

# 碳布负载铂自支撑催化剂膜的制备及其酸性析氢性能

罗良美, 李奇\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年5月15日; 录用日期: 2024年8月5日; 发布日期: 2024年8月15日

## 摘要

通过在碳布(carbon cloth, CC)表面原位生长UIO-66-NH<sub>2</sub>, 记为CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>。采用湿还原法将铂纳米颗粒沉积在CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>晶体膜表面, 经高温热处理形成CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt自支撑电极材料。通过场发射扫描电子显微镜(SEM)和X射线粉末衍射仪(XRD)对UIO-66-NH<sub>2</sub>晶体生长情况和Pt在晶体表面分布情况进行表征, 结合电化学催化性能测试, 研究样品在酸性介质中的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)性能。该催化剂在酸性介质中表现出良好的HER活性, 电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>和100 mA/cm<sup>2</sup>的过电势分别为19和58 mV。

## 关键词

MOF膜, 自支撑电极, 铂纳米颗粒, 析氢反应

# Preparation of Carbon Cloth Supported Platinum Self-Supported Catalyst Film and Its Acid Hydrogen Evolution Performance

Liangmei Luo, Qi Li\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: May 15<sup>th</sup>, 2024; accepted: Aug. 5<sup>th</sup>, 2024; published: Aug. 15<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Growing UIO-66-NH<sub>2</sub> *in situ* on the surface of a carbon cloth (carbon cloth, CC), denoted as  
\*通讯作者。

CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>. Platinum nanoparticles were deposited on the surface of the CC @ UIO-66-NH<sub>2</sub> crystal film by wet reduction method, and the CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt self-supporting electrode material. The growth of UIO-66-NH<sub>2</sub> crystal and the distribution of Pt on the crystal surface were characterized by field emission scanning electron microscopy (SEM) and X-ray powder diffraction instrument (XRD), combined with the electrochemical catalytic performance test to study the performance of hydrogen evolution reaction (hydrogen evolution reaction, HER) in acidic medium. The catalyst showed good HER activity in acidic media, with a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> and 100 mA/cm<sup>2</sup> of 19 and 58 mV, respectively.

## Keywords

MOF Membrane, Self-Supporting Electrode, Platinum Nanoparticles, Hydrogen Evolution Reaction

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

对可持续能源日益增长的需求以及燃料电池作为环保设备的潜力,引起了人们对析氢反应(HER)的极大兴趣。氢气是一种理想的可再生能源载体,电催化析氢反应能够清洁、高效地制备氢气,是未来制备绿氢的重要方式,并有助于国家实现碳达峰、碳中和的目标。利用地球表面丰富的海水资源生产氢气是具有一定吸引力的[1] [2] [3]。然而,电催化剂在用于海水电解过程中表现出的性能低、稳定性差等缺陷,严重阻碍了氢能的大规模生产。合理设计并制备合适的载体是开发高效稳定的催化剂、实现电催化析氢大规模应用的关键[4]。

近年来,通过合理的策略开发高效的海水电催化剂取得了很大的进展。海水中高浓度的阴离子(Cl<sup>-</sup>)和阳离子(Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)会影响催化剂的活性和稳定性[5]-[8]。因此,寻找有效的策略来设计和合成高效的电催化剂是非常重要的。最近,包括形貌控制、杂原子掺杂、缺陷调控和界面调控在内的许多策略被用于提高催化剂的活性[9]-[14]。复杂的液体环境和电极表面的杂质可能会影响催化剂的活性位点,可以通过有效的电催化剂合成策略,即形态控制来缓解[15]。总的来说,合理的形貌控制有利于提高催化剂在海水中的电催化性能,因为其产生了显著的比表面积和丰富的活性中心,这在控制 HER 中起着关键作用。金属-有机骨架(MOF)是由有机配体和金属离子组成的化合物,形成有机-无机物质[16] MOF 中的无机组分,如层、簇和链,通过配合基团(如膦酸盐、羧酸盐和不含化合物)促进的强键连接到有机连接体上。这导致形成具有良好电催化性能的 3D 混合框架。MOF 中存在定义明确的官能团和高度组织化的晶体结构,使其非常适合电催化应用[17]然而,纯 MOFs 在电化学应用中的应用仍然受到限制,因为它们的导电性不足。这是因为 MOF 晶体具有相对较小的尺寸,这使得它在高温下碳化时聚集在一起并形成没有孔的结构[18]这阻碍了活性位点的暴露,限制了传质和电解质渗透的能力,导致电化学性能差。因此,最近的许多研究都集中在提高其电化学性能的方法上[19]由于泡沫镍(NF)和碳布(CC)的高导电性和 3D 多孔结构,许多基于海水的电催化剂也设计出来[20]。Wang 等人通过简单的溶剂热方法在 Ni 泡沫上制备了共掺杂的 Fe<sub>2</sub>P 电催化剂[21]。引人注目的是,具有纳米片结构的 Co-Fe<sub>2</sub>P 电催化剂在 NF 基底上生长良好,由于生成的超支化结构,其表现出丰富的活性位点。与普通材料相比,通过形貌工程形成的比表面积、超薄层和丰富活性位点的催化剂在海水电解过程中显示出巨大的优势,并得到广泛的研究和应用[22]。尽管近年来在形态学控制方面取得了一些进展,但仍存在一些有待解决的挑战。各种形貌的生长机制尚不

清楚, 因此导致它们的不可控性, 仍需进一步探索以促进其在水电解中的应用。此外, 大多数形貌的研究仅限于实验水平, 通过理论计算来进一步了解形貌比较复杂, 这限制了基于海水的电催化剂的发展[23]。基于泡沫镍(NF)和碳布(CC)的高导电性 MOF 膜催化剂具有比表面积大、表面活性高、高稳定性等特性, 可以增大电解质与电极的接触面积, 促进电子、离子和反应产物的传递。

本论文以 CC 为基底, 通过共价接枝策略在其表面原位生长具有高比表面积, 高活性位点的 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体, 采用湿还原方法将 Pt 颗粒沉积在其表面制备了自支撑催化剂, 研究其在酸性介质中的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)性能。测试结果表明该催化剂在酸性介质中表现出优异的 HER 活性。采用此方法制备的催化剂在测试时无需外加粘结剂, 并且由于 CC 和 UIO-66-NH<sub>2</sub> 均能够在海水中保持优异稳定性, 所以 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜是一种有望实现电催化析氢大规模应用的载体。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂

采用反渗透 - 离子交换 - 过滤的方法制得去离子水(>18.2 MΩ) (HBI, 深圳宏博水处理设备有限公司, 中国)吡咯在使用之前需要经过减压蒸馏提纯, 除此之外, 所有的化学药品和试剂都未经进一步处理, 如下表 1 所示。

**Table 1.** Experimental reagents

**表 1.** 实验试剂

试剂	化学式	纯度	生产厂家
吡咯	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	化学纯	阿拉丁化学有限公司
过硫酸铵	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	98.0%	上海沃凯生物技术公司
1,4-二溴丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub>	98.0%	阿拉丁化学有限公司
2-氨基对苯二甲酸二甲酯	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	99.0%	阿拉丁化学有限公司
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.0%	国药化工股份有限公司
2-氨基对苯二甲酸	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	98.0%	阿拉丁化学有限公司
氯化锆	ZrCl <sub>4</sub>	98.0%	阿拉丁化学有限公司
乙酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	99.5%	阿拉丁化学有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	99.5%	阿拉丁化学有限公司
六水合氯铂酸	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	99.0%	阿拉丁化学有限公司
硼氢化钠	NaBH <sub>4</sub>	99.0%	国药化工股份有限公司
硝酸	HNO <sub>3</sub>	99.0%	国药化工股份有限公司
碳酸钾	KCO <sub>3</sub>	98.0%	阿拉丁化学有限公司
氢氧化钾	KOH	85.0%	阿拉丁化学有限公司
碳布			晟尔诺能源商城

实验过程中所用到的仪器设备见下表 2。

**Table 2.** Experimental instruments

**表 2.** 实验仪器

仪器	型号	生产厂家
磁力搅拌器	CJ78-1	常州市金坛大地自动化仪器厂
电子天平	AUY220	岛津菲律宾工厂
管式炉	OTF-1200X	合肥科晶材料技术有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海联华环境试验设备恒昌仪器公司
双恒电位仪	CS2350H	武汉科思特仪器股份有限公司

续表

超声波清洗机	JP-020	深圳市洁盟清洗设备有限公司
油浴磁力搅拌器	KEJR-3H	南京科尔仪器设备有限公司
超纯水发生器	HBI	深圳宏博水处理设备有限公司

## 2.2. 实验过程

### 2.2.1. 碳布(CC)的前处理

碳布剪裁成  $3 \times 3$  cm 的片状, 然后将其置于 250 ml 的烧杯中, 加入硝酸 20 ml, 浸泡 24 h 然后经去离子水洗至中性。60°C 真空烘箱干燥 3 h。

### 2.2.2. 碳布(CC)上沉积聚吡咯(PPy)

将 100  $\mu$ L 的吡咯单体(Py)分散在 100 ml 去离子水中, 在搅拌的状态下加入经预处理过的 CC, 将  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (0.150 g, 30 mL) 溶液逐滴加入到上述溶液中, 持续搅拌 6 h。取出 CC 依次用去离子水和无水乙醇将其表面未充分聚合的吡咯冲洗干净, 并将其置于 60°C 真空烘箱干燥 3 h 得到 CC@PPy 薄膜。

### 2.2.3. CC@PPy 表面接枝 1,4-二溴丁烷

向烧瓶中依次加入 N, N-二甲基甲酰胺(DMF) 30.0 ml, 氢氧化钾(KOH) 50 mg, 1,4-二溴丁烷 0.143 g。将混合物超时 5 分钟, 在搅拌的状态下加入 CC@PPy, 60°C 下反应 24 h。冷却至室温后取出产物记为 CC@PPy-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br, 依次用去离子水和无水乙醇将表面残留的反应物冲洗干净, 将产物置于 60°C 真空烘箱干燥 3 h。

### 2.2.4. CC@PPy 表面接枝对苯二甲酸(BDC)

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50 mg) 粉末和 2-氨基对苯二甲酸二甲酯(50 mg) 的混合物分散在 30.0 mL DMF 中, 超声 5 分钟, 然后在搅拌状态下加入 CC@PPy-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br, 80°C 下搅拌 24 h。用去离子水和无水乙醇对产物洗涤, 以彻底去除 CC@PPy-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br 表面物理吸附的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和未反应的 2-氨基对苯二甲酸二甲酯。将上述产物记为 CC@PPy-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br-氨基对苯二甲酸二甲酯并将其置于 60°C 真空烘箱干燥 3 h。将 0.3 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入到 30 ml 去离子水中, 超声 5 分钟在搅拌的状态下加入上述产物, 80°C 下搅拌 24 h。将最终产物记为 CC@PPy-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br-BDC, 用去离子水将上述产物洗至中性, 60°C 真空烘箱干燥 5 h。

### 2.2.5. CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 的合成

将氯化锆(34.92 mg)和乙酸(1.5 ml)的混合物在 80°C 下保温 1 h, 冷却至室温后依次加入 DMF (18 ml), 2-氨基对苯二甲酸(25.32 mg) 混合物超声 5 分钟, 然后将上述溶液转移至反应釜内衬, 加入 CC@PPy-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br-BDC。120°C 下反应 24 h, 待反应釜冷却至室温后打开, 取出产物并依次用去离子水和无水乙醇将其表面冲洗干净。得到 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜, 将其置于 60°C 真空烘箱干燥 3 h。

### 2.2.6. CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 自支撑催化剂的制备

将 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (50 mM, 0.01 mL) 分散在 10 ml 去离子水中, 在搅拌的条件下加入 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜, 随后向上述体系中逐滴加入 NaBH<sub>4</sub> (10 ml, 10 mg) 水溶液反应 12 h。待反应结束后用去离子水反复冲洗 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 薄膜催化剂, 60°C 真空烘箱干燥 3 h。将上述产物装进坩埚中, 在充满 N<sub>2</sub> 氛围的管式炉中进行热处理。以 5°C·min<sup>-1</sup> 的升温速率自室温加热至 800°C 并保温 2 h, 待冷却至室温后, 取出样品。得到 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 自支撑催化剂。

### 2.2.7. 实验总结

以 CC 为基底, 采用共价接枝策略在其表面合成了一层致密且形貌规则的 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体。以

CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 为载体, 采用湿还原法将 Pt 纳米颗粒负载到载体表面, 制备出 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 自支撑催化剂, 高温热处理增强催化剂的导电性。

### 2.3. 材料的物理表征

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)用于分析样品的宏观形貌以及半定量元素分析。粉末 X 射线衍射分析(X-ray diffraction, XRD)测试用镀镍 Cu K $\alpha$  在 Philips X'pert PRO 上进行, 根据衍射峰的位置分布表征材料的物相组成及晶体结构。电化学工作站(Zennium XC, 德国 Zahner)用于分析样品的电化学析氢性能。

### 2.4. 电化学性能测试

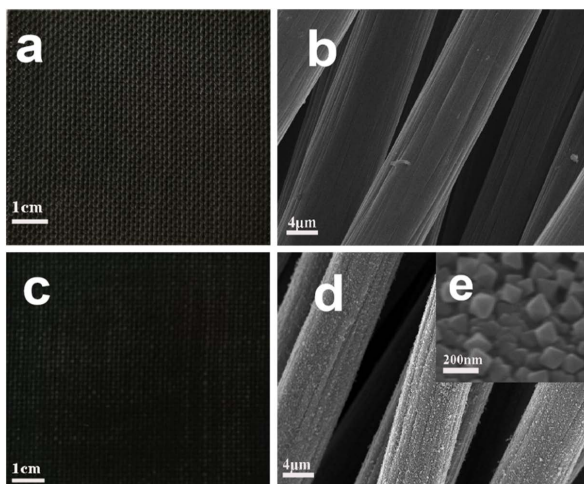
本文使用传统三电极体系测试制备催化剂的析氢活性, 将 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 片夹在工作电极上, 玻碳电极作为工作电极, 饱和甘汞(SCE)电极为参比电极, 0.5 M 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液电解质。电化学阻抗(EIS)测试时施加的偏压为 100 mV, 极化曲线测试时的扫描速率设置为 5 mV·S<sup>-1</sup>。所测电势值采用能斯特方程转换为可逆氢电极(RHE)电势, 转换公式为: (V<sub>vs.RHE</sub> = V<sub>vs.SCE</sub> + 0.244 + 0.0591 × PH)

(1) 线性扫描伏安曲线: 线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, 简称 LSV)是一种通过在工作电极和对电极之间进行线性电位扫描, 记录电解池中电流随电位变化的曲线。通过对扫描曲线的分析, 可以得到催化剂的电化学性质的信息。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 材料的物理表征

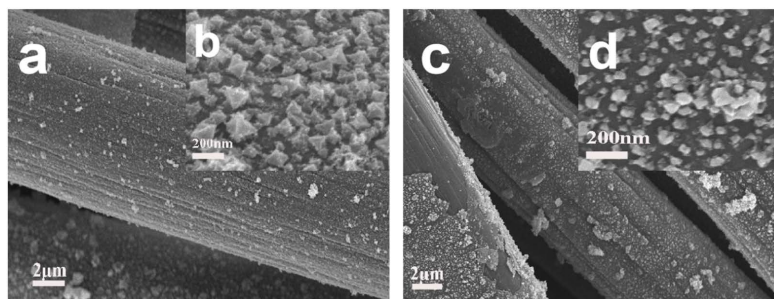
图 1(a)是未经处理碳布的数码图像, 图 1(b)是未经处理碳布的 SEM 图像, 可以看出原始碳布表面及其碳纤维表面是光滑的。图 1(c)是在碳布表面原位生长 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体的数码图像, 在经前处理过的碳布表面沉积聚吡咯(PPy)形成复合基底, 然后通过共价接枝策略接枝 MOF 晶体生成所需要的有机配体分子, 最后通过水热合成法在碳布表面合成了 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜。由于聚吡咯层是黑色, 所以 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜较原始碳布的颜色更深。从图 1(d)和(e)可以看到碳布表面长出了一层致密, 规则的 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体。



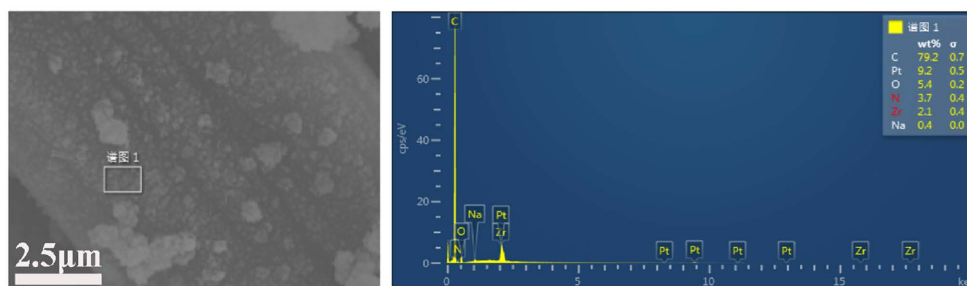
**Figure 1.** (a) Digital images of CC and (c) CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>; (b) SEM of CC; (d) and (e) SEM of CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>  
**图 1.** (a) CC 和 (c) CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 的数码图片; (b) CC 的 SEM 图; (d) 和 (e) CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 的 SEM 图

场发射电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)用于表征 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 的微观形貌和结构及元素分布。图 2(a)(b)是 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜表面沉积 Pt 纳米颗粒的 SEM 图像, 从图 2(b)中可以清晰的看出 Pt 颗粒均匀的分布在 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜表面, 图 2(c)(d)是 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 膜催化剂在 600°C 高温处理后的 SEM 图, 图 2(d)可以看出 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体在高温下晶体结构分解, 说明

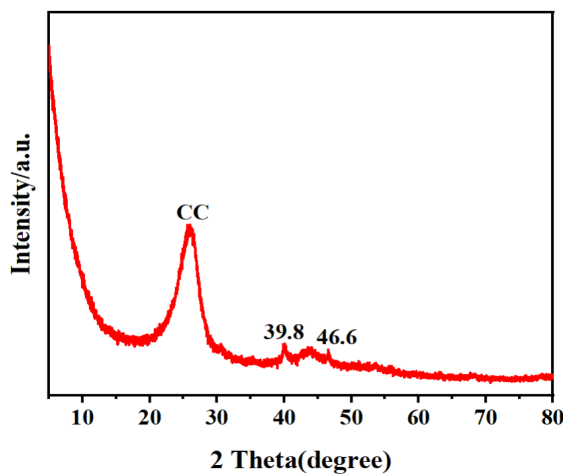
UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体在高温下生成了更稳定的锆基氧化物, 从而使 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 膜催化剂更加稳定。图 3 是 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 膜催化剂的元素分布谱图, Zr 元素表明 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体的成功合成, Pt 元素表明铂纳米颗粒成功负载在 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体膜表面。



**Figure 2.** (a) (b): CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt; (c) (d): CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt for heat pyrolysis at 600°C  
**图 2.** (a) (b): CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt; (c) (d): CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 经 600°C 高温热解



**Figure 3.** CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt EDS-SEM profiles  
**图 3.** CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt EDS-SEM 谱图

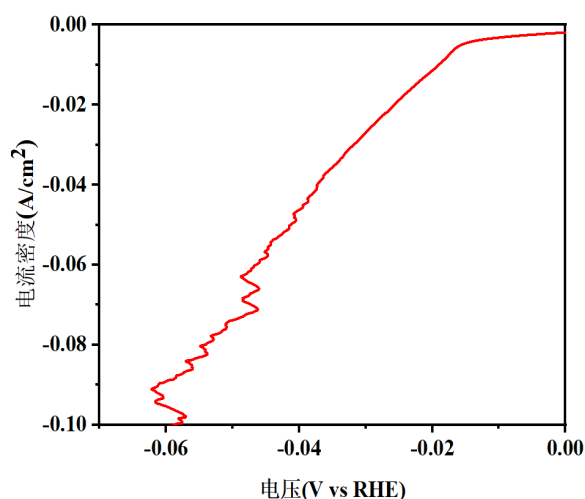


**Figure 4.** The X-ray diffraction map of the CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt membrane catalyst  
**图 4.** CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 膜催化剂的 X-射线衍射图

使用 X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体和 Pt 纳米颗粒的晶体结构进行表征。UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体约占 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 膜的 4.5%的, Pt 颗粒约占 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 膜的 5%, 所以 UIO-66-NH<sub>2</sub> 晶体没有被检测出来, Pt 纳米颗粒也只有微弱的峰, 分别位于 39.8°、46.6° JCPDS No.04-0802 卡片所示 Pt 晶体的(111)、(200)平面相对应。

### 3.2. 催化剂在酸性环境中的 HER 性能

使用典型的三电极, 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中进行电化学测量, 以评估合成的 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 膜催化剂的电催化性能。线性扫描伏安(LSV)曲线如图 5 所示, 当电流密度为 10 mA/m<sup>2</sup>时, 所需过电位为 19 mV, 当电流密度达到 100 mA/m<sup>2</sup>时, 所需过电位为 58 mV 表现出优异的 HER 活性。



**Figure 5.** The LSV curve for the CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt  
**图 5.** CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 的 LSV 曲线

## 4. 结论与展望

本文制备的 CC@UIO-66-NH<sub>2</sub>/Pt 自支撑膜催化剂, 具有较大的比表面积, 丰富的活性位点。由于 CC 具有高导电性、机械强度高、多孔结构等特性, 以 CC 为基底的自支撑催化剂可有效的提高催化剂与电解质溶液的接触面积, 提供良好的导电性, 和机械强度, 从而提高反应速率。总之, 自支撑电催化技术是一种十分有潜力的电化学催化技术, 具有很好的应用前景。未来, 随着对其机理和应用的深入研究, 相信它将在更多领域得到广泛应用。

## 参考文献

- [1] Yu, L., Wu, L., McElhenny, B., Song, S., Luo, D., Zhang, F., *et al.* (2020) Ultrafast Room-Temperature Synthesis of Porous S-Doped Ni/Fe (oxy)Hydroxide Electrodes for Oxygen Evolution Catalysis in Seawater Splitting. *Energy & Environmental Science*, **13**, 3439-3446. <https://doi.org/10.1039/d0ee00921k>
- [2] Hegner, F.S., Garcés-Pineda, F.A., González-Cobos, J., Rodríguez-García, B., Torrén, M., Palomares, E., *et al.* (2021) Understanding the Catalytic Selectivity of Cobalt Hexacyanoferrate toward Oxygen Evolution in Seawater Electrolysis. *ACS Catalysis*, **11**, 13140-13148. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03502>
- [3] Lv, S., Liu, D., Sun, Y., Li, M., Zhou, Y., Song, C., *et al.* (2022) Graphene Oxide Coupled High-Index Facets CdZnS with Rich Sulfur Vacancies for Synergistic Boosting Visible-Light-Catalytic Hydrogen Evolution in Natural Seawater: Experimental and DFT Study. *Journal of Colloid and Interface Science*, **623**, 34-43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.008>

- [4] Hanan, A., Lakhan, M.N., Bibi, F., Khan, A., Soomro, I.A., Hussain, A., *et al.* (2024) MOFs Coupled Transition Metals, Graphene, and MXenes: Emerging Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal*, **482**, Article 148776. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.148776>
- [5] Bhardwaj, A.A., Vos, J.G., Beatty, M.E.S., Baxter, A.F., Koper, M.T.M., Yip, N.Y., *et al.* (2021) Ultrathin Silicon Oxide Overlayers Enable Selective Oxygen Evolution from Acidic and Unbuffered pH-Neutral Seawater. *ACS Catalysis*, **11**, 1316-1330. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04343>
- [6] Jiang, S., Liu, Y., Qiu, H., Su, C. and Shao, Z. (2022) High Selectivity Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction and Anti-Chlorine Corrosion Strategies in Seawater Splitting. *Catalysts*, **12**, Article 261. <https://doi.org/10.3390/catal12030261>
- [7] Xiu, L., Pei, W., Zhou, S., Wang, Z., Yang, P., Zhao, J., *et al.* (2020) Multilevel Hollow MXene Tailored Low-Pt Catalyst for Efficient Hydrogen Evolution in Full-pH Range and Seawater. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 1910028. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910028>
- [8] Yang, T., Xu, Y., Lv, H., Wang, M., Cui, X., Liu, G., *et al.* (2021) Triggering the Intrinsic Catalytic Activity of Ni-Doped Molybdenum Oxides via Phase Engineering for Hydrogen Evolution and Application in Mg/Seawater Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 13106-13113. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05184>
- [9] Wang, X.H., Ling, Y., Wu, B., Li, B.L., Li, X.L., Lei, J.L., *et al.* (2021) Doping Modification, Defects Construction, and Surface Engineering: Design of Cost-Effective High-Performance Electrocatalysts and Their Application in Alkaline Seawater Splitting. *Nano Energy*, **87**, Article 106160. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106160>
- [10] Wang, T., Cao, X. and Jiao, L. (2021) Ni<sub>2</sub>P/NiMoP Heterostructure as a Bifunctional Electrocatalyst for Energy-Saving Hydrogen Production. *eScience*, **1**, 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2021.09.002>
- [11] Li, J., Wang, Y., Gao, H., Song, S., Lu, B., Tian, X., *et al.* (2021) Nickel Boride/Boron Carbide Particles Embedded in Boron-Doped Phenolic Resin-Derived Carbon Coating on Nickel Foam for Oxygen Evolution Catalysis in Water and Seawater Splitting. *ChemSusChem*, **14**, 5499-5507. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101800>
- [12] Li, J., Sun, J., Li, Z. and Meng, X. (2022) Recent Advances in Electrocatalysts for Seawater Splitting in Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 29685-29697. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.288>
- [13] Kim, C., Lee, S., Kim, S.H., Park, J., Kim, S., Kwon, S., *et al.* (2021) Cobalt-Iron-Phosphate Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalyst for Solar-Driven Alkaline Seawater Electrolyzer. *Nanomaterials*, **11**, Article 2989. <https://doi.org/10.3390/nano11112989>
- [14] Jin, H., Wang, X., Tang, C., Vasileff, A., Li, L., Slattery, A., *et al.* (2021) Stable and Highly Efficient Hydrogen Evolution from Seawater Enabled by an Unsaturated Nickel Surface Nitride. *Advanced Materials*, **33**, Article 2007508. <https://doi.org/10.1002/adma.202007508>
- [15] Hu, J., Zhu, S., Liang, Y., Wu, S., Li, Z., Luo, S., *et al.* (2021) Self-Supported Ni<sub>3</sub>Se<sub>2</sub>@NiFe Layered Double Hydroxide Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, **587**, 79-89. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.016>
- [16] Pan, Y., Sanati, S., Abazari, R., Noveiri, V.N., Gao, J. and Kirillov, A.M. (2022) Pillared-Mof@NiV-LDH Composite as a Remarkable Electrocatalyst for Water Oxidation. *Inorganic Chemistry*, **61**, 20913-20922. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c03327>
- [17] Abazari, R., Amani-Ghadim, A.R., Slawin, A.M.Z., Carpenter-Warren, C.L. and Kirillov, A.M. (2022) Non-Calcined Layer-Pillared Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub> Bimetallic-Organic Framework as a Promising Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction. *Inorganic Chemistry*, **61**, 9514-9522. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c00542>
- [18] Zhang, X., Zhang, S., Tang, Y., Huang, X. and Pang, H. (2022) Recent Advances and Challenges of Metal-Organic Framework/Graphene-Based Composites. *Composites Part B: Engineering*, **230**, Article 109532. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109532>
- [19] Fu, X., Ding, B. and D'Alessandro, D. (2023) Fabrication Strategies for Metal-Organic Framework Electrochemical Biosensors and Their Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **475**, Article 214814. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214814>
- [20] Qi, L., Li, A., Wang, M., Zhang, Y., Zhang, K. and Li, X. (2021) Stable and Efficient Oxygen Evolution from Seawater Enabled by Graphene-Supported Sub-Nanometer Arrays of Transition Metal Phosphides. *Advanced Materials Interfaces*, **9**, Article 2101720. <https://doi.org/10.1002/admi.202101720>
- [21] Wang, S., Yang, P., Sun, X., Xing, H., Hu, J., Chen, P., *et al.* (2021) Synthesis of 3D Heterostructure Co-Doped Fe<sub>2</sub>P Electrocatalyst for Overall Seawater Electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, **297**, Article 120386. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120386>
- [22] Sun, J. and Meng, X. (2021) Modulating the Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanosheets for Electrochemical Hydrogen Production: A Review. *ACS Applied Nano Materials*, **4**, 11413-11427. <https://doi.org/10.1021/acsnam.1c02832>



- [23] Li, Y., Ji, L., Liu, R., Zhang, C., Mak, C.H., Zou, X., *et al.* (2018) A Review on Morphology Engineering for Highly Efficient and Stable Hybrid Perovskite Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 12842-12875.  
<https://doi.org/10.1039/c8ta04120b>