

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.10.013

镍基化合物析氧催化电极的研究进展

李小丽¹, 李朋喜^{2*}

(1. 河北工程大学 材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056000; 2. 中国船舶集团有限公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056000)

摘要: 氢能是一种清洁、高效、安全的可持续的绿色能源。电解水制氢将成为未来氢能源的核心技术, 具有很大的应用发展前景。析氧催化电极作为电解水制氢的关键材料, 是影响其研究发展的重要因素之一。镍基化合物作为析氧催化电极, 具有资源丰富、价格低廉、析氧过电位低的特性, 在碱性电解水中有着极大的应用研究价值。本文对镍基化合物析氧催化电极的研究现状进行了综述, 并指出了析氧电极的研究发展方向。

关键词: 镍基化合物; 析氧电极; 碱性水电解; 析氧过电位

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A

Research Progress of Nickel-Based Materials for Oxygen Evolution Electrode

LI Xiaoli¹, LI Pengxi^{2*}

(1. College of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056000, China; 2. The 718th Research Institute of CSSC, Handan 056000, China)

Abstract: Hydrogen energy is a clean, efficient, safe and sustainable green energy. Hydrogen production by water hydrolysis will become the core technology of hydrogen energy in the future, which has a great prospect of application and development. Oxygen evolution catalytic electrode, as a key material for hydrogen production by water hydrolysis, is one of the important factors affecting the research and development. Nickel-based compounds, as catalytic electrodes for oxygen evolution, have the characteristics of abundant resources, low price and low overpotential of oxygen evolution, and have great application and research value in alkaline electrolytic water. The recent reports on nickel-based materials and their applications toward oxygen evolution catalytic electrode were reviewed in this article, and the development direction of oxygen evolution electrode was also presented.

Keywords: nickel-based materials; oxygen evolution electrode; alkaline hydrolysis; oxygen evolution overpotential

随着化石燃料的过度消耗, 环境和经济越来越成为全球性问题, 新型可持续发展能源成为人们的关注热点。电解水包含两个半电池反应, 其中阳极

产生氧气, 发生析氧反应(OER); 阴极产生氢气, 发生析氢反应(HER)。析氧反应是一个动力学迟缓的复杂反应^[1]。因为每生成一个氧分子就需要从水中

收稿日期: 2021-04-25

修回日期: 2021-05-28

作者简介: 李小丽(1989—), 女, 博士, 讲师, email: lixiaoli@hebeu.edu.cn

*通信作者: 李朋喜(1987—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为电化学催化、电极材料、超级电容器。

email: lipengxi1207@163.com

转移4个电子,这就导致了电解水的过电位过高。析氧反应的高过电势大大降低了电解水的效率,从而阻碍了电解水在工业水平的产量。目前,一些贵金属及其化合物,如铱(Ir)、钌(Ru)、IrO₂(二氧化铱)和RuO₂(二氧化钌),在碱性和酸性水溶液中均呈现出相对较好的析氧催化活性^[2]。但是,由于资源稀缺、价格昂贵限制了这些贵金属及其化合物在商业上的广泛应用。因此,研究开发具有高电催化活性、耐用性和稳定性的析氧催化剂具有非常大的意义。近年来,含量丰富的过渡金属基材料已被开发研究,其中一些表现出优异的析氧催化性能。通过改变金属的晶体结构、化学成分、尺寸分布、电导率、分层孔隙率和表面化学性能,可以显著地改善电解水装置的性能。由于镍基材料成本低、催化活性高、稳定性好等优点,长期以来一直被考虑用于碱性电解质中的析氧催化剂。镍元素与电化学活性较好的铂元素处于同一周期,镍基材料的结构、电子分布与催化性能的关系,引起了科研工作者的极大兴趣。本文介绍了近年来在镍基析氧催化剂的评价标准,以及它们在合成方法、结构性能等方面的突破进展。

1 析氧催化剂的评价标准

析氧催化剂的目的是用来加速电化学反应,它既可以修饰在电极表面,也可以自身作为电极使用。析氧催化剂的主要作用是将反应物吸附在其表面形成吸附中间体从而加快电极和反应物之间的电荷转移。因此,可以用过电位、塔菲尔(Tafel)斜率等动力学参数来评价析氧催化剂的活性高低。此外,催化剂的稳定性是评价其实际应用的一个重要因素,只有催化剂在催化反应中能够长期稳定的催化电化学反应才有实际应用价值。

1.1 过电位

过电位(η)是评价OER电催化剂活性最重要的指标之一。理想状态下,反应的电极电位(E)等于该反应的平衡电极电位(E_{eq})。但是,实际上为了克服电极反应动力学阻碍,反应的电极电位总是高于其平衡电极电位。而过电位便是电极电位与平衡电极电位的差值($\eta = E - E_{eq}$)。因此,在一定电流密度下,过电位越小,电催化剂的活性越高。

由于不同的电流密度对应不同的过电位,为了统一比较,通常文献报道的过电位是指电流密度为10 mA/cm²时的过电位。

1.2 塔菲尔斜率

通常施加一个较大的过电位便可获得更大的电流密度(i)。电流密度和过电位的关系可以用Butler-Volmer方程来描述,见公式(1)。

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a n F E}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\alpha_c n F E}{RT}\right) \right] \quad (1)$$

其中: α_a 和 α_c 分别为阳极和阴极对称系数。

当阳极过电位大时(此时阴极电流可忽略),方程可以简化为公式(2),即Tafel方程。

$$i \approx i_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n F E}{RT}\right) \quad (2)$$

为了表示电流密度随过电位增加的速率,定义Tafel斜率 b ,见公式(3)。

$$b = \frac{\partial \eta}{\partial \log i} = \frac{2.303 RT}{\alpha F} \quad (3)$$

Tafel斜率越小,电流密度随过电位增加而增加得更快。同时,也可以根据Tafel斜率的大小推出反应的决速步骤。

2 Ni-Fe层状双氢氧化物(Ni-Fe LDHs)

层状双氢氧化物(LDH)是一类二维离子材料,由具有电荷平衡负离子的一价、二价或三价金属阳离子层和层间区域溶解的分子组成^[3]。LDHs中常见的一价、二价或三价金属阳离子有Li⁺、Mg²⁺、Ni²⁺、Ca²⁺、Zn²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Co³⁺、Al³⁺、Cr³⁺和Fe³⁺^[4-5]。层间金属离子、溶剂化分子和插层阴离子的存在,使得LDHs具有较高的层间空间和独特的氧化还原特性,使其具有突出的电化学性能。目前,LDHs由于其化学多样性和结构开放性,在化学传感器、超级电容器、太阳能电池和光催化水氧化等领域得到了广泛的应用^[6-8]。此外,不同类型的LDHs已被广泛制备作为OER电催化剂^[4-5,9]。其中,NiFe LDHs作为催化材料,因其在析氧反应中的催化活性和稳定性而受到广泛关注。

Candelaria S L等^[3]采用简单的多步溶液合成工艺制备了双金属Ni-Fe纳米颗粒。作为比较,他们还合成了金属镍和铁。通过分析,他们发现双金属Ni-Fe纳米颗粒具有核壳状结构,氢氧化铁核包裹在含有铁的氢氧化镍壳中。在双金属体系中,铁以氢氧化铁和氧化铁纳米颗粒的形式存在,而Ni则以 α -Ni(OH)₂的形式存在,其中含有少量的 β -NiOOH。在单金属镍中,氢氧化镍以 α -Ni(OH)₂

和 β -NiOOH的形式存在,并含有大量的金属Ni。从电化学测试结果中,他们发现与单金属镍和铁纳米颗粒相比,铁镍纳米颗粒(简称铁镍NPs)对OER表现出相当高的催化活性。这一结果表明,与单金属Fe或Ni NP相比,Fe在Ni(OH)₂/NiOOH中的掺杂有助于OER催化活性。

类似地,Wei Z等^[4]采用两步电沉积方法制备了高效的Ni-Fe薄膜,采用的是Ni(NO₃)₂溶液的阴极电解和FeSO₄溶液的阳极沉积。这种Ni-Fe薄膜表现出优异的析氧催化性能,在10 mA·cm⁻²的电流下的过电位为240 mV。为了研究Fe_xNi_{1-x}OOH的活性位点,Swierk J R等^[5]研究了Fe³⁺加入NiOOH的效果。从活化能和阻抗谱分析中发现Fe_xNi_{1-x}OOH比FeOOH或NiOOH更有利于OER催化作用。单金属催化剂的法拉第电阻通常比Fe_xNi_{1-x}OOH高两个数量级,而OER的单金属催化剂的活化能比Fe_xNi_{1-x}OOH催化剂高3倍。同样,Trotochaud L等^[9]也研究了Fe在Ni-Fe LDH结构中对OER活性的影响。当Fe加入到Ni(OH)₂/NiOOH中时,电导率提高了30倍以上。他们进一步研究发现,薄膜的结晶度随老化而增加,而Ni(OH)₂和Fe显著增加OER活性。

设计含有更多的活性位点和更高的比表面积的多层双金属化合物是提高其催化性能和降低析氧过电位的有效方法。例如,Zhang C等^[10]以SiO₂为模板,通过一步原位生长技术设计了Ni-Fe LDH中空微球。得到的Ni-Fe LDH HMS催化剂具有高表面积(155.4 m²·g⁻¹)和大的介孔,以及良好的亲水性,这可以促进对OER有效活性位点的完全暴露。因此,Ni-Fe LDH中空微球表现出优越的OER性能(在10 mA·cm⁻²时的过电位仅为239 mV)、极佳的稳定性和大的阳极电流(在0.3 V时为71.69 mA·cm⁻²)。

3 镍基氧化物(NiO_x)和氢氧化物

氧化镍和氢氧化镍广泛应用于超级电容器、电池、催化等不同领域。最近,由于它的高活性和低成本特性,其被研究作为OER的催化剂^[11-12]。纳米材料的电子、光学、表面和催化性能高度依赖于其形貌、孔隙率、尺寸和表面微观结构。因此,建立了不同的技术来调整氧化镍/氢氧化物的形貌和微观结构,以改善其对OER的催化活性^[12-13]。例如,Fominikh K等^[11]采用溶剂热反应制备出超细NiO NPs。

观察到颗粒尺寸的减小导致NiO表面形成Ni³⁺离子,这通常与镍基化合物的电催化活性有关。此外,随着颗粒尺寸的减小,比表面积的提高有利于OER活性的增加。Ng J团队^[13]通过对碳布和镍前驱体进行退火处理,形成了碳布负载的NiO纳米片阵列(NiO NA/CC)。NiO NA/CC 3D电极对OER催化活性良好,过电位为295 mV,Tafel斜率为116 mV。在电流密度为10 mA·cm⁻²时,过电位为422 mV。Kang B K等^[14]通过简单煅烧Ni₃[Fe(CN)₆]₂前驱体合成了单分散介孔NiO/NiFe₂O₄多复合中空纳米催化剂。该介孔中空结构催化剂在10 mA·cm⁻²时,过电位为303 mV,Tafel斜率为58.5 mV·dec⁻¹。另外,在电流密度为60 mA·cm⁻²时,该催化剂表现出长达12 h的稳定性。NiO/NiFe₂O₄独特的笼形介孔结构以及高表面积,为电解质的扩散提供了有效的路径,为电极与电解液提供了充分的反应接触面积。

4 镍基硒化物(Ni_xSe_y)

近年来,氧化镍和氢氧化镍的研究已经获得了有效的OER活性。但是硒的电负性(2.55)远远小于氧的电负性(3.44)。因此,硒化镍可能比氧化镍具有更高的导电性和催化活性。

Xu K等^[15]研究并比较了4种Ni基材料(Ni、NiO、Ni₃Se₂和NiSe)的OER活性。从实验结果来看,证明Ni₃Se₂对析氧反应的催化活性比其他催化剂更好。虽然密度泛函理论计算结果表明Ni的电导率大于Ni₃Se₂,但实验结果表明Ni₃Se₂的OER催化活性明显优于Ni。同样,Xiao L等^[16]通过简单的电沉积法在石墨基板上生长了六角形的Ni_{0.85}Se。Ni_{0.85}Se催化剂在碱性电解液中对OER呈现出优异的催化活性和稳定性。在电流密度为10 mA·cm⁻²时,它的过电位为302 mV。Ni_{0.85}Se催化剂之所以具有优异的OER活性,是因为其六边形结构中存在金属空位。Shi J等^[17]研究了沉积在泡沫铜(Ni₃Se₂/CF)上的Ni₃Se₂薄膜的OER性能。该催化剂在电流密度为50 mA·cm⁻²时,过电位仅有340 mV。Li X等^[18]通过溶剂热硒化和电化学氧化合成了核壳结构的NiSe@NiOOH,并研究了它的OER性能。在只有332 mV的电势下产生了50 mA·cm⁻²的电流,且具有长时间稳定性。Wang Z等^[19]使用溶剂热和水热法在碳布上制备了硒化镍铁纳米片((Ni_{0.75}Fe_{0.25})Se₂)。该催化剂具有很高的OER活性,在35 mA·cm⁻²时,

过电位只有 255 mV, Tafel 斜率为 $47.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 在 28 h 内具有很高的耐久性。虽然目前关于硒化物 (Ni_xSe_y) 作为析氧催化剂的研究取得一定的进展, 但是它们的催化原理等机理研究还比较少, 还需进一步验证。

5 镍基硫化物 (Ni_xS_y)

近年来, 镍基硫化物因其卓越的电催化性能而受到广泛关注。因此, 在电池、超级电容器、太阳能电池、析氧催化等储能和转换设备中得到了广泛应用^[20-21]。此外, 镍基硫化物对 OER 也有优异的催化活性。例如, Feng L L 研究团队^[20]报告了在泡沫镍生长的 Ni_3S_2 纳米片催化剂, 并且呈现出突出的 OER 活性和稳定性。Cheng N 研究团队^[21]在泡沫镍上制备了 Fe 掺杂 Ni_3S_2 , 该催化剂在 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位为 253 mV, 同时也具有优异的稳定性。Fang W 等^[22]采用两步水热法在碳布上制备了 Ni 掺杂的二硫化钴纳米线 ($\text{Ni} 2.3 \% \text{CoS}_2$)。Ni 2.3 % CoS_2/CC 是一种高效 OER 催化剂, 在高电流密度 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下, 其过电位为 370 mV。Ouyang C 等^[23]采用简单水热法在泡沫镍上制备了 Ni_3S_2 多孔纳米棒。 Ni_3S_2 纳米棒在泡沫镍上的直接生长, 为 Ni_3S_2 和泡沫镍之间提供了强烈的协同作用, 从而在长时间运行中获得更好的电子转移效率和耐久性。该催化剂对 OER 表现出很高的催化活性, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位为 217 mV。Chen J S 等^[24]开发了一种简易的水热法, 直接在不锈钢网上生长硫化镍 (NiS) 纳米片, 该纳米薄片在不锈钢网上形成厚度为 280 nm 的均匀薄膜。所合成的催化剂对 OER 具有较高的活性, 其过电位为 297 mV, Tafel 斜率为 $47 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。

6 镍基磷化物 (Ni_xP_y) 和磷酸盐 [$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$]

过渡金属磷化物和磷酸盐是一类在 pH 1~14 下具有高稳定性和活性的高效催化剂。一些研究也证明了这些催化剂在介质中显示出显著的 OER 性能。例如, Yu X Y 等^[25]通过简便共沉淀法和磷化法合成了碳包覆磷化镍 (NiP)。NiP 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中表现出较高的 OER 活性, 在 300 mV 的低过电位下产生 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度。Ledendecker M 等^[26]研究了磷化镍纳米片 ($\text{Ni}_3\text{P}_4 \text{NS}$) 作为催化剂在碱性电解质中的 OER 催化活性。将红磷和泡沫镍在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下加热 1 h 合成 $\text{Ni}_3\text{P}_4 \text{NS}$ 。Ni₃P₄ NS 在

$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 中的 OER 催化活性和稳定性均要优于商业催化剂, Tafel 斜率为 $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。Zhan Y 等^[27]研究了镍基磷酸盐 (NiPi) OER 催化活性的来源。从 XPS 和元素 Mapping 测试结果可知, 随着循环伏安曲线的测试, NiPi 中 Ni(II) 随着磷酸盐离子的消耗而被氧化。因此, NiPi 逐渐转化为更活跃的 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ 形式。这项研究的另一个重要结论是 Fe 掺杂 NiPi 对 OER 活性的影响。研究表明, Fe 的掺杂增强了 OER 的活性, 且对耐久性没有不利影响, 因此使其比镍氧化铁和氢氧化物性能更好。但是, 磷化物或磷酸盐催化剂在实际应用时会不会带来污染或危害, 这是一个后续需要研究探讨的问题。

7 镍基有机骨架化合物 (Ni-MOF)

由于 MOFs 的高比表面积和偶联单元 (金属离子和金属氧基), 它们可以作为均相和多相催化位点。此外, MOFs 具有高结晶性, 在各种化学和物理条件下都具有良好的稳定性和循环性。然而, 低质量渗透率、低电导率以及活性金属中心被有机配体堵塞是 MOFs 基电催化剂的最大限制。Zhao S 等^[28]报道了在 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和苯二甲酸的混合溶液中合成了超薄的 NiCo 双金属 MOFs 纳米片。因此, 生成的纳米薄片在碱性电解质中显示出对 OER 的高催化活性, 起始电位为 1.39 V, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位为 189 mV。与单金属体系相比, 双金属 MOFs 体系表现出高的 OER 催化活性, 这可能是因为超薄 MOFs 的表面原子处于配位不饱和状态与 NiCo 两种金属之间的协同作用。在另一个类似的例子中, He K 等^[29]用一种简单的室温液体分解方法从 Co 基 MOFs 中获得了二维 Co 基单金属和双金属氢氧化物作为超薄纳米薄片。在单金属 Co、Co/Zn 和 Co/Ni 氢氧化物的超薄纳米片中, Co/Ni 基纳米片对 OER 表现出最佳的催化活性, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 过电位分别为 324 mV 和 372 mV。Han H 等^[30]在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 氮气气氛下将 Ni-MOF 热解, 得到了嵌入在氮掺杂 CNTs 上的直径为 5~8 nm 的镍纳米颗粒 (Ni NPs), 所获得的中孔/微孔催化剂表现出优异的 OER 催化性能, Tafel 斜率为 $106 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 过电位为 0.46 V, 比商业 RuO_2 低 160 mV。综合来看, Ni-MOF 催化剂的催化性能距商用催化剂还有些许差距。

8 总结与展望

本文总结了最近报道的镍基 OER 催化剂的主要研究现状,包括 Ni-Fe LDHs、 $\text{NiO}_x/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_x\text{P}_y/\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 NiSe_x 和 NiS_x 。由于镍基化合物表现出优异的 OER 催化活性以及稳定性,引起了科研工作者的极大兴趣。虽然目前镍基 OER 催化剂的研究取得一定的进展,但是目前的研究结果均是在实验室基础研究取得的,还需实际应用中验证,距产业化还有一定的差距。此外,设计稳定高效、经济友好的 OER 电催化催化剂,取代或部分取代贵金属催化剂,具有非常大的研究意义和价值。

参考文献

- [1] Kim H, Park J, Park I, et al. Coordination tuning of cobalt phosphates towards efficient water oxidation catalyst [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8253.
- [2] Anantharaj S, Ede S R, Sakthikumar K, et al. Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co, and Ni: A review[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 8069-8097.
- [3] Candelaria S L, Bedford N M, Woehl T J, et al. Multi-component Fe-Ni hydroxide nanocatalyst for oxygen evolution and methanol oxidation reactions under alkaline conditions[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 365-379.
- [4] Wei Z, Wu Y, Jing Q, et al. Electrocatalysis: A thin NiFe hydroxide film formed by stepwise electrodeposition strategy with significantly improved catalytic water oxidation efficiency[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(9): 1602547.
- [5] Swierk J R, Klaus S, Trotochaud L, et al. Electrochemical study of the energetics of the oxygen evolution reaction at nickel iron (oxy)hydroxide catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(33): 19022-19029.
- [6] Hu H, Guan B, Xia B, et al. Designed formation of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ double-shelled nanocages with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(16): 5590-5595.
- [7] Fu S, Fan G, Yang L, et al. Non-enzymatic glucose sensor based on Au nanoparticles decorated ternary Ni-Al layered double hydroxide/single-walled carbon nanotubes/graphene nanocomposite[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 152: 146-154.
- [8] Forticaux A, Liang H F, Dang L N, et al. Porous two-dimensional nanosheets converted from layered double hydroxides and their applications in electrocatalytic water splitting[J]. *Chemistry of Materials: A Publication of the American Chemistry Society*, 2015, 27(16): 5702-5711.
- [9] Trotochaud L, Young S L, Ranney J K, et al. Nickel-iron oxyhydroxide oxygen-evolution electrocatalysts: The role of intentional and incidental iron incorporation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(18): 6744-6753.
- [10] Zhang C, Shao M, Zhou L, et al. Hierarchical NiFe layered double hydroxide hollow microspheres with highly-efficient behavior toward oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 33697-33703.
- [11] Fominykh K, Feckl J M, Sicklinger J, et al. Ultrasmall dispersible crystalline nickel oxide nanoparticles as high-performance catalysts for electrochemical water splitting [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(21): 3123-3129.
- [12] Cheng N, Liu Q, Tian J, et al. Nickel oxide nanosheets array grown on carbon cloth as a high-performance three-dimensional oxygen evolution electrode[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 9866-9871.
- [13] Ng J, García-Melchor M, Bajdich M, et al. Gold-supported cerium-doped NiO_x catalysts for water oxidation[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(5): 16053.
- [14] Kang B K, Woo M H, Lee J, et al. Mesoporous Ni-Fe oxide multi-composite hollow nanocage for efficient electrocatalytic water oxidation reactions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(9): 4320-4324.
- [15] Xu K, Ding H, Lv H, et al. Understanding structure-dependent catalytic performance of nickel selenides for electrochemical water oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(1): 310-315.
- [16] Wu X L, He D H, Zhang H X, et al. $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ as an efficient non-noble bifunctional electrocatalyst for full water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(25): 10688-10694.

- [17] Shi J, Hu J, Luo Y, et al. Ni₃Se₂ film as a non-precious metal bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5: 4954-4958.
- [18] Li X, Han G Q, Liu Y R, et al. NiSe@NiOOH core-shell hyacinth-like nanostructures on nickel foam synthesized by in situ electrochemical oxidation as an efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(31): 20057.
- [19] Wang Z, Li J, Tian X, et al. Porous nickel-iron selenide nanosheets as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(30): 19386-19392.
- [20] Feng L L, Yu G, Wu Y, et al. High-Index faceted Ni₃S₂ nanosheet arrays as highly active and ultrastable electrocatalysts for water splitting[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(44): 14023-14026.
- [21] Cheng N, Qian L, Asiri A M, et al. A Fe-doped Ni₃S₂ particle film as a high-efficiency robust oxygen evolution electrode with very high current density[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 23207-23212.
- [22] Fang W, D Liu, Lu Q, et al. Nickel promoted cobalt disulfide nanowire array supported on carbon cloth: An efficient and stable bifunctional electrocatalyst for full water splitting[J]. *Electrochemistry Communications*, 2016, 63: 60-64.
- [23] Ouyang C, Wang X, Wang C, et al. Hierarchically porous Ni₃S₂ nanorod array foam as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 297-301.
- [24] Chen J S, Ren J, Shalom M, et al. Stainless steel mesh-supported NiS nanosheet array as highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(8): 5509-5516.
- [25] Yu X Y, Yi F, Guan B, et al. Carbon coated porous nickel phosphides nanoplates for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9: 1246-1250.
- [26] Ledendecker M, Krick-Calderón S, Papp C, et al. The synthesis of nanostructured Ni₃P₄ films and their use as a non-noble bifunctional electrocatalyst for full water splitting[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(42): 12361-12365.
- [27] Zhan Y, Lu M, Yang S, et al. The origin of catalytic activity of nickel phosphate for oxygen evolution in alkaline solution and its further enhancement by iron substitution [J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(4): 615-621.
- [28] Zhao S, Yun W, Dong J, et al. Ultrathin metal-organic framework nanosheets for electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Nature Energy*, 2016, 1(12): 16184.
- [29] He K, Cao Z, Liu R, et al. In situ decomposition of metal-organic frameworks into ultrathin nanosheets for the oxygen evolution reaction[J]. *Nano Research*, 2016, 9: 1856-1865.
- [30] Han H, Chao S, Yang X, et al. Ni nanoparticles embedded in N doped carbon nanotubes derived from a metal organic framework with improved performance for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(25): 16149-16156.