structure of the catalyst were characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The electrocatalytic properties for OER were studied by linear sweep voltammetry, Tafel curve and chronopotentiometry. The results show that Ni foam supported Cu₉S₅ nanowire array exhibits a low overpotential of 295 mV at 10 mA/cm², a Tafel slope of 80 mV/dec and a charge transfer resistance of 4.9 Ω in 1.0 mol/L KOH electrolyte. Therefore, the Cu₉S₅ ultra-long nanowires electrode has potential value in OER (Oxygen evolution reaction) water splitting.

Keywords

Hydrothermal Method, Cu₉S₅, Ultra-Long Nanowire, Oxygen Evolution Reaction

Cu₉S₅超长纳米线的制备及其电催化析氧性能研究

王建伟, 吕清良, 董博华, 曹立新*

中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东 青岛
Email: jianweiwangyi@163.com, *caolixin@ouc.edu.cn

收稿日期: 2019年3月21日; 录用日期: 2019年4月8日; 发布日期: 2019年4月15日

*通讯作者。

文章引用: 王建伟, 吕清良, 董博华, 曹立新. Cu₉S₅ 超长纳米线的制备及其电催化析氧性能研究[J]. 材料科学, 2019, 9(4): 331-337. DOI: 10.12677/ms.2019.94044

摘要

通过水热合成法，以高纯泡沫镍为生长基底制备了Cu₉S₅超长纳米线阵列，这种纳米线阵列具有较大的长径比，可以为电催化析氧反应提供更多的活性位点，这可以提高催化剂在碱性条件下的OER催化性能。我们利用X射线衍射仪、X射线光电子能谱、扫描电子显微镜和透射电子显微镜对催化剂的组成和形貌进行表征，并通过线性扫描伏安曲线、塔菲尔曲线、计时安培分析法等对其电催化析氧性能进行了系统研究。结果表明，在1.0 mol/L KOH电解液中，该电极表现出优异的电催化析氧性能，在电流密度10 mA/cm²时过电位仅为295 mV，塔菲尔斜率为80 mV/dec，并具备仅4.9 Ω的电荷转移电阻。因此，该Cu₉S₅超长纳米线在析氧电催化剂中具备潜在的应用价值。

关键词

水热法，Cu₉S₅，超长纳米线，析氧反应

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着人类社会的进步和发展，人类正面临化石能源日益枯竭和对可持续能源需求不断增长的严峻挑战[1]。传统化石燃料在使用过程中常伴随有碳氧化物、氮氧化物等污染物的排放，会对环境造成极大的损害，从而推动了对低成本、环保和高性能能量转换和存储技术的研究。科研工作者也开发了一部分新能源技术，例如风能、太阳能、地热能和潮汐能等，但这些技术能量转换效率低、适用范围具有局限性。氢能作为可再生能源，具备高效无污染的优势，是解决当前能源危机和环境污染的重要途径之一[2]。电解水制氢因原料来源广泛、效率高、可持续和清洁无污染等优点已成为最有效的方法之一，但由于其阳极析氧反应(OER)涉及多电子过程，动力学迟缓，严重制约了电解水制氢的效率[3]。因此，设计与开发高效且耐用的析氧电催化剂成为了近几年的研究热点。二氧化铱(IrO₂)和二氧化钌(RuO₂)的贵金属基催化剂在OER催化过程中具有很高的活性，但因其自然储备低、成本高和稳定性差，严重限制了其大规模实际使用[4]。近年来，廉价过渡金属基催化剂被认为是最有效的低成本OER催化剂，许多具有不同形貌的具有实际应用前景的非贵金属析氧反应电催化剂先后被报道，其中包括了纳米颗粒[5]、纳米片[6]、纳米线[7]以及纳米棒[8]等。

对于铜基化合物，铜在氧化反应中起着至关重要的作用，其受到越来越多的关注，但对于铜基化合物在碱性条件下的OER催化性能普遍较低，具备广泛的研究空间[9]。为了进一步改善催化剂的催化性能，科学工作者为此付出了很多努力，总结出三种改善方式：优化催化剂-反应物键合强度、改变催化剂的电子性质和改善纳米结构以增加催化活性位点[10]。

基于上述构想，改善材料的纳米结构是增加催化活性位点数量的一种有效方法，可以进一步改善催化剂的OER催化性能。最近，在OER电催化剂领域，硫化铜的制备多集中于纳米颗粒和纳米微球等。在制备过程中纳米颗粒和纳米微球的尺寸往往不易控制、易团聚，这限制了参与OER电解水活性位点的暴露。因此，我们希望获得超长纳米线结构的硫化铜，并利用超长纳米线具备较大长径比的优势来改善硫化铜的OER性能。本文中，我们通过水热合成法以泡沫镍为支撑制备了高效的Cu₉S₅超长纳米线阵列，

并用于析氧电催化剂研究。该材料显示出显着较强的 OER 催化性能，其在 10 mA/cm^2 电流密度下达到仅 295 mV 的低过电位和 80 mV/dec 的低塔菲尔斜率。此外，我们还通过 CTAB 的合理调控制备了纳米花结构的 Cu_9S_5 ，并用于与 Cu_9S_5 超长纳米线电极的比较。研究中，我们对其形态、组成和晶体结构进行了表征分析，同时对其 OER 催化活性相关的极化曲线、电化学阻抗谱(EIS)和长期稳定性等也进行了系统的研究。该工作为设计高效的 OER 电解水催化剂提供了一种研究思路。

2. 实验

2.1. Cu_9S_5 的制备

本实验通过水热合成法以高纯泡沫镍(Nickel Foam, NF)为生长基底在其上生长 Cu_9S_5 超长纳米线阵列。在合成过程中，高纯泡沫镍(>99.99%)的尺寸为 $2 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm}$ 。制备过程中所有的化学药品均为分析纯级别，没有做进一步纯化处理。所有溶液均用高纯度去离子水制备。具体的合成过程如下，首先将泡沫镍在 1.0 mol/L HCl 、无水乙醇和去离子水中各超声处理 20 分钟，以去除表面上的氧化镍和其它杂质。具体的是，将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol)、硫脲(5 mmol)溶解在 10 mL 乙二醇和 30 mL 水中，形成均匀一致的透明溶液，然后将上述溶液转移至 100 mL 的 Teflon 内衬中，并在 Teflon 内衬中加入一块已处理的泡沫镍，并使泡沫镍在 Teflon 内衬中垂直放置。然后，将高压釜放在 100°C 的电炉中反应 18 h。反应结束后，待高压釜冷却至室温，取出样品并用超声波清洗器彻底洗涤。之后，将样品在 60°C 的真空干燥箱中干燥 12 h，得到超长纳米线 $\text{Cu}_9\text{S}_5/\text{NF}$ 电极材料(简称“Nanowire/NF”)。使用同样的方法，通过额外添加 0.55 mmol 的十六烷基三甲基溴化铵(简称“CTAB”)进行形貌调控成功制备出纳米花 $\text{Cu}_9\text{S}_5/\text{NF}$ 电极材料(简称“Nanoflower/NF”)。

2.2. 样品表征

采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪分析样品的成分和晶体结构；采用 S4800 扫描电子显微镜和 JEOL JEM 1200 透射电子显微镜观察样品形貌结构；利用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪表征样品的表面电子结构。

2.3. 电化学性能测试

本文中所有的电化学测试均使用 CHI760E 电化学工作站(辰华仪器，中国上海)。在标准三电极体系中，以 1.0 mol/L KOH 为电解液，Nanowire/NF 或 Nanoflower/NF 为工作电极(面积为 1.0 cm^2)， Hg/HgO 为参比电极和铂片为对电极进行电化学测试，并且在极化曲线测试中施加 iR 校正以避免欧姆电阻的影响。测试后通过等式： $E(\text{RHE}) = E(\text{Hg/HgO}) + 0.098\text{V} + 0.059 \times \text{pH}$ 将测量的相对于 Hg/HgO 的所有过电势转换为相对于可逆氢电极(简称“RHE”的过电势。通过线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)以 1 mV/s 的扫速在 1.0 mol/L KOH 电解液中测试所得电极材料的 OER 性能。通过循环伏安法(cyclic voltammograms, CVs)拟合 $\Delta j(j_a - j_c)$ 与扫速关系曲线的斜率来计算双电层电容(electrochemical double-layer capacitance, C_{dl})从而分析样品的电化学活性面积(electrochemical surface areas, ECSA)。电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ 的频率范围内进行。长期稳定性测试使用计时安培分析法(电流密度为 10 mA/cm^2)和多步计时电流法进行。

3. 结果与讨论

3.1. 形貌分析

不同形貌 Cu_9S_5 化合物的显微形貌结构如图 1 所示。如图 1(a)所示，我们可以观察到 Cu_9S_5 纳米线阵

列以交叉的状态分布在泡沫镍上, 对单根纳米线进一步放大可以观察到纳米线的表面是粗糙的结构(图1(a)插图); 通过 TEM 图像可以观察到该纳米线长度约有 40 μm 且直径仅有约 400 nm (图 1(b)), 因此该纳米线的长径比高达 100:1。如图 1(c)所示, 通过 CTAB 合理的调控, 成功制备了纳米花 Cu_9S_5 , 并均匀地分布在泡沫镍上; 通过 TEM 图像可以观察到该纳米花由薄纳米片组装而成。纳米线阵列这种形貌结构, 相对于纳米花具有更大的长径比, 这样的结构特点有助于电极材料暴露更多的 OER 活性位点, 对材料自身的 OER 性能的提高具有显著地作用。

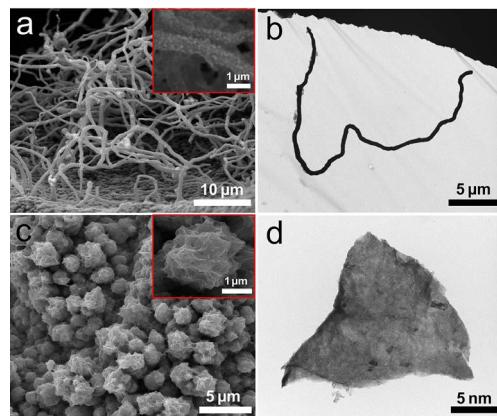


Figure 1. (a) SEM images; (b) TEM image of Cu_9S_5 ultra-long nanowire arrays; (c) SEM images; (d) TEM image of Cu_9S_5 nanoflower

图 1. Cu_9S_5 超长纳米线阵列的(a) SEM 图像; (b) TEM 图像; Cu_9S_5 纳米花的(c) SEM 图像; (d) TEM 图像

3.2. 成分分析

为了分析样品的成分, 我们对样品实施了 XRD 分析。图 2 是 Cu_9S_5 的 XRD 谱图和 XPS 谱图。对 Cu_9S_5 进行 XRD 测试如图 2(a)所示, 从图中可以看出在 2θ 值 27.78°、29.25°、32.18°、35.80°、39.27°、41.45°、46.16°、49.37°、54.73° 处的峰分别对应于 Cu_9S_5 典型的(0015)、(107)、(1010)、(1013)、(0021)、(0117)、(0120)、(1115) 和 (1119) 晶面(PDF#88-2158), 由 XRD 谱图也可以证明我们通过 CTAB 的调控成功地制备出了两种不同形貌的 Cu_9S_5 化合物。

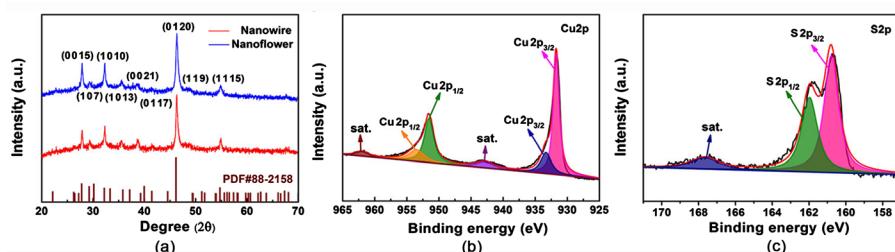


Figure 2. (a) XRD patterns of Cu_9S_5 electrode. The high-resolution XPS spectra of (b) Cu 2p; (c) S 2p for Cu_9S_5 ultra-long nanowires electrode

图 2. (a) XRD 谱图; (b) Cu_9S_5 超长纳米线的 Cu 2pXPS 谱图; (c) Cu_9S_5 超长纳米线的 S 2pXPS 谱图

为了进一步了解样品的表面化学组成, 我们对 Cu_9S_5 超长纳米线样品实施了 XPS 分析。如图 2(b) Cu_9S_5 超长纳米线的 Cu2p XPS 谱图所示, Cu2p 可以拟合出两个双自旋轨道, 其中 931.7 eV ($\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$) 和 951.5 eV ($\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$) 结合能处为 Cu^+ 离子拟合峰, 933.3 eV ($\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$) 和 953.5 eV ($\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$) 的两个小峰表明少量 Cu^{2+} 的存在[11]。此外, 在 942.9 和 962.0 eV 的相对较高结合能处是两个振动卫星峰, 进一步证明了材料表面上

Cu^{2+} 的低浓度分布[11]。从图2(c)中可以看出,原曲线被拟合为三个峰,160.8 eV ($\text{S}2\text{p}_{3/2}$)和162.0 eV ($\text{S}2\text{p}_{1/2}$)的峰可分别对应于 Cu_9S_5 中 S^{2-} ,而结合能为168.2 eV处的峰与硫酸根离子(SO_4^{2-})有关[12][13]。

3.3. 电催化析氧性能分析

样品在1.0 mol/L KOH电解液中测试OER性能,从图3(a)、图3(b)中可以看出Nanowire/NF电极在碱性环境中具有优异的析氧活性,在电流密度 10 mA/cm^2 下的过电位仅有295 mV,明显优于Nanoflower/NF、 IrO_2/NF 和裸NF的OER活性,并且在大电流密度下Nanowire/NF也具有明显的性能优势;同时从图3(c)、图3(d)可以看出Nanowire/NF具有80 mV/dec的小Tafel斜率,明显小于Nanoflower/NF、 IrO_2/NF 和裸NF的Tafel斜率,表明Nanowire/NF电催化剂具有更快的OER动力学过程[14]。图3(e)是Nanowire/NF和Nanoflower/NF样品的电化学活性面积测试图,从图中可以看出Nanowire/NF的双电层电容(C_{dl})为 5.0 mF/cm^2 ,该值大于Nanoflower/NF的 3.6 mF/cm^2 ,这表明超长纳米线 Cu_9S_5 具有更大的电化学活性面积,从而可以暴露更多的活性位点。图3(f)是Nanowire/NF和Nanoflower/NF样品的能奎斯特图,从图中可以看出Nanowire/NF电极仅有 4.9Ω 的电荷转移电阻(charge transfer resistance, R_{ct}),小于Nanoflower/NF的 10.1Ω ,这表明超长纳米线 Cu_9S_5 可以实现电解质溶液和电催化剂间的快速电荷转移过程并加速反应的动力学[15]。

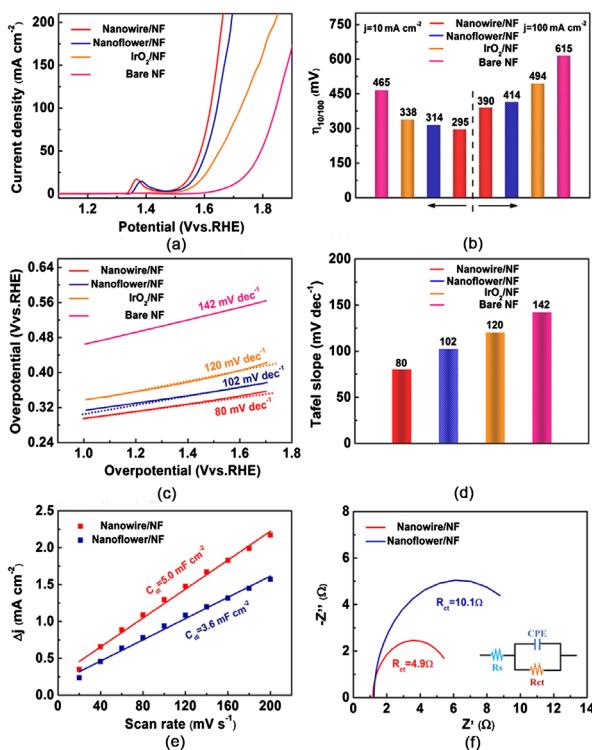


Figure 3. Electrochemical OER performance. (a) LSV curves in 1.0 mol/L KOH solution; (b) The comparison of overpotential at 10 mA cm^{-2} and 100 mA cm^{-2} of different samples; (c) Tafel plots; (d) The comparison of corresponding Tafel slopes; (e) The plots of ΔJ versus scan rates for the Nanowire/NF and Nanoflower/NF, respectively; (f) Nyquist plots of the Nanowire/NF and Nanoflower/NF. The inset is the equivalent circuit model that contains the electrolyte resistance (R_s), charge-transfer resistance (R_{ct}) and constant phase element (CPE)

图3. 电化学OER性能测试。(a) 在1.0 mol/L KOH电解液中各样品的极化曲线(LSV曲线);(b) 各样品在电流密度为 10 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2 时的过电位比较图;(c) 各样品的Tafel曲线;(d) 各样品的Tafel斜率比较图;(e) 超长纳米线 Cu_9S_5 和纳米花 Cu_9S_5 的电化学活性面积曲线图;(f) 超长纳米线 Cu_9S_5 和纳米花 Cu_9S_5 的能奎斯特图。插图是等效电路模型图,其中包含电解质液电阻(R_s)、电荷转移电阻(R_{ct})和恒定的相位角元素(CPE)

稳定性也是衡量电催化剂性能的重要参数。图 4 是针对 Nanowire/NF 电极的稳定性测试。图 4(a)是计时安培分析曲线, 从图中可以看出 Nanowire/NF 电极经过 18 h 的稳定性测试后, 电流密度仍可保留 70%, 表明 Nanowire/NF 电极具有较好的稳定性。图 4(b)是 Nanowire/NF 电极的多步计时电位曲线, 从图中可以观察到明显的阶跃变化, 这表明 Nanowire/NF 电极具有优异的传质性能、导电性和机械强度[16]。

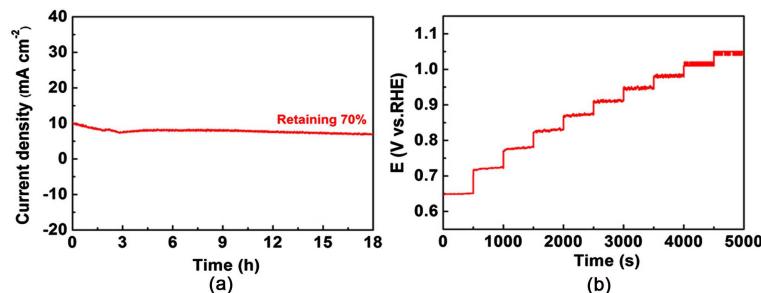


Figure 4. (a) Current density versus time (i - t) curves of the Nanowire/NF for 18 h at 10 mA/cm^2 ; (b) Multistep chronopotentiometric curve of Nanowire/NF

图 4. (a) Nanowire/NF 的电流密度与时间(i - t)的关系曲线; (b) Nanowire/NF 的多步计时电位曲线

上述结果表明, Nanowire/NF 电催化剂具有良好的电催化析氧性能(图 5), 其优异性能可主要归功于以下几个方面: 1) Cu_9S_5 超长纳米线本质上具有较大的长径比和更大的电化学活性面积, 在电解水析氧期间可以提供更多的活性位点, 这一点已通过 ECSA 证明。2) Cu_9S_5 是一种具有类似于金属导电性的材料, 有助于催化活性位点与催化剂间的电子传输, 这一点已通过 EIS 证明。3) Cu_9S_5 超长纳米线与泡沫镍之间的紧密接触能够消除 Cu_9S_5 和泡沫镍之间的界面过电位, 并促进 OER 期间从 Cu_9S_5 到泡沫镍的电子传递。4) 3D Cu_9S_5 超长纳米线阵列直接生长在泡沫镍上避免了聚合物粘合剂的使用, 这不仅提供了良好的机械粘合性和良好的导电性, 而且还暴露更多的活性位点。5) 导电基底(NF)的引入可以进一步提高材料的导电性, $\text{Cu}_9\text{S}_5/\text{NF}$ 导电性的提高对于快速电荷转移也有显著影响, 所以, NF 对于 Cu_9S_5 催化性能的提高也有一定的促进作用。因此, 以上特征铸就了 Cu_9S_5 超长纳米线阵列优异的 OER 性能。

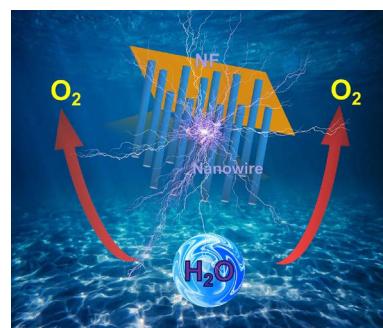


Figure 5. The illustration of 3D Cu_9S_5 ultra-long nanowire arrays on Ni foam for OER

图 5. 支撑在泡沫镍上的 3D Cu_9S_5 超长纳米线阵列 OER 电解水示意图

4. 结论

我们成功制备了超长纳米线和纳米花两种不同形貌的 Cu_9S_5 析氧电催化剂。该 Cu_9S_5 超长纳米线电极的长径比高达 100:1, 相比于纳米花具有更大的电化学活性面积, 有助于材料暴露更多的活性位, 表现出优异的 OER 催化性能, 在电流密度 10 mA/cm^2 时过电位仅为 295 mV, 塔菲尔斜率仅为 80 mV/dec。该催化剂不仅具有良好的 OER 催化性能而且也具备优异的稳定性, 经过 18 h 连续的计时安培分析测试后电

流密度仍能保持 70%。由此可知 Cu₉S₅超长纳米线是一种极具潜质的 OER 电催化剂材料，为其他催化剂的析氧性能研究提供了新的启示。

基金项目

国家自然科学基金(51372234 和 21301187)。

参考文献

- [1] Xu, H., Cao, J., Shan, C., Wang, B., Xi, P., Liu, W. and Tang, Y. (2018) MOF-Derived Hollow CoS Decorated with CeO_x Nanoparticles for Boosting Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis. *Angewandte Chemie—International Edition*, **57**, 8654-8658. <https://doi.org/10.1002/anie.201804673>
- [2] Cook, T.R., Dogutan, D.K., Reece, S.Y., Surendranath, Y., Teets, T.S. and Nocera, D.G. (2010) Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Non Legacy Worlds. *Chemical Reviews*, **110**, 6474-6502. <https://doi.org/10.1021/cr100246c>
- [3] Feng, Y., Xu, C., Hu, E., Xia, B., Ning, J., Zheng, C., Zhong, Y., Zhang, Z. and Hu, Y. (2018) Construction of Hierarchical FeP/Ni₂P Hollow Nanospindles for Efficient Oxygen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 14103-14111. <https://doi.org/10.1039/C8TA03933J>
- [4] Gong, M. and Dai, H. (2015) A Mini Review of NiFe-Based Materials as Highly Active Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts. *Nano Research*, **8**, 23-39. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0591-z>
- [5] Zhang, J., Jiang, B., Zhang, J., Li, R., Zhang, N., Liu, R., Li, J., Zhang, D. and Zhang, R. (2019) Facile Synthesis of NiSe₂ Particles with Highly Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Materials Letters*, **235**, 53-56. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.163>
- [6] Kong, X., Zhang, C., Hwang, S.Y., Chen, Q. and Peng, Z. (2017) Free-Standing Holey Ni(OH)₂ Nanosheets with Enhanced Activity for Water Oxidation. *Small*, **13**, Article ID: 1700334. <https://doi.org/10.1002/smll.201700334>
- [7] Xiong, X., Ji, Y., Xie, M., You, C., Yang, L., Liu, Z., Asiri, A.M. and Sun, X. (2018) MnO₂-CoP₃ Nanowires Array: An Efficient Electrocatalyst for Alkaline Oxygen Evolution Reaction with Enhanced Activity. *Electrochemistry Communications*, **86**, 161-165. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.12.008>
- [8] Lu, J., Wang, S., Ding, C., Lv, W., Zeng, Y., Liu, N., Wang, H., Meng, Q. and Liu, Q. (2019) Metal Organic Frameworks Derived CoSe₂@N-Doped-Carbon-Nanorods as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, **778**, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.159>
- [9] Xu, H., Feng, J.-X., Tong, Y.-X. and Li, G.-R. (2017) Cu₂O-Cu Hybrid Foams as High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Media. *Acs Catalysis*, **7**, 986-991. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02911>
- [10] Li, X., Li, C., Yoshida, A., Hao, X., Zuo, Z., Wang, Z., Abudula, A. and Guan, G. (2017) Facile Fabrication of CuO Microcube@Fe-Co₃O₄ Nanosheet Array as a High-Performance Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 21740-21749. <https://doi.org/10.1039/C7TA05454H>
- [11] Chen, H., Gao, Y., Ye, L., Yao, Y., Chen, X., Wei, Y. and Sun, L. (2018) A Cu₂Se-Cu₂O Film Electrodeposited on Titanium Foil as a Highly Active and Stable Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Communications*, **54**, 4979-4982. <https://doi.org/10.1039/C8CC02021C>
- [12] Feng, L.-L., Fan, M., Wu, Y., Liu, Y., Li, G.-D., Chen, H., Chen, W., Wang, D. and Zou, X. (2016) Metallic Co₉S₈ Nanosheets Grown on Carbon Cloth as Efficient Binder-Free Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Neutral Media. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 6860-6867. <https://doi.org/10.1039/C5TA08611F>
- [13] Li, S., Cheng, W., Liu, X., Wang, C., Li, W. and Yu, S. (2018) Supercritical Methanol Synthesis, Phase Evolution and Formation Mechanism of Cu_{1.8}S and Cu₉S₅/CuS Complex Microcrystal. *Journal of Supercritical Fluids*, **133**, 429-436. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.11.007>
- [14] Fang, L., Li, W., Guan, Y., Feng, Y., Zhang, H., Wang, S. and Wang, Y. (2017) Tuning Unique Peapod-Like Co(S_xSe_{1-x})₂ Nanoparticles for Efficient Overall Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **27**, Article ID: 1701008. <https://doi.org/10.1002/adfm.201701008>
- [15] Zhao, P., Nie, H., Zhou, Z., Wang, J. and Cheng, G. (2018) NiFe-LDH Grown on Three-Dimensional Cu₃P Nano-Array for Highly Efficient Water Oxidation. *Chemistry Select*, **3**, 8064-8069. <https://doi.org/10.1002/slct.201801188>
- [16] Yang, L., Xie, L., Ren, X., Wang, Z., Liu, Z., Du, G., Asiri, A.M., Yao, Y. and Sun, X. (2018) Hierarchical CuCo₂S₄ Nanoarrays for High-Efficient and Durable Water Oxidation Electrocatalysis. *Chemical Communications*, **54**, 78-81. <https://doi.org/10.1039/C7CC07259G>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org