

# 绿色制氢电催化剂的研究进展

陈俊伊, 王敏敏\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年4月25日; 录用日期: 2024年8月5日; 发布日期: 2024年8月15日

## 摘要

进入二十一世纪, 调节能源结构、扩大可再生能源使用率的需求越发紧迫。氢能源具有不额外产生碳排放的优势, 是一种具备未来属性的替代能源, 但是迄今为止, 氢气的合成主要依赖化石能源转化, 而电解水制氢作为绿色制氢方法, 是未来必须攻克的技术问题。如今, 电解水制氢主要依靠高效但价格昂贵的贵金属催化剂。因此, 开发低成本、易获得且具备工业应用级稳定性的电催化剂是至关重要的。

## 关键词

多相复合催化剂, 长期稳定性, 析氧反应, 析氢反应

# The Research Progress of Green Hydrogen Electrocatalysts

Junyi Chen, Minmin Wang\*

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

Received: Apr. 25<sup>th</sup>, 2024; accepted: Aug. 5<sup>th</sup>, 2024; published: Aug. 15<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Entering the 21st century, the need to adjust the energy structure and the expanding use of renewable energy is more and more urgent. Hydrogen energy with the advantage of no additional carbon emissions is an alternative energy with future properties. But so far, the synthesis of hydrogen mainly relies on fossil energy conversion, and the electrolytic water hydrogen production as a as a green method of hydrogen production, is a technical problem that must be overcome in the future. Today, hydrogen production by electrolysis of water relies mainly on efficient but expensive precious metal catalysts. Therefore, the development of low-cost, readily available electrocatalysts with industrial application-level stability is essential.

\*通讯作者。

## Keywords

### Multiphase Composite Catalyst, Long-Term Stability, Oxygen Evolution Reaction, 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

能源结构是指一定时期内, 社会消费能源的类型和比例, 包括化石燃料(如煤炭、石油和天然气)、核能、可再生能源(如太阳能、风能、水能、生物质能等)等各种形式[1]。能源结构反映了一个社会的能源适应性和韧性, 是经济增长的基础, 与国家的能源使用安全性和经济性紧密相关。化石燃料的使用造成了严重的环境污染和气候变暖问题, 而可再生能源则提供了减少污染和碳排放的替代选择[2]。优化能源结构, 提高可再生能源使用比重, 对环境保护及减少对外部能源依赖、增强能源安全具有重要意义。

传统化石能源的开采与使用不仅开采难度增大, 还释放了大量温室气体和污染物。相对地, 氢气作为一种清洁能源, 燃烧产物仅为水, 无温室气体排放, 有助于应对气候变暖和空气污染。氢能源的高能量密度使其可作为电池技术的替代品, 提升能源利用效率。提高氢气在能源结构中的比例, 有助于缓解化石能源减少的压力, 促进能源多元化, 确保能源安全, 降低经济危机风险[3]。氢能源技术的发展还能激发相关基础设施建设, 吸引投资, 推动社会经济发展。

电解水制氢是一种将水分解为氢气和氧气的过程, 如果使用可再生能源如风能或太阳能, 生产过程中不产生温室气体排放, 实现了氢气生产的清洁化。这种技术使得氢气可以在几乎任何地方生产, 增加了产业的选址灵活性和能源独立性。随着电解技术的进步, 制氢成本将逐步降低, 促进氢气产业链的发展, 如电解设备制造、氢气储存和运输技术等, 也为传统汽车制造业带来转型机会, 尤其是燃料电池汽车的普及。此外, 氢气作为能量载体, 可存储风能和太阳能过剩的能量, 平衡电网负荷, 保障能源供应的稳定性。电解水制氢的发展加速了全球能源转型和经济结构的绿色升级, 对实现碳中和目标具有战略意义。这项技术还促进了国家间在氢能技术上的合作, 有助于形成全球氢能经济圈, 提供新动力以促进世界范围内的能源合作与经济发展。电解水制氢不仅改变了氢气的生产方式, 还将影响氢气的应用前景、推动相关产业发展, 促进社会整体向着更为清洁、高效、可持续的能源未来迈进[4]。

## 2. 电解水制氢的原理

如图 1 所示, 电解水制氢的基本原理就是在电解液中对电极外加电压, 电极上的催化剂将电能转化成化学能, 电解水中的阳极和阴极反应共同完成了将水分解成氢气和氧气的任务。在碱性环境下, 在阳极发生氧化反应将氢氧根转化为氧气和水分子, 而在阴极发生还原反应将质子转化为氢气, 在这两个过程中都需要合适的催化剂来提高反应速率和效率, 减少能量消耗。因此, 催化剂在氢能源商业化道路上扮演着至关重要的角色[4]。

电解水过程中的阳极反应是氧化反应。当施加外部直流电压于水时, 水中由于离子化而形成的  $H^+$  和  $OH^-$  将分别向阴极和阳极迁移。阳极通常由不易氧化的材料如  $RuO_2$  或  $IrO_2$  构成, 以确保阳极在高氧化性环境下的稳定性。在阳极表面, 氢氧根失去电子被氧化成氧气, 从而发生以下化学反应:



此化学方程式表示了碱性环境中四个  $\text{OH}^-$  通过失去四个电子转变成一个氧分子和两个水分子, 而产生的电子则通过外部电路流向阴极。

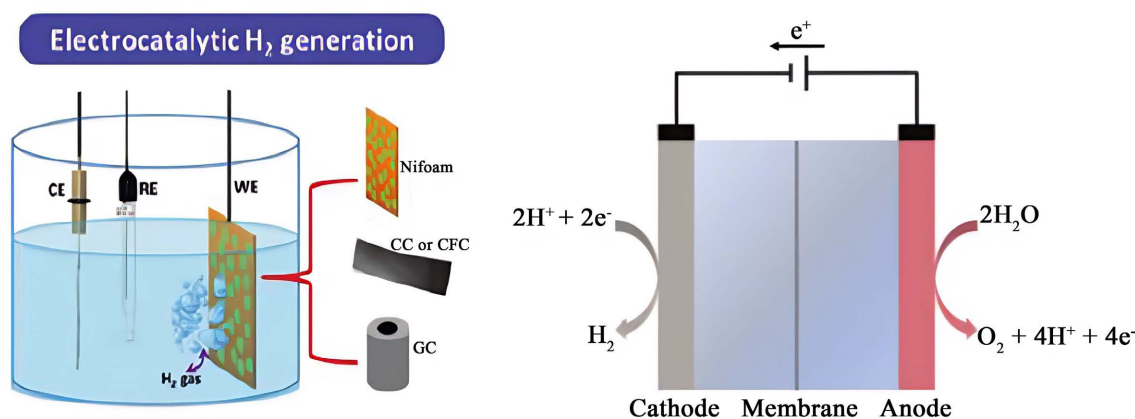


Figure 1. Schematic diagram of electrocatalytic complete hydrolysis of water

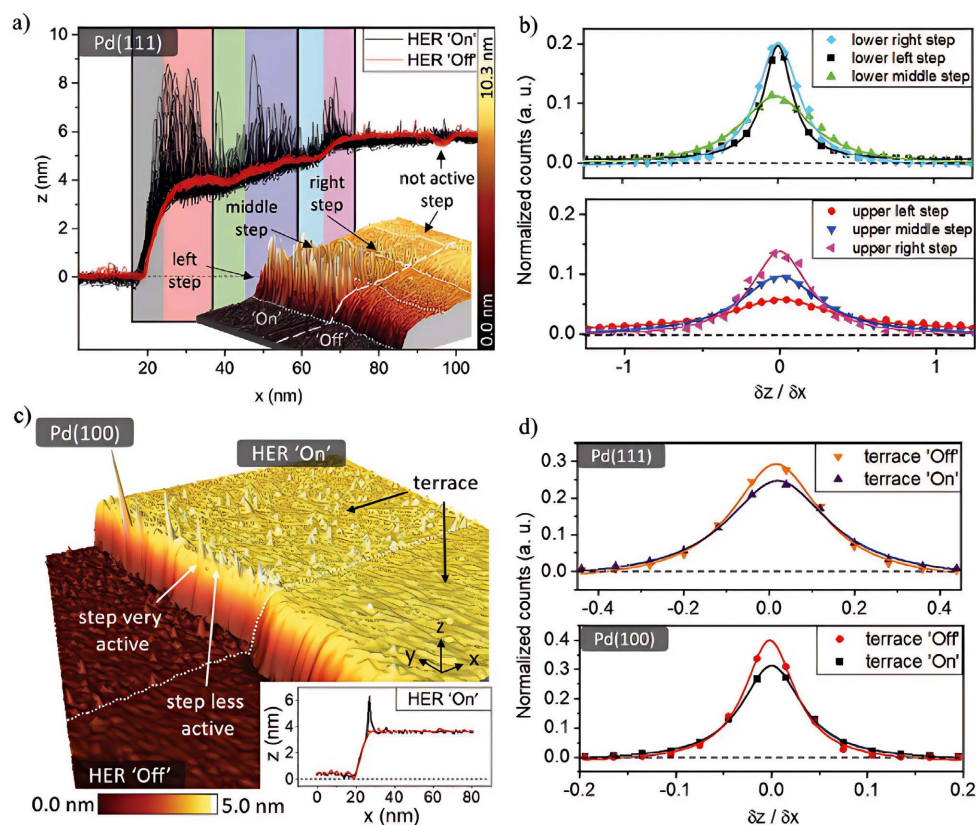
图 1. 电催化全解水的示意图

### 3. 电解水催化剂的最新进展

电催化剂在电解水制氢过程中扮演着至关重要的角色, 主要是通过降低电解反应的过电势、加速反应动力学速率从而提高整个电解过程的能源转换效率[5]。事实上, 电催化全解水的两个半反应本质上都不是特别容易发生, 尤其是 OER 步骤需要较大的过电势来驱动反应进行, 因此寻找高效的电催化剂成为了一个重要的研究方向。根据材料的种类和作用机制, 电催化剂可以分为金属及其氧化物、合金、碳基材料和复合材料等。金属催化剂如铂(Pt)、铑(Rh)和钯(Pd)等具有优异的催化活性, 但由于其昂贵和稀缺限制了它们在商业大规模生产中的应用。为了寻求经济实惠的替代品, 人们开发出了许多非贵金属催化剂, 例如以钴(Co)、镍(Ni)和铁(Fe)为基础的氧化物和合金, 它们可以通过调控组成和结构来达到接近甚至超越贵金属催化剂的活性。目前, 开发新型高效且经济的电催化剂对于电解水制氢的可持续发展至关重要, 而未来的挑战在于发现和设计更具创新性的催化材料, 同时要确保它们在实际操作条件下具有良好的稳定性和耐久性, 以满足工业生产对规模化和成本效益的严格要求[6]。

#### 3.1. 贵金属基电催化剂

在电解水制氢过程中, 贵金属催化剂, 尤其是铂(Pt)和铑(Rh)等, 因其卓越的电化学活性和稳定性而被广泛认为是最有效的催化剂, 以铂(Pt)为例, 它被广泛研究并应用于阴极催化过程中加速氢的生成。铂的催化活性源于其能够提供最佳的氢吸附/脱附动力学平衡, 这是由其表面原子的独特排列和电子结构决定的。Strmcnik [7]等人的研究展示了通过调整质量传输限制来测试铂催化剂的内在催化活性, 并且给出了质量运输限制下 Pt 催化剂的室温最高 TOF。钯(Pd)也是一个有效的电解水催化剂, 尤其是在碱性介质中。如图 2, Thorsten [8]等人在其研究中报告了通过构建钯基纳米结构, 证实了 Pd 不同的晶面具备不同的催化效应。贵金属催化剂因其高效的氢生成能力在电解水过程中发挥着关键作用, 但是对于商业化应用而言, 仍需要开发更可持续、成本效益更高的替代材料[9]。未来的研究将可能集中于优化这些贵金属催化剂的结构以减少使用量, 或者发展新型的非贵金属催化剂以实现类似的催化效果[10]。

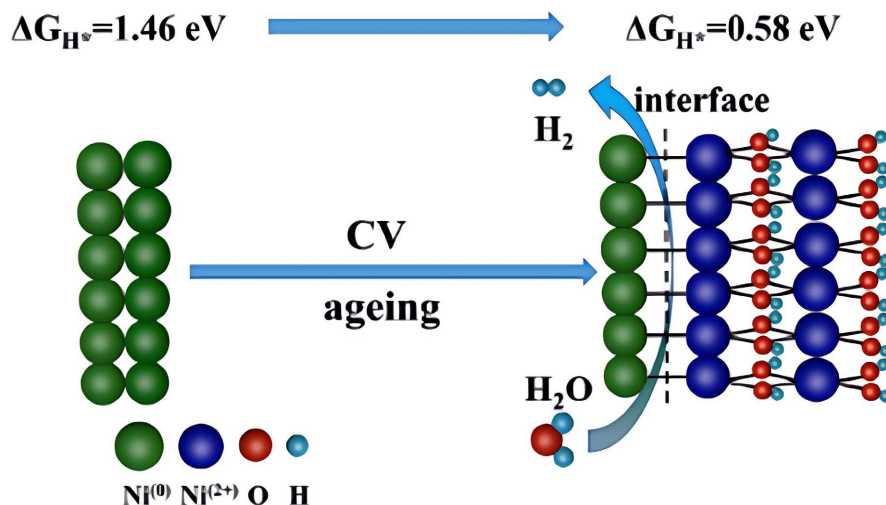


**Figure 2.** (a) n-EC-STM shows the change of catalytic activity on the Pd (1 1 1) crystal plane during HER process. (b) Histogram of signal derivatives in Figure a to compare performance differences. (c) n-EC-STM shows the change of catalytic activity on the Pd (1 0 0) crystal plane during HER process. (d) Histogram of signal derivatives in the figure to compare performance differences [8]

**图 2.** (a) n-EC-STM 显示在 HER 过程中 Pd (1 1 1)晶面上的催化活性变化。(b) a 图中的信号导数直方图, 以比较性能差异。(c) n-EC-STM 显示在 HER 过程中 Pd (1 0 0)晶面上的催化活性变化。(d) 图中的信号导数直方图, 以比较性能差异[8]

### 3.2. 过渡金属镍基电催化剂

过渡金属镍(Ni)基电催化剂因其优异的催化活性、丰富的资源和低成本在电解水制氢(HER)中引起了广泛关注。镍基催化剂在碱性介质中尤为有效, 这与其独特的表面化学性质和电子结构有关。在电解水过程中, 催化剂的作用是加速水分子分解为氢气和氧气的反应, 其中 HER 是关键步骤之一。镍基催化剂的高 HER 活性主要归因于其能够有效地吸附并活化水分子, 进而促进其分解为氢气。研究表明, 镍基催化剂上的活性位点可以为水分子的吸附提供适宜的环境, 进而通过电子转移促进氢离子的生成[11]。Graciela 等的研究展示了通过构建 Ni-Mo 涂层调整镍基催化剂的表面结构和电子性质, 可以显著提升其 HER 活性。Koki [12]等人的工作说明了通过引入其他杂原子如硫(S)、磷(P)、硒(Se)等, 可以进一步优化镍基催化剂的催化活性。近期研究表明, 清华大学深圳国际研究生院的刘碧录与中国科学院上海高等研究院的张硕研究员合作开发出一种高性能的镍基催化剂, 命名为 h-NiMoFe。该催化剂在大电流条件下表现出优异性能, 通过原位光谱表征和理论计算阐明了其催化机理[13]。此外, 针对电解水过程中析氢和析氧两个反应的高过电位和能耗问题, 研究人员一直致力于寻找高效催化剂。目前, 贵金属铂和铱钌氧化物被认为是性能最优的催化剂, 但其高成本限制了规模化使用。因此, 针对镍基催化剂的开发具有重要意义, 不仅可以降低成本, 还可以提高电解水制氢的效率[14]。

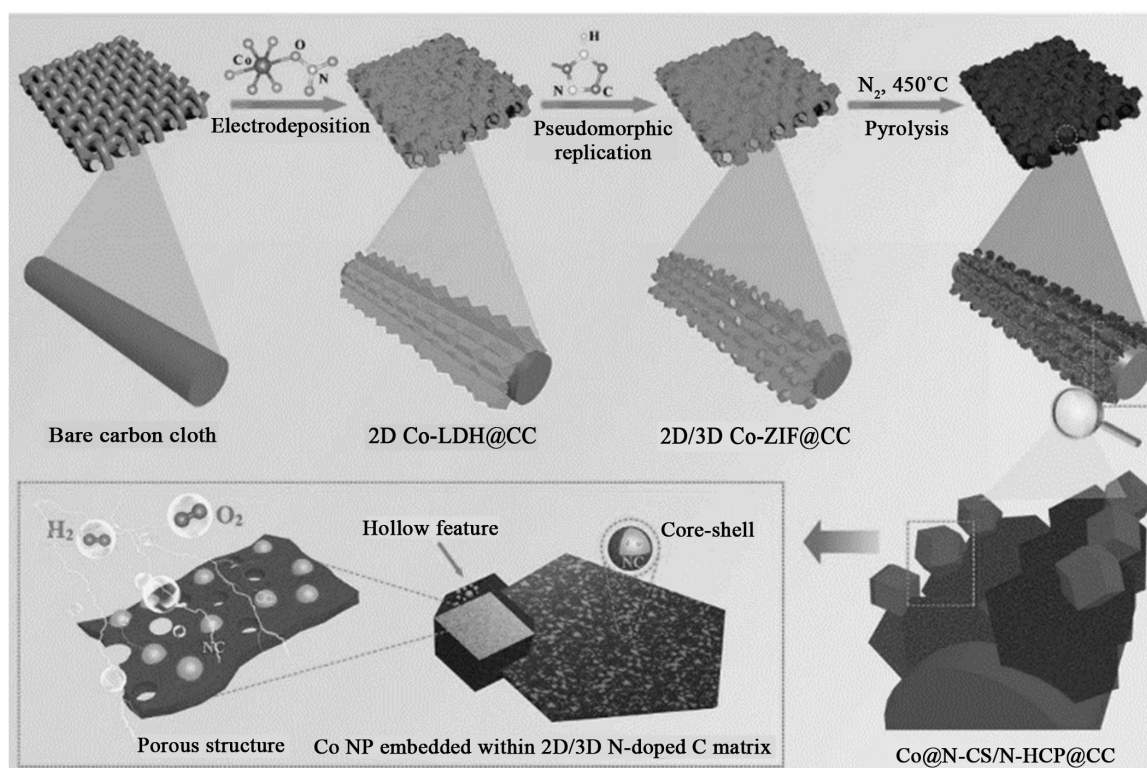


**Figure 3.** Ultrafast hydrogen evolution kinetics at the interface when Ni is converted to Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> [15]  
**图 3.** Ni 转化为 Ni/Ni(OH)<sub>2</sub> 时界面上发生的析氢超快动力学[15]

在电解水制氢过程中, 催化剂的稳定性和耐久性是实现商业化应用的关键因素。镍基催化剂在碱性介质中展示出良好的化学稳定性, 这主要得益于其表面形成的一层稳定的氧化物或水合氧化物薄膜。这层薄膜不仅保护了催化剂免受腐蚀, 还可以在在一定程度上促进 HER 反应的进行。如图 3 所示, 在 Lai 等人的研究中通过在镍基催化剂上通过 CV 老化的策略, 形成一层均匀的氢氧化物层, 显著提高了其在电解水过程中的稳定性和活性。在实际应用中, 镍基催化剂的性能还受到制备方法、微观结构和表面特性的影响。通过纳米技术和表面工程技术对镍基催化剂进行优化, 是当前研究的热点[16]。例如, 通过控制催化剂的形貌和尺寸, 可以提高其比表面积, 进而提供更多的活性位点, 从而提升 HER 效率[17]。过渡金属镍基电催化剂因其在电解水制氢过程中展现出的高活性、优异的稳定性和低成本, 被认为是实现高效和可持续氢能生产的有前景的材料。通过进一步研究其催化机制和优化其结构与性能, 有望在未来实现其在能源转换领域的广泛应用[17]。

### 3.3. 碳基电催化剂

碳基电催化剂因其独特的物理化学性质, 在电解水制氢中引发了很多科学家的关注, 这类催化剂通常具备优异的导电性、较大的比表面积以及良好的化学稳定性, 这使得它们在电解水反应中极具吸引力[18]。石墨烯作为一种二维碳材料, 由于其高电导率和大的表面积, 在 HER 领域的应用中取得了很大的关注, 通过在石墨烯上引入特定的官能团或掺杂异原子(如 N、B、S), 可以大大提升其催化活性。碳纳米管(CNTs)也是一种非常重要的碳基材料, 它们独特的多孔结构和良好的机械性能为电催化全解水提供了高效传输通道, 有相当多的研究指出, 通过合适的修饰或掺杂, 可以将过渡金属纳米粒子装载到 CNTs 上, 碳纳米管作为基底材料为金属纳米粒子发挥催化活性提高了多种帮助, 取得了很多成果。多孔碳材料因其高比表面积和三维孔洞结构, 被认为是一种很有潜力的 HER 电催化剂[19], 它们能够提供更多的催化活性位点, 而且其多孔结构也有助于气体分子的扩散和释放。将碳材料与其他非碳材料相结合, 如金属有机框架(MOFs)衍生的碳基复合材料, 是另一种非常有效的策略。这些复合材料不仅保留了碳材料具备较高导电性的优点, 还确保了金属中心的高催化活性, 从而提高了整体催化剂的 HER 性能(图 4) [20]。碳基电催化剂在电解水制氢领域拥有巨大的发展潜力, 有大量的研究正在不断推动这一领域向高效、低成本和可持续性的方向发展。



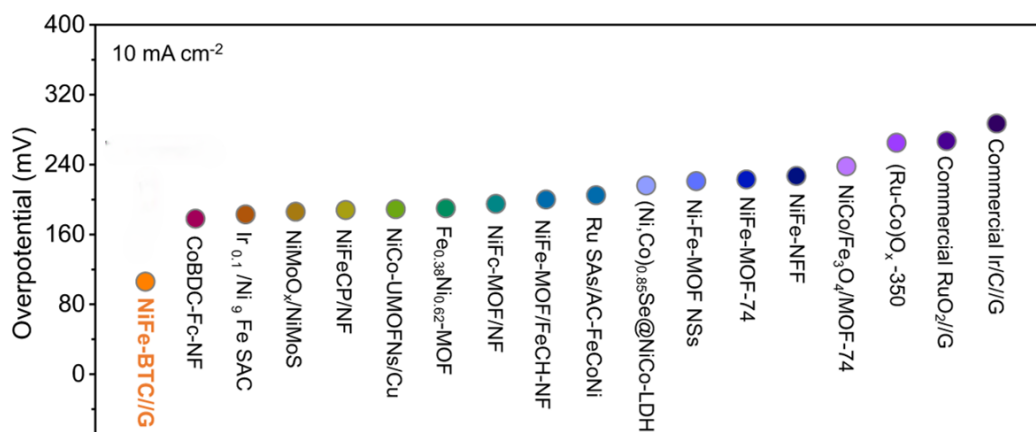
**Figure 4.** The synthesis route of Co@N-CS/N-HCP@CC electrocatalyst is obtained by growing and carbonizing Co-ZIF on carbon cloth [20]

**图 4.** 在碳布上生长 Co-ZIF 并且碳化, 从而获得 Co@N-CS/N-HCP@CC 电催化剂的合成路线[20]

### 3.4. MOF 电催化剂

随着能源危机和环境污染问题 MOF 电催化剂在电解水方面展现了很大的潜力, 其独特的物理化学性质使其与传统的多相催化剂相比表现出许多优势。其中, MOFs 具有高度有序的多孔结构和大比表面积, 这为其在电解水过程中提供了良好的活性位点和催化性能。然而, MOFs 在电催化 HER 中存在着稳定性差、导电性差和传质速率不高等问题[21]。为改进 MOFs 在电催化 HER 中的稳定性、导电性和传质速率问题, 提高 MOFs 材料的化学和热力学稳定性, 以增强其在电催化领域的应用。这包括通过改变 MOFs 的结构或引入稳定性较高的衍生物来增强其稳定性[22]。设计合成高导电性的 MOFs 材料, 以提高其在电催化反应中的电子传输效率。目前已有多种策略用于提高 MOFs 的导电性, 例如掺杂导电性物质或引入功能化基团来增强其导电性[23]。调控 MOFs 材料的结构和组成, 以优化其对活性物种的吸附强度, 从而提高电催化反应的效率。这需要深入了解 MOFs 结构与性能之间的关系, 并通过合理设计来实现目标。

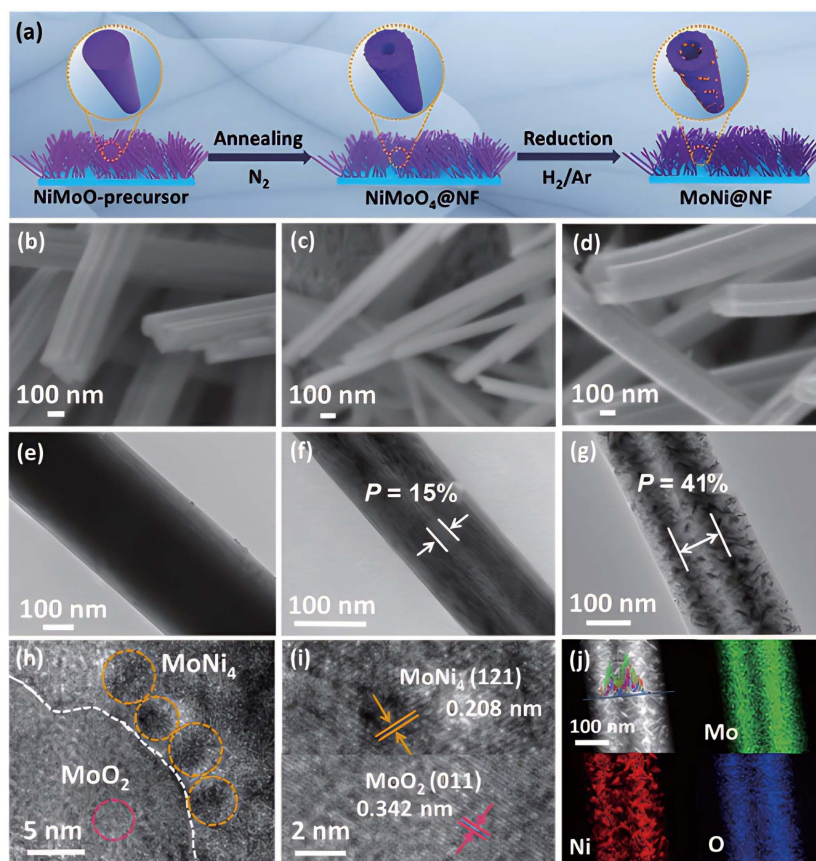
此外, MOFs 的设计原理、表征方法以及活性特性也受到了广泛关注和研究[24]。然而, MOFs 的低导电性是限制其在电催化水处理能力和其他电化学过程中应用的一个主要因素。这主要是由于主要使用的羧酸配体的氧原子具有较高的电负性, 导致与金属 d 轨道的相互作用不足, 从而限制了电导率。因此, 为了改善 MOFs 的导电性, 可以通过增强金属-连接剂的电子耦合来改善, 或者通过元素掺杂和引入缺陷的方式来提高其导电性[25]。通过表面疏水修饰和提高电导率的方法可以同时提高 MOF 材料在水解反应中的效率和持久性。Lyu 等人制备了限域环境下的 NiFe MOF 材料, 实现了超低过电位(106 mV)和超高电解稳定性(大于 150 小时)的电解水过程, 这为 MOF 电催化剂的实际应用提供了重要指导[26]。



**Figure 5.** Comparison of the required voltage at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  for NiFe-BTC//G with other state-of-the-art MOF-based electrocatalysts [26]

**图 5.** NiFe-BTC//G 与其他最先进的 MOF 基电催化剂在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  下所需电压的比较[26]

### 3.5. 其他过渡金属基电催化剂



**Figure 6.** (a) Composite flow chart for MoNi@NF. (b)~(d) SEM images of NiMoO-precursor, NiMoO<sub>4</sub>@NF, MoNi@NF. (e)~(g) Vacuum structure of NiMoO-precursor, NiMoO<sub>4</sub>@NF, MoNi@NF nanorods. HRTEM image of (h)~(i) MoNi@NF. (j) EDS image of MoNi@NF

**图 6.** (a) MoNi@NF 的合成流程图。(b)~(d) NiMoO-precursor、NiMoO<sub>4</sub>@NF、MoNi@NF 的 SEM 图像。(e)~(g) NiMoO-precursor、NiMoO<sub>4</sub>@NF、MoNi@NF 纳米棒的真空结构。(h)~(i) MoNi@NF 的 HRTEM 图像。(j) MoNi@NF 的 EDS 图像

其他的过渡金属基电催化剂在电解水制氢中也非常重要, 特别是那些和镍具有类似电子结构的钴、铁、钼基电催化剂, 因为它们同样表现出优异的稳定性、较低的成本以及良好的催化性能[27]。在电催化全解水中, 特别是对于氢气的产生中, 铂元素因为其独特的电子结构往往具有较好的催化活性, 而 MoC、CoP、Fe<sub>2</sub>N 等材料的电子结构都和铂元素类似, 这使得这些过渡金属基催化剂也具备较好的电催化活性[28], 这些电催化剂降低氢气产生过程中需要克服的活化能, 从而提高整个反应的速率。钴基(Co)电催化剂被广泛研究用于电解水制氢, 因为它们不仅成本低廉, 还具有良好的电催化活性和稳定性。Bai 等人的研究指出, 通过在钴基电催化剂中掺杂其他非金属元素如 Se 或 P, 可以大大提高其活性和稳定性。铁基(Fe)电催化剂在水电解中也显示出较高的催化性能, 尤其是在碱性介质中, 这归因于其特殊的电子结构和表面活性位点的形成[29]。钼基(Mo)电催化剂也因其独特的电子性质和良好的耐腐蚀性而受到广泛的关注, 研究发现二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)是一种非常有效的电催化剂, 用于加速氢气的生成, 有很多研究表明二硫化钼边缘的硫空位对 HER 催化活性有着巨大的帮助, 这促进了研究者们对活性位点的认识。在图 6 中, 我们给出了一种从 NiMoO<sub>4</sub> 衍生的 MoNi 中空纳米管材料。过渡金属基电催化剂通过优化电子结构、增加活性位点数量以及改善材料的稳定性等策略, 在电解水制氢中显示出了极高的潜力, 这些研究不仅促进了对电催化剂工作机制的理解, 也为开发更高效、更经济的水电解技术提供了重要指导[30]。

#### 4. 总结与展望

随着能源危机和环境污染问题日益严重, 寻找可持续的绿色能源成为全球科学研究的一个重要方向。氢能作为一种清洁、高效的新型清洁能源, 具有对环境影响最小的生产方法, 具有极大的发展潜力。电催化全解水是实现氢能产业化的重要技术, 它通过电解水制取氢气, 但是目前, 其效率很大程度上受制于催化剂的性能。过渡金属镍因其良好的电催化活性、较低的价格和地球丰度较高, 在电催化全解水中作为一种非常有潜力的催化剂得到了研究者的广泛关注。尤其是其低廉的价格、在火山曲线上适宜的位置, 都使得其具有非常大的催化活性潜力, 而且镍基催化剂通常具有良好的稳定性和抗毒性, 这使得它们在长时间的稳定性实验中能够确保自身的结构稳定和性能长久。镍基纳米催化剂通过与铁、钴等元素进行合金化或掺杂, 可以调整其电子结构, 从而优化其催化效率。借助形貌优化等技术, 如支撑材料载体、结构设计、表面修饰等方法, 可以明显提升镍基催化剂的电催化性能。镍基纳米催化剂在电催化全解水中的研究, 不仅对于推动氢能经济的实现具有重大意义, 也可能引领催化科学的新方向。通过深入探索和优化镍基纳米催化剂的结构与功能, 我们期待在未来实现高效、低成本的水分解技术, 为可再生能源的开发和利用提供坚实的基础。

#### 致 谢

国家自然科学基金(22075152, 22073052)、江苏省自然科学基金(SJCX24\_1996)。

#### 参考文献

- [1] Chandrasekaran, S., Yao, L., Deng, L., Bowen, C., Zhang, Y., Chen, S., *et al.* (2019) Recent Advances in Metal Sulfides: From Controlled Fabrication to Electrocatalytic, Photocatalytic and Photoelectrochemical Water Splitting and Beyond. *Chemical Society Reviews*, **48**, 4178-4280. <https://doi.org/10.1039/c8cs00664d>
- [2] Guo, L., Yu, Q., Zhai, X., Chi, J., Cui, T., Zhang, Y., *et al.* (2022) Reduction-Induced Interface Reconstruction to Fabricate MoNi<sub>4</sub>-Based Hollow Nanorods for Hydrazine Oxidation Assisted Energy-Saving Hydrogen Production in Seawater. *Nano Research*, **15**, 8846-8856. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4614-x>
- [3] Zhou, L., Yang, C., Zhu, W., Li, R., Pang, X., Zhen, Y., *et al.* (2022) Boosting Alkaline Hydrogen Evolution Reaction via an Unexpected Dynamic Evolution of Molybdenum and Selenium on MoSe<sub>2</sub> Electrode. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article ID: 2202367. <https://doi.org/10.1002/aenm.202202367>
- [4] Wang, M., Saad, A., Li, X., Peng, T., Zhang, Q., Kumar, M., *et al.* (2021) Solid-State Synthesis of Single-Phase Nickel



- Monophosphosulfide for the Oxygen Evolution Reaction. *Dalton Transactions*, **50**, 12870-12878. <https://doi.org/10.1039/d1dt02343h>
- [5] Wang, T., Wang, T., Chou, W., Wu, L. and Lin, S. (2021) First-principles Investigation of the Hydrogen Evolution Reaction of Transition Metal Phosphides CrP, MnP, FeP, CoP, and NiP. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 2305-2312. <https://doi.org/10.1039/d0cp04789a>
- [6] Zheng, H., Wang, S., Liu, S., Wu, J., Guan, J., Li, Q., *et al.* (2023) The Heterointerface between Fe<sub>1</sub>/NC and Selenides Boosts Reversible Oxygen Electrocatalysis. *Advanced Functional Materials*, **33**, Article ID: 2300815. <https://doi.org/10.1002/adfm.202300815>
- [7] Hansen, J.N., Prats, H., Toudahl, K.K., Mørch Secher, N., Chan, K., Kibsgaard, J., *et al.* (2021) Is There Anything Better than Pt for Her? *ACS Energy Letters*, **6**, 1175-1180. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.1c00246>
- [8] Schmidt, T.O., Ngoipala, A., Arevalo, R.L., Watzele, S.A., Lipin, R., Kluge, R.M., *et al.* (2022) Elucidation of Structure-Activity Relations in Proton Electroreduction at Pd Surfaces: Theoretical and Experimental Study. *Small*, **18**, Article ID: 2202410. <https://doi.org/10.1002/sml.202202410>
- [9] Xu, L., Papanikolaou, K.G., Lechner, B.A.J., Je, L., Somorjai, G.A., Salmeron, M., *et al.* (2023) Formation of Active Sites on Transition Metals through Reaction-Driven Migration of Surface Atoms. *Science*, **380**, 70-76. <https://doi.org/10.1126/science.add0089>
- [10] Cui, Y., Zhang, C., Li, Y., Du, Z., Wang, C., Yu, S., *et al.* (2023) Active-Site-Enriched Dendritic Crystal Co/Fe-Doped Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> Electrocatalysts for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Dalton Transactions*, **52**, 8747-8755. <https://doi.org/10.1039/d3dt01071f>
- [11] Bai, J., Wang, Y., Wang, Y., Zhang, T., Dong, G. and Geng, D. (2022) Self-Reconstruction-Induced C-CoSe<sub>2</sub> Coupled with Co(OH)<sub>2</sub> from Co<sub>0.85</sub>Se for Efficient her Electrocatalysis in Alkaline Media. *International Journal of Energy Research*, **46**, 12476-12484. <https://doi.org/10.1002/er.8013>
- [12] Cheng, C., Lin, T., Ting, Y., Lin, S., Choi, Y. and Lu, S. (2023) Metal-Organic Frameworks Stabilized Mo and W Binary Single-Atom Catalysts as High Performance Bifunctional Electrocatalysts for Water Electrolysis. *Nano Energy*, **112**, Article ID: 108450. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108450>
- [13] Luo, Y., Zhang, Z., Yang, F., Li, J., Liu, Z., Ren, W., *et al.* (2021) Stabilized Hydroxide-Mediated Nickel-Based Electrocatalysts for High-Current-Density Hydrogen Evolution in Alkaline Media. *Energy & Environmental Science*, **14**, 4610-4619. <https://doi.org/10.1039/d1ee01487k>
- [14] Chen, B., Kim, D., Zhang, Z., Lee, M. and Yong, K. (2021) MOF-Derived NiCoZnP Nanoclusters Anchored on Hierarchical N-Doped Carbon Nanosheets Array as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Chemical Engineering Journal*, **422**, Article ID: 130533. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130533>
- [15] Zhang, C., Du, X., Zhang, X., Wang, Y. and Hu, T. (2023) *In Situ* Construction of WNiM-WNi LDH (M = Se, S, or P) with Heterostructure as Highly Efficient Electrocatalyst for Overall Water Splitting and Urea Oxidation Reaction. *Dalton Transactions*, **52**, 6052-6060. <https://doi.org/10.1039/d3dt00065f>
- [16] Dou, X., Yuan, D., Liang, X., Song, K., Hu, R., Zhang, L., *et al.* (2023) Synergy between Mo Dopants and Ni Vacancies in NiOOH for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Engineering Journal*, **468**, Article ID: 143715. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143715>
- [17] Nie, Z., Zhang, L., Du, Z., Hu, J., Huang, X., Zhou, C., *et al.* (2023) Vacancy and Doping Engineering of Ni-Based Charge-Buffer Electrode for Highly-Efficient Membrane-Free and Decoupled Hydrogen/oxygen Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **642**, 714-723. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.001>
- [18] Chen, Z., Ha, Y., Jia, H., Yan, X., Chen, M., Liu, M., *et al.* (2019) Oriented Transformation of Co-LDH into 2D/3D ZIF-67 to Achieve Co-N-C Hybrids for Efficient Overall Water Splitting. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1803918. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803918>
- [19] Tian, L., Chen, Z., Wang, T., Cao, M., Lu, X., Cheng, W., *et al.* (2023) Mo Doping and Se Vacancy Engineering for Boosting Electrocatalytic Water Oxidation by Regulating the Electronic Structure of Self-Supported Co<sub>9</sub>Se<sub>8</sub>@NiSe. *Nanoscale*, **15**, 259-265. <https://doi.org/10.1039/d2nr05410h>
- [20] Duan, C., Tang, C., Yu, S., Li, L., Li, J. and Zhou, Y. (2023) Efficient Electrocatalytic Desulfuration and Synchronous Hydrogen Evolution from H<sub>2</sub>S via Anti-Sulfuretted NiSe Nanowire Array Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **324**, Article ID: 122255. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122255>
- [21] Li, C., Zhang, H., Liu, M., Lang, F., Pang, J. and Bu, X. (2023) Recent Progress in Metal-organic Frameworks (MOFs) for Electrocatalysis. *Industrial Chemistry & Materials*, **1**, 9-38. <https://doi.org/10.1039/d2im00063f>
- [22] Radwan, A., Jin, H., He, D. and Mu, S. (2021) Design Engineering, Synthesis Protocols, and Energy Applications of Mof-Derived Electrocatalysts. *Nano-Micro Letters*, **13**, Article No. 132. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00656-w>
- [23] 玄翠娟, 王杰, 朱静, 等. 基于金属有机框架化合物纳米电催化剂的研究进展[J]. 物理化学学报, 2017, 33(1):

149-164.

- [24] Du, J., Li, F. and Sun, L. (2021) Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives as Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Chemical Society Reviews*, **50**, 2663-2695. <https://doi.org/10.1039/d0cs01191f>
- [25] He, X. (2023) Fundamental Perspectives on the Electrochemical Water Applications of Metal-Organic Frameworks. *Nano-Micro Letters*, **15**, Article No. 148. <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01124-3>
- [26] Lyu, S., Guo, C., Wang, J., Li, Z., Yang, B., Lei, L., *et al.* (2022) Exceptional Catalytic Activity of Oxygen Evolution Reaction via Two-Dimensional Graphene Multilayer Confined Metal-Organic Frameworks. *Nature Communications*, **13**, Article No. 6171. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33847-z>
- [27] Zheng, X., Sun, A., Qiu, Y., Wang, Z., Xu, J. and Liu, J. (2023) Controllable Atoms Implantation for Inducing High Valency Nickel Towards Optimizing Electronic Structure for Enhanced Overall Water Splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, **650**, 1966-1973. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.07.131>
- [28] Nie, F., Li, Z., Dai, X., Yin, X., Gan, Y., Yang, Z., *et al.* (2022) Interfacial Electronic Modulation on Heterostructured NiSe@CoFe LDH Nanoarrays for Enhancing Oxygen Evolution Reaction and Water Splitting by Facilitating the Deprotonation of OH to O. *Chemical Engineering Journal*, **431**, Article ID: 134080. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134080>
- [29] Li, S., Ren, P., Yang, C., Liu, X., Yin, Z., Li, W., *et al.* (2018) Fe<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Nanoparticles as Low-Cost HER Electrocatalyst: The Importance of Co Substitution. *Science Bulletin*, **63**, 1358-1363. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.09.016>
- [30] Gu, Y., Wang, X., Humayun, M., Li, L., Sun, H., Xu, X., *et al.* (2022) Spin Regulation on (Co, Ni)Se<sub>2</sub>/C@FeOOH Hollow Nanocage Accelerates Water Oxidation. *Chinese Journal of Catalysis*, **43**, 839-850. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(21\)63922-0](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(21)63922-0)