

W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 的合成及其用于高效电催化析氧研究

刘文辉^{1*}, 段永明², 王宏伟², 侯玉龙², 王琨², 刘登登²
(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051;
2. 山西柴油机工业有限责任公司, 山西大同 037036)

摘要:以 NiFe LDH 微米级小球为骨架支撑, 原位生长 W 掺杂 Ni₂P 纳米片, 形成了以 NiFe LDH 为核、W-Ni₂P 为壳的独特纳米阵列, 并通过 SEM、XRD 和电化学催化性能测试等手段对 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 的形貌、结构和电化学性能进行分析。结果表明, W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 独特的三维球状纳米结构加快了电荷转移速率, 提供了丰富的活性位点, 并在 W-Ni₂P 与 NiFe LDH 之间产生协同效应, 提高了析氧反应的电催化性能和耐久性。与 Ni₂P 和 NiFe LDH 相比, 球状结构 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 表现出优异的 OER 性能, 在电流密度为 40 mA/cm² 时, 过电势仅为 251 mV; Tafel 斜率仅为 52 mV/dec; 电化学阻抗最小; C_{dl} 值为 3.51 mF/cm², 且维持电流密度 23 mA/cm² 超过 10 h 无明显的下降趋势。

关键词: 原位生长; 电化学性能; 析氧反应

中图分类号: TB331

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)01-0183-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.01.033

Synthesis of W-Ni₂P@NiFe LDH/NF for high efficiency electrocatalytic oxygen evolution

LIU Wen-hui^{1*}, DUAN Yong-ming², WANG Hong-wei², HOU Yu-long²,
WANG Kun², LIU Deng-deng²

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Diesel Engine Industry Co., Ltd., Datong 037036, China)

Abstract: A unique nanoarray with NiFe LDH as core and W-Ni₂P as shell is formed by in-situ growth of W-doped Ni₂P nanosheets supported by NiFe LDH micron-scale pellets as skeleton. Morphology, structure and electrochemical properties of W-Ni₂P@NiFe LDH/NF are analyzed by means of SEM, XRD and electrochemical catalytic performance test. The results show that the unique three-dimensional spherical nanostructures of W-Ni₂P@NiFe LDH/NF accelerate the charge transfer rate, provide abundant active sites, and generate synergistic effects between W-Ni₂P and NiFe LDH, thus improving the electrocatalytic performance and durability in oxygen evolution reaction (OER). Compared with Ni₂P or NiFe LDH alone, spheroidal W-Ni₂P@NiFe LDH/NF exhibits excellent OER properties, delivering an overpotential of 251 mV at a current density of 40 mA·cm⁻². Its Tafel slope is only 52 mV·dec⁻¹, and its electrochemical impedance is the minimum. Its C_{dl} value is 3.51 mF·cm⁻², and can maintain the current density at 23 mA·cm⁻² for more than 10 hours without obvious downward trend.

Key words: in-situ growth; electrochemical performance; oxygen evolution reaction

随着人类社会能源的不断消耗, 新型能源的转化如电催化水裂解、光催化制氢等技术引起人们的广泛关注。然而, 电催化水裂解阳极析氧反应 (OER) 涉及四电子的转移, 反应动力学缓慢, 限制了其大规模应用。贵金属铱 (Ir) 和钌 (Ru) 及其氧化物 RuO₂ 和 IrO₂ 具有很高的 OER 催化活性, 但由于其成本高、耐久性差等问题限制了其商业化应用^[1]。因此, 迫切需要开发一种成本低、耐久性好、非贵金属纳米阵列来降低电催化析氧的反应能垒。

具有二维结构的 NiFe 双金属氢氧化物 (NiFe

LDH) 在碱性环境中具有良好的 OER 活性, 但其导电性较差限制了电荷转移速率, 阻碍了电催化活性^[2]。因此, 科研人员一般通过导电基底复合^[3]、构建异质结构^[4]及元素掺杂^[5]等方式来提高催化剂的电催化活性。过度金属磷化物具有很好的导电性和酸碱稳定性, 特别是在电催化水裂解 OER 过程中, 其表面生成的氧化物或氢氧化物可以提高 OER 的催化活性^[6]。在过度金属磷化物中, 磷化镍的晶型丰富, 具有独特的电子性质和高效的电催化性能, 尤其 Ni₂P 的电催化活性相对较高。Wu 等^[7]以泡

收稿日期: 2023-03-21; 修回日期: 2023-11-02

基金项目: 先进炭基电极材料山西省重点实验室开放研究基金 (2022C80309)

作者简介: 刘文辉 (1991-), 男, 博士, 讲师, 主要从事光电绿色催化的研究, 通讯联系人, wenhuiuzb@163.com。

沫镍为基底,成功的合成了多孔 Ni₂P 纳米颗粒/Ni₂P 纳米片阵列,其在 50 mA/cm² 和 100 mA/cm² 时的 OER 过电位明显高于 RuO₂/NF。Yang 等^[2] 成功制备了核-壳结构的 Mo-Ni₂P@NiFe LDH/NF 纳米阵列,其表现出优异的 OER 性能,在电流密度为 40 mA/cm² 时,过电势仅为 269 mV。

笔者以 NiFe LDH 微米级小球为骨架支撑,原位生长了 Ni₂P 纳米片,并成功地将 W 掺杂到了 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 纳米阵列,形成以 NiFe LDH 为核、W-Ni₂P 为壳的独特纳米阵列,使其电催化析氧的性能得到了大幅的提升。

1 试验

1.1 主要试剂与仪器

主要试剂:硝酸镍、硝酸铁、钨酸铵、尿素、氯化铵、次磷酸钠、无水乙醇、盐酸、氢氧化钾,均为分析纯;泡沫镍,厚度为 1 mm;实验用水为去离子水。

主要仪器:LEO1530VP 型扫描电子显微镜,德国 LEO 公司生产;TD-3700 型 X 射线衍射仪,丹东通达科技有限公司生产;CHI650E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产。

1.2 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 电催化剂的合成

1.2.1 泡沫镍的预处理

先将泡沫镍切割成大小为 3.5 cm×7 cm 的泡沫镍片,然后分别用盐酸、无水乙醇和去离子水依次超声清洗 20 min,最后将其放到真空干燥箱中干燥备用。

1.2.2 NiFe-LDH 的合成

称取 80 mL 去离子水于烧杯中,依次将 3.85 mmol 硝酸镍、0.55 mmol 硝酸铁、20 mmol 尿素和 8 mmol 氯化铵溶解于烧杯中,连续搅拌直至形成澄清溶液。将上述溶液和泡沫镍转移至反应釜中,120℃ 恒温 8 h。待冷却至室温后,将泡沫镍取出用蒸馏水和乙醇洗涤,最后将其放入真空干燥箱中干燥,最终产品记为 NiFe LDH/NF。

1.2.3 W-Ni₂P/NF 的合成

将 2 mmol 硝酸镍、8 mmol 尿素、4 mmol 氯化铵和 2 mmol 的钨酸铵依次加入含有 80 mL 去离子水的烧杯中,将其搅拌溶解形成澄清溶液。将上述溶液和泡沫镍转移至反应釜中,120℃ 恒温 7 h。待冷却至室温后,将泡沫镍取出用蒸馏水和乙醇洗涤,然后将其放入真空干燥箱中干燥。最后,将其转移到管式炉,同时将 1 g 次磷酸钠放于瓷舟内作为磷源,以 5℃/min 速率在氩气作为保护气的条件下于

350℃ 煅烧 2 h,待冷却到室温后将其取出,所得样品标记为 W-Ni₂P/NF。

1.2.4 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 的合成

首先将 2 mmol 硝酸镍、8 mmol 尿素、4 mmol 氯化铵和 2 mmol 的钨酸铵在 80 mL 蒸馏水中进行混合搅拌配置成水溶液。然后将上述溶液和合成的 NiFe-LDH/NF 放入高压反应釜中,升温 120℃ 且分别恒温 5、7 h 和 9 h,待冷却至室温后,将泡沫镍取出用蒸馏水和乙醇反复洗涤,然后将其放入真空干燥箱中干燥。最后,将其转移到管式炉,同时将 1 g 次磷酸钠放于瓷舟内作为磷源,以 5℃/min 速率在氩气作为保护气的条件下于 350℃ 煅烧 2 h,待冷却到室温后将其取出,所得样品分别标记为 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-5、W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-7、W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-9。

1.3 测试表征

1.3.1 催化材料表征

利用扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察。利用 X 射线衍射仪对样品的结晶态进行分析(10~80°)。

1.3.2 电化学催化性能测试

实验制备的催化剂由电化学工作站进行测试。在 1.0 mol/L KOH 电解液中,Ag/AgCl 为参比电极,铂片电极为 OER 的辅助电极,工作面积约为 1.0 cm² 的样品为工作电极。

测量的电位可由如下方程转换成可逆氢电极(RHE)^[8]:

$$E_{\text{RHE}} = E^{\circ}_{\text{Ag/Cl}} + 0.197 + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

对催化剂析氧所需的过电势(η)可以根据下列方程计算^[8]:

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \quad (2)$$

(1)线性扫描伏安法:扫描速度为 5 mV/s,对析氧反应(OER)以 0.2~0.8 V 为性能测试时的电压范围。

(2)塔菲尔曲线(Tafel):通过在极化曲线中对反应过电位和极化电流密度的对数关系计算可得,其方程为^[9]:

$$\eta = b \log j + a \quad (3)$$

式中: η 为过电势, V 或 mV; j 为测试电流密度, mA/cm²; b 为 Tafel 斜率。

(3)电化学阻抗:以 0.1 Hz~100 kHz 为频率范围,5 mV 的振幅测试催化剂的电化学阻抗。

(4)在非法拉第电势区记录循环伏安图(CV)(扫描速率为 10、20、30、40 mV/s 和 50 mV/s)。

OER 的双电层电容 (C_{dl}) 可以通过绘制 Δj [见式 (4)] 和不同扫描速率来确定^[10]。对样品的电化学活性表面积 (ECSA) 由式 (5) 进行评估^[10]：

$$\Delta j = j_a - j_c \quad (4)$$

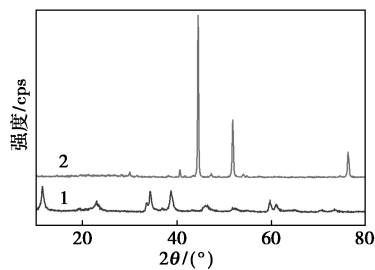
$$ECSA = C_{dl}/C_s \quad (5)$$

(5) 稳定性测试: 采用计时电流法对催化剂的稳定性进行测试。

2 结果与讨论

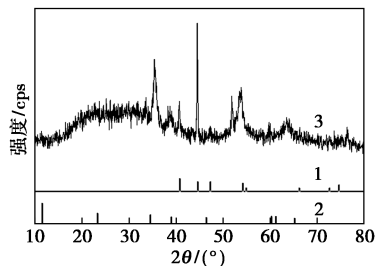
2.1 XRD 分析

NiFe LDH、Ni₂P、W-Ni₂P@NiFe LDH 的 X 射线衍射图如图 1 所示。



1—NiFe LDH; 2—Ni₂P

(a) NiFe LDH、Ni₂P 的 XRD 衍射图



1—W-Ni₂P@NiFe LDH; 2—NiFe LDH (JCPDS: 51-0463)

(b) W-Ni₂P@NiFe LDH 的 XRD 衍射图

图 1 NiFe LDH、Ni₂P、W-Ni₂P@NiFe LDH 的 X 射线衍射图

从图 1 可知, NiFe LDH 在 2θ 为 11.5、23.3、34.6、39.1、46.4、60.3、61.3、65.2° 处出现的衍射峰与 NiFe LDH (JCPDS: 51-0463) 的一致, 分别对应 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)、(113) 及 (116) 晶面, 说明成功地制备了 NiFe LDH 催化材料^[11]。Ni₂P 在 40.8、44.6、47.3、54.2° 和 54.9° 处的衍射峰与 Ni₂P (JCPDS: 03-0953) 的一致, 能很好地与 (111)、(201)、(210)、(300) 和 (211) 晶面相匹配。此外, 在 44.5、51.9、76.4° 处出现的衍射强峰对应 Ni (JCPDS: 04-0850) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 这是由于 Ni₂P 从泡沫镍上刮下过程中致使大量的镍残留导致的^[2]。W-Ni₂P@NiFe LDH 的 XRD 图谱衍射峰与 Ni₂P 和 NiFe LDH 的衍射峰基

本一致, 说明 W-Ni₂P 成功地负载到了 NiFe LDH 微米小球上, 但衍射峰强度明显降低, 这是由于在磷化过程中材料的无定形转变导致的。

2.2 微观形貌分析 (SEM)

NiFe LDH、Ni₂P、W-Ni₂P@NiFe LDH 的 SEM 图如图 2 所示。

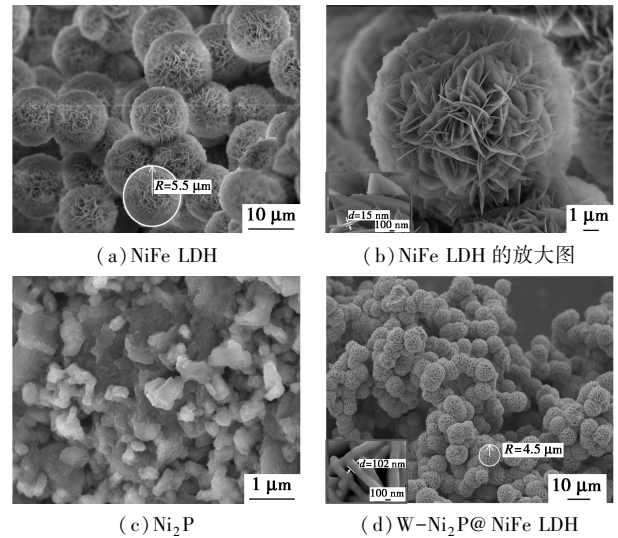


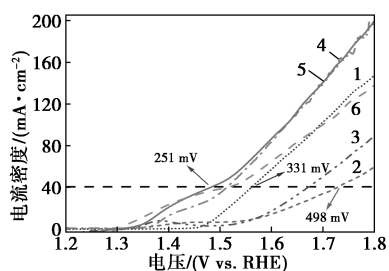
图 2 NiFe LDH、Ni₂P、W-Ni₂P@NiFe LDH 的 SEM 图

从图 2(a) 可知, NiFe LDH 呈规整独特的微米级球形, 其直径大约为 5.5 μm。从图 2(b) 可知, NiFe LDH 微米球是由一个一个的纳米片组成, 且纳米片之间相互连接、表面光滑, 厚度大约在 15 nm 左右, 这使得 NiFe LDH 可以提供更大的比表面积, 也为 W-Ni₂P 的生长提供了良好的骨架。从图 2(c)、图 2(d) 中可知, W-Ni₂P 负载并没有改变 NiFe LDH 微米球的形貌, 其直径变为 4.5 μm, 这是由于溶质阻力抑制晶粒生长导致的^[12]。但纳米片的厚度变为了 102 nm, 说明 W-Ni₂P 纳米片成功地生长到 NiFe LDH 上面, 形成了以 NiFe LDH 为核、W-Ni₂P 为壳的独特纳米阵列, 这种独特结构不仅为 O₂ 气体的释放提供了足够的空间, 而且能加快电解液快速扩散^[13]。

2.3 线性扫描伏安测试

NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P/NF、W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-5、W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-7、W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-9 的线性扫描伏安曲线如图 3 所示。

由图 3 可知, W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 的合成明显地增强了电催化活性, 过电势明显降低, 电流密度最高。在电流密度为 40 mA/cm² 时, W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 的过电势随着水热反应时间的增加先减小



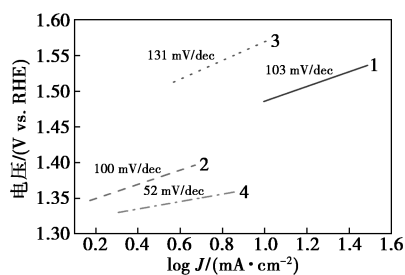
1—NiFe LDH/NF; 2—Ni₂P/NF; 3—W-Ni₂P/NF;
4—W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-9; 5—W-Ni₂P@ NiFe LDH/
NF-7; 6—W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-5

图 3 NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P/NF、
W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-5、W-Ni₂P@
NiFe LDH/NF-7、W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-9 的
线性扫描伏安曲线

后增大,其中,W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 的过电势最低为 251 mV,说明水热反应时间对 W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF 的催化活性有很大的影响。同时,在电流密度为 40 mA/cm² 时,Ni₂P/NF 的过电势为 498 mV,而 W 的掺杂成功地降低了 W-Ni₂P/NF 的过电势,但仍然高于 NiFe LDH/NF 和 W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF 的过电势。结果表明,NiFe LDH 在提高 OER 的活性中起主要作用,而且 NiFe LDH 和 W-Ni₂P 的协同作用可有效地提高电催化的活性。

2.4 塔菲尔曲线

为了进一步研究催化材料的电催化动力学,根据线性扫描伏安曲线研究了催化剂的 Tafel 斜率,结果如图 4 所示。Tafel 斜率的大小代表着过电位随电流密度增加的快慢,Tafel 值越低,其性能越好^[14]。



1—NiFe LDH/NF; 2—Ni₂P/NF; 3—W-Ni₂P/NF;
4—W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7

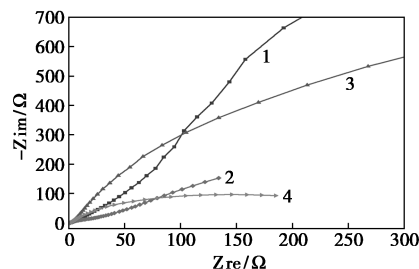
图 4 NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P/NF、
W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 的 Tafel 斜率图

从图 4 可知,NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P/NF、W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 的 Tafel 斜率分别为 103、100、131 mV/dec 和 52 mV/dec。W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 阵列具有最佳的反应动力学,有利

于电催化析氧的快速进行。结果表明,NiFe LDH 和 W-Ni₂P 的协同作用可有效地提高电催化反应的动力学。

2.5 电化学阻抗测试

通过电化学阻抗谱(EIS)研究了 OER 催化过程中电荷转移动力学,结果如图 5 所示。



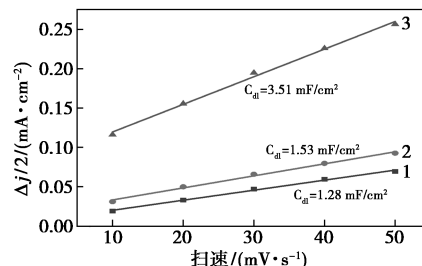
1—NiFe LDH/NF; 2—Ni₂P/NF; 3—W-Ni₂P/NF;
4—W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7

图 5 NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P/NF、
W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 的电化学阻抗图

从图 5 可知,W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 具有最小的电化学阻抗,说明 NiFe LDH 与基底 NF 接触良好;同时,与 NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF 和 W-Ni₂P/NF 相比,W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 的电荷转移阻力最小,说明其在电催化析氧过程中电荷转移速率更快,电荷转移动力学更高^[15-16]。电化学阻抗的降低是 W-Ni₂P 的成功负载使得 W-Ni₂P 和 NiFe LDH 具有更好的接触。

2.6 电化学活性表面积测试

由式(5)可知,ECSA 与 C_{dl} 呈正比例线性关系,C_{dl} 值越大,催化剂的 ECSA 越大^[17-18]。NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 的双电层电容图如图 6 所示。



1—NiFe LDH/NF; 2—Ni₂P/NF; 3—W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7

图 6 NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P@
NiFe LDH/NF-7 的双电层电容图

由图 6 可知,NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF、W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 的 C_{dl} 值分别为 1.28、1.53、3.51 mF/cm²,W-Ni₂P@ NiFe LDH/NF-7 阵列具有最大

的双电层电容,表明以 NiFe LDH 为核、W-Ni₂P 为壳的独特纳米阵列拥有更多的催化活性位点,大大提高了催化剂的催化活性。

2.7 稳定性测试

电催化剂除了对催化活性具有较高的要求,在实际应用中,还需要考虑材料的稳定性^[19]。采用计时电流法对 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-7 电催化剂的稳定性进行了测试,结果如图 7 所示。

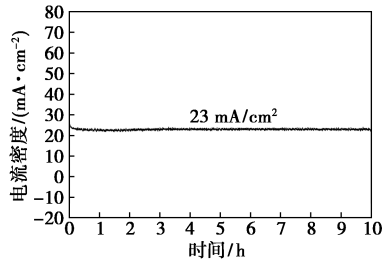


图 7 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-7 的稳定性图

从图 7 中可知, W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-7 的电流密度基本保持 23 mA/cm² 超过 10 h,而且无明显的下降趋势,说明 W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-7 催化剂表现出良好的催化过程稳定性,使得样品非常有希望用于大规模商业中。

3 结论

(1) 成功合成了以 NiFe LDH 微米级小球为骨架支撑,原位生长了 W 掺杂的 Ni₂P 纳米片,形成了以 NiFe LDH 为核、W-Ni₂P 为壳的独特纳米阵列。制备的独特三维球状纳米结构加快了电荷转移速率,提供丰富的活性位点,促进气体释放,并在 W-Ni₂P 与 NiFe LDH 之间产生协同效应,提高了催化效率。

(2) 电化学催化性能测试结果表明,与 NiFe LDH/NF、Ni₂P/NF 和 W-Ni₂P/NF 相比,W-Ni₂P@NiFe LDH/NF 表现出显著的高电催化活性:当电流密度为 40 mA/cm² 时,W-Ni₂P@NiFe LDH/NF-7 的过电势仅为 251 mV;Tafel 斜率为 52 mV/dec;电化学阻抗最小; C_{dl} 值为 3.51 mF/cm²,且维持电流密度 23 mA/cm² 超过 10 h 无明显的下降趋势。

参考文献

- [1] Gong T Y, Zhang J Y, Liu Y, *et al.* Construction of hetero-phase Mo₂C-CoO@N-CNFs film as a self-supported Bi-functional catalyst towards overall water splitting[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 139025.
- [2] Yang Z, Lin Y, Jiao F X, *et al.* In situ growth of 3D walnut-like nano-architecture Mo-Ni₂P@NiFe LDH/NF arrays for synergistically enhanced overall water splitting[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 189-197.
- [3] Chen J, Ren B, Cui H, *et al.* Constructing pure phase tungsten-based bimetallic carbide nanosheet as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Small*, 2020, 16(23): 1907556.
- [4] Liu H, Ma X, Rao Y, *et al.* Heteromorphic NiCo₂S₄/Ni₃S₂/Ni foam as a self-standing electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(13): 10890-10897.
- [5] Zhang J, Shang X, Ren H, *et al.* Modulation of inverse spinel Fe₃O₄ by phosphorus doping as an industrially promising electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): e1905107.
- [6] Peng L S, Shah S S A, Wei Z D. Recent developments in metal phosphide and sulfide electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(10): 1575-1593.
- [7] Wu Y T, Wang H, Ji S, *et al.* Engineered porous Ni₂P-nanoparticle/Ni₂P-nanosheet arrays via the Kirkendall effect and Ostwald ripening towards efficient overall water splitting [J]. *Nano Research*, 2020, 13: 2098-2105.
- [8] Shit S, Chhetri S, Jang W, *et al.* Cobalt sulfide/nickel sulfide heterostructure directly grown on nickel foam: An efficient and durable electrocatalyst for overall water splitting application[J]. *ACS Applied Mater Interface*, 2018, 10(18): 27712-27722.
- [9] Xu Z F, Pan H L, Lin Y, *et al.* Constructing a hexagonal copper-coin-shaped NiCoSe₂@NiO@CoNi₂S₄@CoS₂ hybrid nanoarray on nickel foam as a robust oxygen evolution reaction electrocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 18641-18648.
- [10] Yang Z, Lin Y, Jiao F X, *et al.* Morphology engineering of 3D nanostructure MMNS as bifunctional electrocatalysts towards high-efficient overall water splitting [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144147.
- [11] Ning F Y, Shao M F, Xu S M, *et al.* TiO₂/graphene/NiFe-layered double hydroxide nanorod Array photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *Energy Environmental Science*, 2016, 9(8): 2633-2643.
- [12] 吴志方,周帆,吴润.溶质对单相纳米晶材料晶粒长大行为的影响[J]. *功能材料*, 2015, 46(6): 6106-6110.
- [13] Yang C C, Zai S F, Zhou Y T, *et al.* Fe₃C-Co nanoparticles encapsulated in a hierarchical structure of N-doped carbon as a multifunctional electrocatalyst for ORR, OER, and HER [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 9(4): 1901949.
- [14] Badam R, Hara M, Huang H H, *et al.* Synthesis and electrochemical analysis of novel IrO₂ nanoparticle catalysts supported on carbon nanotube for oxygen evolution reaction [J]. *Science Direct*, 2018, 8(34): 1-10.
- [15] Zhou H, Yu F, Sun J, *et al.* Highly efficient hydrogen Evolution from edge-oriented WS₂(1-x)Se_{2x} particles on three-dimensional porous NiSe₂ foam [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7604-7609.
- [16] Shi H, Xiao H, Goddard W A. In silico discovery of new dopants for Fe-doped Ni oxyhydroxide (Ni_{1-x}Fe_xOOH) catalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(22): 6745-6748.
- [17] Zhou H Q, Yu F, Sun J Y, *et al.* Highly efficient hydrogen evolution from edge-oriented WS₂(1-x)Se_{2x} particles on three-dimensional porous NiSe₂ foam [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(12): 7604-7609.
- [18] Gong Y Q, Pan H L, Xu Z F, *et al.* ACo₂O₄ (A=Ni, Zn, Mn) nanostructure arrays grown on nickel foam as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(31): 14360-14368.
- [19] Gong Y Q, Yang Z, Lin Y, *et al.* Hierarchical heterostructure NiCo₂O₄@CoMoO₄/NF as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry, A. Materials for Energy and Sustainability*, 2018, 6(35): 16950-16958. ■