

功能材料

CoSe₂@NF 双功能催化剂用于高效碱性全解水

邹祥宇, 贾飞宏, 卫学玲, 包维维*, 艾桃桃, 郭宇晨

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 汉中 723000)

摘要: 开发用于水分解的高效稳定、低成本非贵金属电催化剂, 特别是在同一电解质中对阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)都具有高效作用的电催化剂是一项挑战。以六水合硝酸钴、尿素、氟化铵和硒粉为原料, 采用水热和高温固相法在镍网(NF)上原位构筑了CoSe₂@NF, 采用XRD、XPS、SEM和TEM对CoSe₂@NF进行了物相分析和形貌表征, 并在碱性电解液中对CoSe₂@NF的HER和OER性能进行了测试。结果表明, 表面粗糙的串珠状纳米线结构极大地增加了CoSe₂有效活性位点的数量。该催化电极在OER和HER中均表现出高而稳定的催化活性。将CoSe₂@NF作为全解水槽的阴阳极, 在1.60 V槽电压下即可产生10 mA/cm²的电流。

关键词: 电催化; 双功能催化剂; 析氧反应; 析氢反应; 全解水; 功能材料

中图分类号: TQ116.2; TQ151 文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2235-06 开放科学(资源服务)标识码(OSID):



CoSe₂@NF bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting under alkaline condition

ZOU Xiangyu, JIA Feihong, WEI Xuelling, BAO Weiwei*, AI Taotao, GUO Yuchen

(School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, Shaanxi, China)

Abstract: It is of great challenge in development of highly effective, stable and low-cost non-noble-metal electrocatalysts for water splitting, especially those that can efficiently catalyze both hydrogen evolution reaction (HER) at cathode and oxygen evolution reaction (OER) at anode in the same electrolyte. In the current research, CoSe₂@NF was synthesized *in-situ* on nickel foam (NF) with cobalt nitrate hexahydrate, urea, ammonium fluoride and selenium powder *via* hydrothermal and solid state process. The phase and morphology of CoSe₂@NF were then characterized by XRD, XPS, SEM and TEM, followed by analyses of its OER and HER properties in alkaline solution. The results showed that the specific surface area and effective active site number of the catalyst obtained were greatly increased by the bead-like structure with rough surface. Moreover, CoSe₂@NF exhibited high and stable catalytic activity in both the HER and OER in alkaline solution. The water cell equipped with CoSe₂@NF as both cathode and anode could generate a current of 10 mA/cm² at a 1.60 V voltage

Key words: electrocatalysis; bifunctional catalysts; oxygen evolution reaction (OER); hydrogen evolution reaction (HER); overall water splitting; functional materials

H₂是一种重要的化学原料,也是一种清洁燃料,利用可再生能源转换的电能进行电解水制氢是一项有前途的技术^[1-2]。全解水由两个半反应组成,即发生在阳极的析氧反应(OER)和阴极的析氢反应(HER)^[3-4]。通常, IrO₂和 RuO₂是OER的基准催

化剂,而Pt是HER的最佳催化剂。但贵金属高昂的价格和稀缺性严重限制了贵金属基催化剂在电解水方面的广泛应用^[5]。因此,探索和开发高效、价格低廉的催化剂是非常有必要的。

开发能够同时催化阴极和阳极的双功能催化剂

收稿日期: 2022-02-23; 定用日期: 2022-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220159

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51504147)

作者简介: 邹祥宇(1980—),男,副教授, E-mail: zou800403@foxmail.com。联系人: 包维维(1982—),女,副教授, E-mail: baowei1834@163.com。

用于全解水系统,可以简化电极制备工艺、降低生产成本。许多催化剂在不同电解质条件下兼具优异的 HER 和 OER 性能^[6]。研究者也采用多种策略改进催化剂的性能,诸如界面工程、杂原子掺杂、缺陷构筑等。最近,钴基催化剂引起了人们的极大关注,研究表明,钴基氧化物及氢氧化物在碱性条件下具有较好的 OER 性能^[7-8];钴基磷化物和氮化物在酸性条件下具有良好的 HER 性能^[9-10]。因此,在相同的电解质中开发价格低廉的双功能钴基催化剂具有重大意义^[11-12]。金属硒化物是一类重要的过渡金属硫属化合物,ZHOU 等^[13]在碳纸(CP)上生长层间膨胀的 CoSe₂@CP 电极,其在酸性介质中具有良好的电催化性能;KONG 等^[14]通过分解和硒化碳纤维(CF)电极上的金属有机骨架材料 ZIF-67,制备了具有双功能特性的 CoSe₂ 纳米粒子;WAN 等^[15]通过气相硒化碳布(CC)上的前驱体 α -Co(OH)₂ 来构建多孔 p-CoSe₂/CC 纳米片,该催化剂具有大的活性比表面积、快速的气体扩散特性,在碱性电解液中可用作 OER 和 HER 的高效双功能电催化剂。但上述研究均以柔性碳材料作为基体,该基底价格高且与催化剂的相容性差,因此,不具备大规模应用的成本效益。泡沫镍是一种低成本的分层结构金属载体,具有高的导电性和大的比表面积,且与催化剂的集成性好。

受上述研究的启发,本工作拟以 Co(NO₃)₂·6H₂O、尿素[CO(NH₂)₂]、NH₄F 和硒粉为原料,通过水热和高温固相法在镍网(NF)上原位构筑 CoSe₂@NF,对其进行物相分析和形貌表征,并将其作为双功能催化剂用于全解水,探究其 HER 和 OER 以及全解水性能,以期降低全解水的工艺成本和提高全解水效率提供实验支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Co(NO₃)₂·6H₂O、CO(NH₂)₂、NH₄F、无水乙醇、浓盐酸(质量分数为 37%)、KOH、硒粉、IrO₂, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 20% Pt/C (Pt 质量分数为 18.2%~20.2%)、全氟化树脂(Nafion)溶液(质量分数为 5%), AR, 美国 Sigma-Aldrich 公司; 镍网(丝径 1 mm, 体积密度 0.45 g/cm³), 苏州中迪泰金属材料有限公司, 实验中用水均为去离子水。

CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪, 德国 Bruker 公司; Thermo Scientific EscaLab 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞世尔公司; JSM-7610F 热场发射扫描电子显微镜、JEM 2100 F 透射电子显微镜, 日本电子株式会社。

1.2 制备方法

1.2.1 CoSe₂@NF 的制备

将镍网裁剪为 1 cm × 4 cm 的长方形, 依次用 3.0 mol/L 盐酸、无水乙醇、去离子水各超声清洗 0.5 h, 60 °C 下干燥 6 h, 记作 NF。

Co(OH)F@NF 的制备: 将 0.436 g (1.5 mmol) Co(NO₃)₂·6H₂O、0.240 g (4.0 mmol) CO(NH₂)₂、0.111 g (3.0 mmol) NH₄F 溶于 75 mL 去离子水中, 磁力搅拌 0.5 h 形成均匀溶液, 将溶液和 1 片 NF 一起转入带有 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 140 °C 反应 8 h。反应结束后, 待其自然冷却至室温, 取出样品, 用去离子水和无水乙醇交替清洗 5 次, 最后在 60 °C 下干燥 6 h, 得到粉色前驱体 Co(OH)F@NF, 其负载量[指的是 Co(OH)F 在表面积为 1 cm² 的 NF 上负载的质量]为 0.5 mg/cm²。将分别装有 1 片 Co(OH)F@NF 和 0.5 g 硒粉的两个瓷舟依次放入管式炉中, 在 N₂ 持续保护下升温到 400 °C (升温速率 2 °C/min) 焙烧 2 h, 冷却至室温, 得到 CoSe₂@NF, CoSe₂ 负载量 0.4 mg/cm²。具体制备流程示意图如图 1 所示。

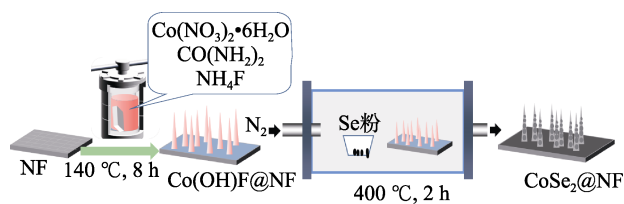


图 1 CoSe₂@NF 的制备流程示意图

Fig. 1 Flow chart of preparation process of CoSe₂@NF

1.2.2 IrO₂@NF 和 Pt/C@NF 的制备

IrO₂@NF 和 Pt/C@NF 按卫学玲等^[16]报道的方法进行制备。

1.3 物相表征和电化学性能测试

1.3.1 物相表征

采用 XRD 对催化剂进行组成表征, 测试条件为: Cu 靶材 K_α 射线 (λ = 0.15406 nm), 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 2θ = 10°~80°, 扫描速度 10 (°)/min。利用 XPS 进行化学成分和电子结构表征。利用 SEM 在 15 kV 电压下进行形貌表征。利用 TEM 在 200 kV 电压下进行微观晶体结构和能谱分析。

1.3.2 电化学性能测试

利用三电极体系电化学工作站进行电化学测试。其中, 对电极为碳棒, 参比电极为 Hg/HgO, 工作电极分别为制备的 NF、Co(OH)F@NF、CoSe₂@NF、IrO₂@NF 和 Pt/C@NF, 电解质为 1 mol/L KOH 水溶液。利用可逆氢电极 (RHE) 对所有测试得到的 Hg/HgO 电位进行校准^[16]。线性扫描伏安 (LSV) 测试: OER 和 HER 测试电位区间

分别为 0~1 和 -1.6~-0.9 V, 扫描速率为 5 mV/s。电化学阻抗 (EIS) 频率测试区间为 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^5$ Hz, 扰动电压幅值为 5 mV。利用恒电压法测试耐久性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 XPS 分析

图 2 为 Co(OH)F@NF 和 $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ 的 XRD 谱图。

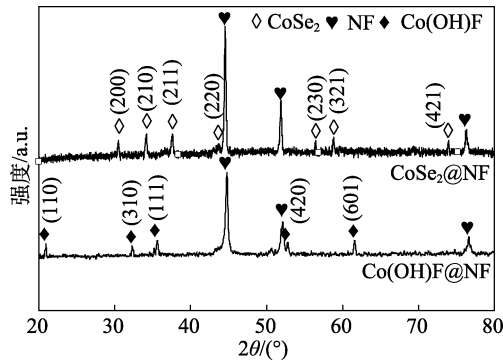


图 2 Co(OH)F@NF 和 $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of Co(OH)F@NF 和 $\text{CoSe}_2\text{@NF}$

由图 2 可知, $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.4° 处的衍射峰归属于基底 Ni 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (JCPDS No. 04-0850)。 $2\theta=20.8^\circ$ 、 32.3° 、 35.6° 、 52.8° 和 61.6° 的衍射峰分别归属于 Co(OH)F 的 (110)、(310)、(111)、(420) 和 (601) 晶面 (JCPDS No. 50-0827)。经过高温硒化后, 2θ 在 30.5° 、 34.2° 、 37.6° 、 43.7° 、 56.6° 、 58.8° 和 74.0° 的特征峰归属于 CoSe_2 (JCPDS No. 53-0449) 的 (200)、(210)、(211)、(220)、(230)、(321) 和 (421) 晶面。在 400°C 硒化 2 h 后, Co(OH)F 的衍射峰完全消失, 此时前驱体已被完全硒化。

图 3 为 $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ 的 XPS 谱图。

由图 3a 可以看出, $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ 表面含有 Ni、Co、Se、O 和 C 元素。其中, C 和 O 元素可能来源于环境中的碳和材料表面吸附氧^[17], Ni 元素来源于基底。所有元素的光谱依据 C 1s 峰的 XPS 进行了校准, 用两个自旋轨道和两个振动卫星峰对 Co 2p 的高分辨率 XPS 谱进行拟合 (图 3b)。由图 3b 可知, 结合能为 781.1 和 796.9 eV 的峰分别对应硒化物中 Co^{2+} 的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2}, 对应产物为 CoSe_2 。结合能为 785.7 和 802.9 eV 的 2 个峰归属于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 的卫星峰, 分别为 Co 原子和 Se 原子之间的反键轨道^[18]。由图 3c 可知, 结合能为 55.5 和 54.9 eV 分别归属于硒化物中 Se^{2-} 的 Se 3d_{3/2} 和 Se 3d_{5/2} 的峰, 拟合峰位于 60.0 eV 处的结合能代表 SeO_x ^[19]。XPS 元素分析证明合成了 CoSe_2 。

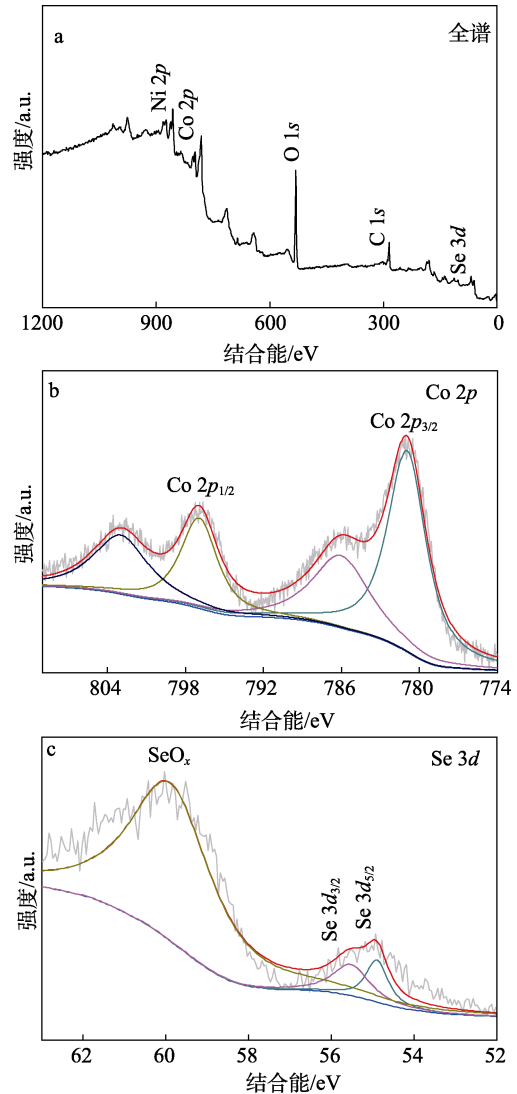


图 3 $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ 的 XPS 谱图
Fig. 3 XPS spectra of $\text{CoSe}_2\text{@NF}$

2.2 SEM 和 TEM 分析

图 4 为制备的催化剂的 SEM 图。

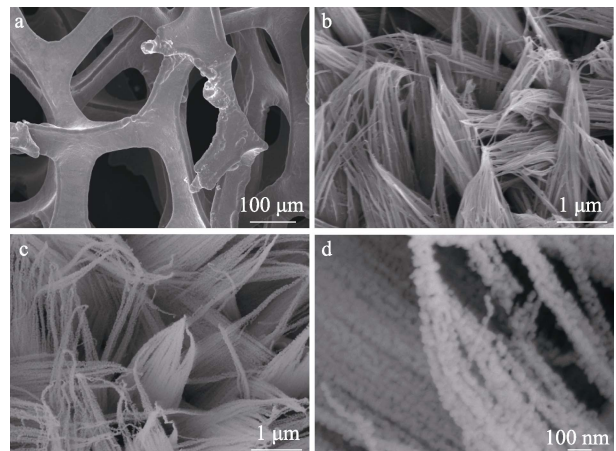
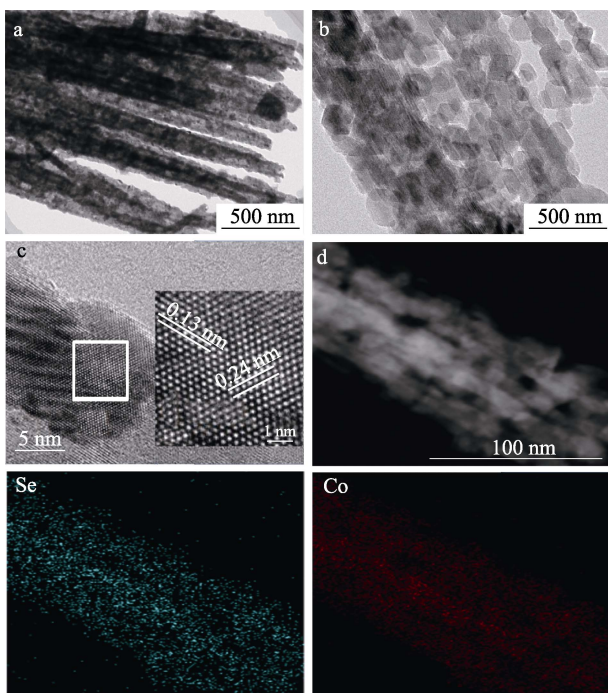


图 4 NF (a)、 Co(OH)F@NF (b) 和 $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ (c、d) 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of NF (a), Co(OH)F@NF (b) and $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ (c, d)

从图 4a 可以看出, 基体 NF 为三维立体交错分层的网状结构, 这有利于产物的原位生长。图 4b 展示的是纳米线 Co(OH)F 团簇, 可见表面光滑的催化剂均匀地生长在 NF 表面。由图 4c、d 可知, CoSe₂ 在保持前驱体纳米线的同时, 表面被粗糙的串珠覆盖。高的长径比和粗糙的表面有利于电解液与催化剂的充分接触。

图 5 为 CoSe₂@NF 的 TEM/HRTEM 图。从图 5a、b 可以看出, CoSe₂ 确实为串珠状纳米线结构。图 5c 中的 0.24 和 0.13 nm 的晶格间距分别归属于 CoSe₂ 的(211)和(421)晶面。从图 5d 可以看出, Co 和 Se 元素分布均匀。



a、b—TEM 图; c—HRTEM 图; d—EDS 元素映射图
图 5 CoSe₂@NF 的 TEM/HRTEM 及元素分布图

Fig. 5 TEM/HRTEM images and elements distribution of CoSe₂@NF

2.3 电催化性能

2.3.1 OER 性能

图 6 为电极的碱性 OER 性能测试结果。从图 6a 的极化曲线可以看出, CoSe₂@NF 起始电位最低, 并且驱动电流密度 (j) 随电位 (E) 的增加急剧增大。当电流密度达到 100 mA/cm² 时, CoSe₂@NF 所需过电位为 301 mV, 而 IrO₂@NF、Co(OH)F@NF 和 NF 所需的过电位 (η) 分别为 345、501 和 597 mV, 说明 CoSe₂@NF 具有较高的催化本征活性。由 LSV 曲线拟合得到塔菲尔 (Tafel) 斜率, 其值越小说明催化剂的反应动力学性能越好, 不同电极的 Tafel 斜率见图 6b。从图 6b 可以看出, CoSe₂@NF 的 Tafel 斜率为 40 mV/dec, 低于 IrO₂@NF (100 mV/dec)、

Co(OH)F@NF (145 mV/dec) 和 NF (158 mV/dec), 说明 CoSe₂@NF 具有较快的 OER 动力学性能。

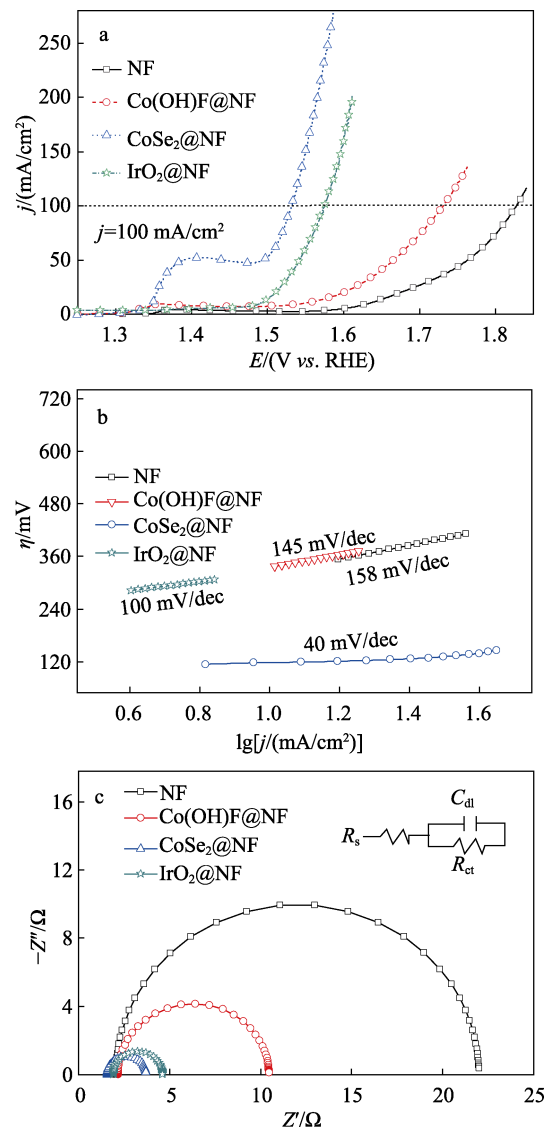


图 6 电极的 OER 性能

Fig. 6 OER performance of electrodes

为进一步表征电极的电催化活性, 在 1.55 V vs. RHE 电位下测定电极的 EIS, 利用 ZSimpWin 软件对数据进行拟合, 结果见图 6c, 其中, R_s 、 C_{dl} 、 R_{ct} 分别为电解质电阻、双层电容和电荷转移电阻, 拟合半圆直径越小, 说明电荷转移得越快。从图 6c 可知, CoSe₂@NF、IrO₂@NF、Co(OH)F@NF 和 NF 的电荷转移电阻分别为 5.2、10.9、46.9 和 64.8 Ω , 显然 CoSe₂@NF 在电子传输过程中受到的阻力小, 有利于电子转移。

为了研究 CoSe₂@NF 催化剂在 OER 过程的活性物质, 利用 XPS 测试了其在 OER 反应后的 Co 元素变化, 结果如图 7 所示。

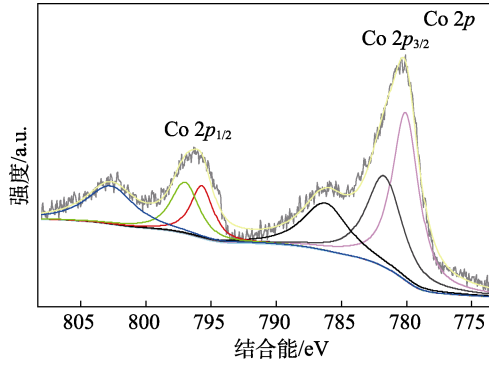
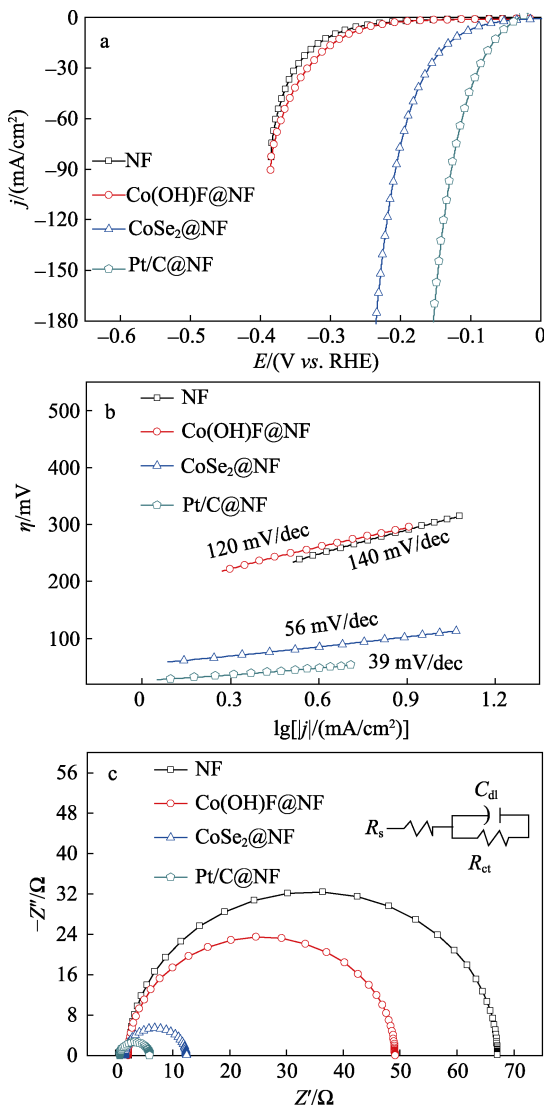


图 7 OER 后 CoSe₂@NF 的 Co 2p XPS 谱图
Fig. 7 Co 2p XPS spectra of CoSe₂@NF after OER

由图 7 可知, 结合能为 780.1 和 795.7 eV 的峰分别归属于 Co³⁺的 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2}, Co³⁺峰的出现表明了 CoSe₂ 在 OER 过程中表面发生重构, 形成 CoOOH 相^[20]。

2.3.2 HER 性能

图 8 为不同电极的 HER 性能。



a—LSV 曲线; b—Tafel 斜率; c—EIS 曲线

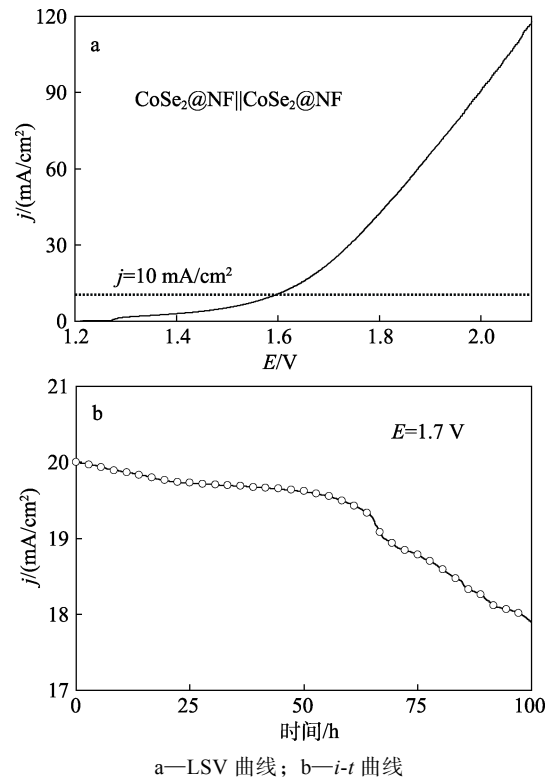
图 8 不同电极的 HER 性能

Fig. 8 HER performance of different electrodes

从图 8a 可见, CoSe₂@NF 在电流密度为 10 mA/cm² 时, 过电位为 109 mV, 与 Pt/C@NF (52 mV) 较接近, 低于 Co(OH)F@NF (272 mV) 和 NF (292 mV)。由图 8b 可知, Pt/C@NF、CoSe₂@NF 的 Tafel 斜率分别为 39、56 mV/dec, 低于 Co(OH)F@NF 和 NF, 表明 CoSe₂@NF 和 Pt/C@NF 都遵循 Volmer-Heyrovsky^[21] 机理, 即 H₂ 从电极表面释放是 HER 的决速步骤。电极在 -0.3 V vs. RHE 交流阻抗图如图 8c 所示。由图 8c 可知, CoSe₂@NF 阻抗值 (Z') 为 10.8 Ω, 比 Pt/C@NF 高 5.6 Ω, 但远低于 Co(OH)F@NF 和 NF, 说明在 HER 中, CoSe₂@NF 仍具有较小的电子转移阻力。综上, CoSe₂@NF 具有较好的 HER 性能。

2.3.3 全解水

电化学测试分析表明, 自支撑的 CoSe₂@NF 在碱性介质中对 OER 和 HER 均具有高活性。因此, 将其组装为全解水槽的阳极和阴极。对电解槽施加电压后, 阴极和阳极均产生大量的气泡。图 9 为钴基硒化物全水解性能对比。由图 9a 可知, 电解槽在 1.60 V 的电压下即可产生 10 mA/cm² 的电流。由图 9b 可知, 电解槽在 1.7 V 的电压下运行 100 h, 电流密度从 20 mA/cm² 下降至 17.8 mA/cm², 电流密度仅下降了 11%, 表明在全解水过程中 CoSe₂@NF 稳定性较好。



a—LSV 曲线; b—i-t 曲线

图 9 CoSe₂@NF 的全解水性能

Fig. 9 Overall water splitting performance of CoSe₂@NF

图 10 为钴基硒化物全解水性能的比较。由图 10 可以看出, 在 1 mol/L 碱性电解液中, CoSe₂@NF 驱动 10 mA/cm² 电流密度所需槽电压低, 为 1.60 V,

低于其他的硒化钴系列, 与 NiCoSe_4 相近。因而, 本研究制备的 $\text{CoSe}_2@\text{NF}$ 催化剂具有突出的全解水性能。这归因于 $\text{CoSe}_2@\text{NF}$ 表面粗糙的串珠状纳米线结构增加了有效活性位点的数量, 在 OER 和 HER 反应过程中提高了其反应效率。

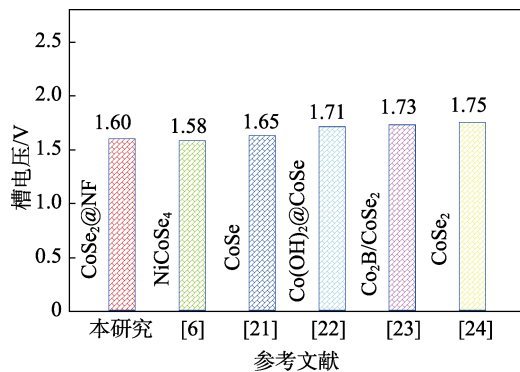


图 10 钴基硒化物全解水性能比较

Fig. 10 Comparison of overall water splitting performance of cobalt-based selenides

3 结论

利用水热法制备出 $\text{Co(OH)F}@\text{NF}$ 后, 对其在 400 °C 硒化 2 h 得到表面粗糙的串珠状纳米线 $\text{CoSe}_2@\text{NF}$, 较大的长径比可增大催化剂与电解液的接触面积。对其进行同一碱性电解液的双功能催化性能测试, 其 OER 性能优于涂覆的 $\text{IrO}_2@\text{NF}$; 其 HER 性能与涂覆的 $\text{Pt}/\text{C}@\text{NF}$ 相当。装配有 $\text{CoSe}_2@\text{NF}$ 电极的碱性全解水槽在 20 mA/cm^2 电流密度运行 100 h 后, 电流密度仅下降了 11%。本工作为设计和合成用于碱性全解水的双功能硒化纳米催化剂提供了普适性策略和实验支撑。

参考文献:

- [1] JAIN I P, LAL C, JAIN A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 5133-5144.
- [2] BAO W W, XIAO L, ZHANG J J, *et al.* Interface engineering of NiV-LDH@FeOOH heterostructures as high-performance electrocatalyst for oxygen evolution reaction in alkaline conditions[J]. Chemical Communications, 2020, 56(65): 9360-9363.
- [3] MIDILLI A, KUCUK H, TOPAL M E, *et al.* A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and opportunities[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(50): 25385-25412.
- [4] KUMAR G, SHOBANA S, NAGARAJAN D, *et al.* Biomass based hydrogen production by dark fermentation-recent trends and opportunities for greener processes[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2018, 50: 136-145.
- [5] ZOU X Y, WEI X L, BAO W W, *et al.* Local electronic structure modulation of NiVP@NiFeV-LDH electrode for high-efficiency oxygen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(64): 32385-32393.
- [6] ZHANG J, WANG T, POHL D, *et al.* Interface engineering of $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ heterostructures for highly enhanced electrochemical overall water splitting activity[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 128(23): 6814-6819.
- [7] ROY A, JADHAV H S, THOTAT G M, *et al.* Electrochemical growth of Co(OH)_2 nanoflakes on Ni foam for methanol electro-oxidation[J]. New Journal of Chemistry, 2017, 41: 9546-9553.
- [8] DOU S, LI X Y, LI T, *et al.* Cobalt nanoparticle-embedded carbon nanotube/porous carbon hybrid derived from MOF-encapsulated Co_3O_4 for oxygen electrocatalysis[J]. Chemical Communications, 2016, 52(62): 9727-9730.
- [9] LIU H T, GUAN J Y, YANG S X, *et al.* Metal-organic framework-derived Co_2P nanoparticle/multi-doped porous carbon as a trifunctional electrocatalyst[J]. Advanced Materials, 2020, 32(36): 2003649-2003656.
- [10] GUO Y Y, YUAN P F, ZHANG J N, *et al.* $\text{Co}_2\text{P}-\text{CoN}$ double active centers confined in N-doped carbon nanotube: Heterostructural engineering for trifunctional catalysis toward HER, ORR, OER, and Zn-air batteries driven water splitting[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(51): 1805641-1805648.
- [11] CHAJRABARTTY S, KARMAKAR S, RAJ C R. An electrocatalytically active nanoflake-like $\text{Co}_9\text{S}_8-\text{CoSe}_2$ heterostructure for overall water splitting[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(11): 11326-11334.
- [12] LI Y G, FU X, ZHU W X, *et al.* Self-ZIF template-directed synthesis of a CoS nanoflake array as a Janus electrocatalyst for overall water splitting[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2019, 6: 2090-2095.
- [13] ZHOU Y, XIAO H Q, ZHANG S, *et al.* Interlayer expanded lamellar CoSe_2 on carbon paper as highly efficient and stable overall water splitting electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2017, 141: 106-115.
- [14] KONG D S, WANG H T, LU Z Y, *et al.* CoSe_2 nanoparticles grown on carbon fiber paper: An efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. American Chemical Society, 2014, 136: 4897-4900.
- [15] WAN S, JIN W Y, GUO X L, *et al.* Self-templating construction of porous CoSe_2 nanosheet arrays as efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 15374-15382.
- [16] WEI X L (卫学玲), BAO W W (包维维), JIANG P (蒋鹏), *et al.* One-step hydrothermal synthesis of 3D flower-like $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$ @TM as efficient oxygen evolution electrode[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 164-170.
- [17] TANG C, CHENG N Y, PU Z H, *et al.* NiSe nanowire film supported on nickel foam: An efficient and stable 3D bifunctional electrode for full water splitting[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 127(32): 9483-9487.
- [18] CHEN T, LI S Z, WEN J, *et al.* Rational construction of hollow core-branch CoSe_2 nanoarrays for high-performance asymmetric supercapacitor and efficient oxygen evolution [J]. Small, 2018, 14(5): 1700979-1700986.
- [19] CHEN B W (陈保卫), GAO W J (高文君), DU S M (杜庶铭), *et al.* Synthesis and catalytic performance comparison of rod-shaped $\text{FeS}_2/\text{NiS}_2$ and $\text{FeP}/\text{Ni}_2\text{P}$ [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(12): 2467-2473.
- [20] LIU Y, XU H X, LIU H B, *et al.* Active site identification and evaluation criteria of in situ grown CoTe and NiTe nanoarrays for hydrogen evolution and oxygen evolution reactions[J]. Small Methods, 2019, 3(5): 1900113-1900123.
- [21] LIU T T, LIU Q, ASIRI A M, *et al.* Amorphous CoSe film behaves as an active and stable full water splitting electrocatalyst under strongly alkaline conditions[J]. Chemical Communications, 2015, 51(93): 16683-16686.
- [22] GUO Y X, YAO Z Y, SHANG C S, *et al.* Amorphous Co_2B grown on CoSe_2 nanosheets as a hybrid catalyst for efficient overall water splitting in alkaline medium[J]. ACS Applied Materials & Interfaces A, 2017, 9(45): 39312-39317.
- [23] WANG Y, YANG Y T, WANG X, *et al.* Electro-synthesized $\text{Co(OH)}_2@\text{CoSe}$ with Co—OH active site for overall water splitting electrocatalysis[J]. Nanoscale, 2020, 2: 792-797.
- [24] WEI G J, DU K, ZHAO X X, *et al.* Cable-like carbon nanotubes decorated metal-organic framework derived ultrathin $\text{CoSe}_2/\text{CNTs}$ nanosheets for electrocatalytic overall water splitting[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2641-2644.