

FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的制备及其电催化析氧性能

涂言言, 赵子涵, 孙一强*
(济南大学 化学化工学院, 济南 250022)

摘 要 : 以碳纤维布 (CFC) 为基底, 通过两步法 (恒电流电沉积法、溶剂热法) 成功制备了 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料。与 FeOOH 和 Ni(OH)₂ 相比, 该 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料作为电催化剂时, 电催化析氧反应 (OER) 活性显著提高。在 1 mol/L KOH 电解质溶液中, 达到 10 mA·cm⁻² 电流密度时所需要的过电位仅为 270 mV, Tafel 斜率为 78 mV/dec, 电化学阻抗谱进一步揭示了电解过程中良好的动力学特性。FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料在碱性介质中具有优异的稳定性, 其在高电流密度下 (50 mA·cm⁻²) 的过电势经过连续 24 h 的测试之后几乎没有发生明显变化。FeOOH 和 Ni(OH)₂ 之间的强电子相互作用和协同效应有效提高了电导性, 促进了电荷转移; 此外, 这种核壳结构有效增强了电催化活性面积, 进而增强了其电催化析氧性能。
关键词 : FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料; 核壳结构; 协同效应; 电催化; 析氧反应
中图分类号: TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)08-1944-07

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of FeOOH-Ni(OH)₂ composites

TU Yanyan, ZHAO Zihan, SUN Yiqiang*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: FeOOH-Ni(OH)₂ composites were successfully prepared on carbon fiber cloth (CFC) by electrochemical deposition and hydrothermal method. The electrocatalytic oxygen evolution activity of the FeOOH-Ni(OH)₂ composite is significantly improved compared with FeOOH and Ni(OH)₂. The FeOOH-Ni(OH)₂ electrodes require an overpotential as low as 270 mV and the tafel slope to deliver 10 mA·cm⁻² for oxygen evolution reaction (OER) in 1 mol/L KOH. The electrochemical impedance spectroscopy further reveals the favorable kinetic during electrolysis. Moreover, The FeOOH-Ni(OH)₂ composite has excellent stability in the alkaline medium, and its overpotential remains stable during the 24 h test at high current density(50 mA·cm⁻²). The strong electron interaction and synergistic reaction between FeOOH and Ni(OH)₂ are enhanced effectively. The conductivity promotes the charge transfer, and the core-shell structure effectively enhances the electrocatalytic activity area, and further enhances its oxygen evolution properties.
Keywords: FeOOH-Ni(OH)₂ composites; core-shell structure; synergistic reaction; electrocatalytic; oxygen evolution reaction

随着能源危机和环境问题的日益突出, 人们不断开发风能、太阳能、潮汐能、地热能、氢能等各种新型绿色能源。氢能具有资源丰富、环保、可持续、可再生、能量密度高等优点, 因此受到了人们的广泛关注^[1-2]。

电解水制氢具有技术成熟度高、操作方便、自动化程度高、环保无污染等优点, 因此电解水制氢是开发氢能的有效技术之一。电解水催化剂是电解水制氢系统中最关键的环节之一, 因此一直是人们研究的重点对象。电解水由两个半反应组成, 即析氧反应 (OER) 和析氢反应 (HER), 它们通常需要两种类型的催化剂来降低产生 H₂ 和

收稿日期: 2019-03-13; 录用日期: 2019-05-23 ; 网络首发时间: 2019-06-19 10:28:44
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190618.001>
基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2016BM25)
通信作者: 孙一强, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为贵金属纳米粒子可控合成、半导体复合材料的可控制备及其电催化应用、无机发光钙钛矿
E-mail: chm_sunyq@ujn.edu.cn

引用格式: 涂言言, 赵子涵, 孙一强. FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的制备及其电催化析氧性能 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(8): 1944-1950.
TU Yanyan, ZHAO Zihan, SUN Yiqiang. Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of FeOOH-Ni(OH)₂ composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(8): 1944-1950(in Chinese).

O₂ 所需的过电位^[3-5]。与 HER 相比, OER 涉及更复杂的四质子耦合电子传输等反应, 进而进一步限制了电解水的进程^[6-9]。铂、钌等贵金属是目前最优的电解水催化剂, 但这些贵金属储量稀少、价格昂贵, 无法实现大规模生产应用^[10-13], 因此环境友好、成本低廉、高性能、稳定的过渡金属氧化物电解水催化剂成为人们的研究热点^[14]。相关过渡金属化合物用于电催化机制研究表明, 过渡金属氧化物或氢氧化物等的金属位点在电化学催化过程中, 常被进一步转化为其相应羟基氧化物形式, 并且这些羟基氧化物是电催化的真正活性位点。此外, 适当的结构设计可以通过提高催化剂之间的电荷转移能力来加速电解性能, 核壳结构由于核壳之间的协同作用, 可以提高比表面积, 提供更多催化位点, 并且调节电子结构来增强其催化活性^[15]。已有报道证实, 羟基氧化铁(FeOOH)对电解水 OER 具有优良的催化活性^[16-18]。但是, 由于其较差的导电性, 单独用于电催化反应时, 需要与其他材料进行复合。Ni(OH)₂ 由于其稳定性及良好的可逆氧化还原反应和环境友好性而备受关注^[19-20]。因此, 考虑将 FeOOH 和 Ni(OH)₂ 复合制备一种 FeOOH-Ni(OH)₂ 纳米片复合材料, 并将其作为析氧催化剂。FeOOH 和 Ni(OH)₂ 之间的强电子相互作用和协同效应有效提高了电导性, 促进了电荷转移; 此外, 该复合结构有效增强了电催化活性面积, 进而增强了其电催化析氧性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

用作基底的、厚度为 1 mm 的碳纤维布(CFC)是从 ROCKTEC, Led.湖北公司购买。实验所用 Na₂SO₄、CH₃COONa、硫酸亚铁铵(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O)、NiCl₂ 和六亚甲基四胺(C₆H₁₂N₄)均为分纯, 购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂使用之前均未进行二次处理。所有配制的水溶液均是用美国 Millipore 公司 Milli-QAcademic A 10 超纯水系统生产的去离子水(18.2 MΩ·cm)配制而成。

1.2 实验方法

1.2.1 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的制备

首先将尺寸为 1 cm×1 cm 的 CFC 先后浸入丙酮、去离子水及酒精中, 在超声波作用下各超声 15 min, 以除去 CFC 表层吸附的杂质。将清洗干净的 CFC 放入鼓风干燥箱中干燥。采用恒电流电沉积

技术在 CFC 上均匀沉积上一层 FeOOH 纳米片, 其中尺寸为 1 cm×1 cm 的 CFC 作为工作电极, 铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 电解液由 0.1 mol/L 的 Na₂SO₄、0.2 mol/L CH₃COONa、0.1 mol/L Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O 组成, 电流密度固定在 0.125 mA·cm⁻²。然后将 0.25 mmol NiCl₂ 和 0.75 mmol C₆H₁₂N₄ 粉末溶解到 15 mL 乙醇和 10 mL 水的混合溶液中, 在环境气氛下磁力搅拌下搅拌 30 min 以保证溶解完全; 随后将混合溶液及负载 FeOOH 的 CFC 转移到聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 90℃ 下反应 4 h。反应结束后, 将 CFC 从高压釜中取出。在超声波的辅助下, 用去离子水和乙醇反复清洗, 以除去吸附在上面的残渣。然后在 60℃ 的烘箱中烘干。为了对比, FeOOH 纳米片和 Ni(OH)₂ 纳米片也在条件相同的情况下制备。

1.2.2 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, Sirion 200, FEI 公司, 加速电压 10 kV)和透射电子显微镜表征(TEM, JEOL-1400, 加速电压 80 kV, 日本株式会社公司)及高分辨透射电子显微镜(HRTEM, JEOL-2100, 日本株式会社公司)对样品的形貌和结构进行了测试。利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV 型, Cu 靶, 日本理学公司)对物质的晶体结构进行了测试。利用 ESCALAB 250Al-K_a X 射线光源(1 486.6 eV 光子)对样品进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析。

1.2.3 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的电化学测试

所有电化学测试均在上海辰化 760 E 电化学工作站上利用三电极体系测试完成的, 以传统三电极烧杯为电解池。其中 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料、Ag/AgCl 电极和铂丝分别为工作电极、参比电极和对电极。电解液为 1 mol/L KOH 碱性溶液。极化曲线是以 5 mV·s⁻¹ 的扫速在 0~1 V vs Ag/AgCl 的电位范围内测量得到。计时电位是在电流密度为 50 mA·cm⁻² 的电流密度下连续测试 24 h 所得。

2 结果与讨论

2.1 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的形貌特征

图 1 为 CFC、FeOOH 纳米片阵列和 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的光学照片。可以看出经过电沉积之后, CFC 基底的颜色由灰色变浅。图 2 为 FeOOH 纳米片、FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料和 Ni(OH)₂ 纳米片的 SEM 图像以及 FeOOH 纳米片和 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的 TEM 图像、FeOOH-Ni(OH)₂

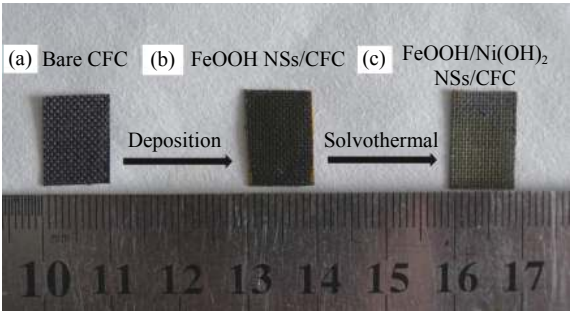


图1 碳纤维布 (CFC)(a)、FeOOH 纳米片阵列 (b) 和 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料 (c) 的光学照片

Fig. 1 Photographs of carbon fiber cloth(CFC)(a), FeOOH nanosheet arrays(b) and FeOOH-Ni(OH)₂ composites(c)

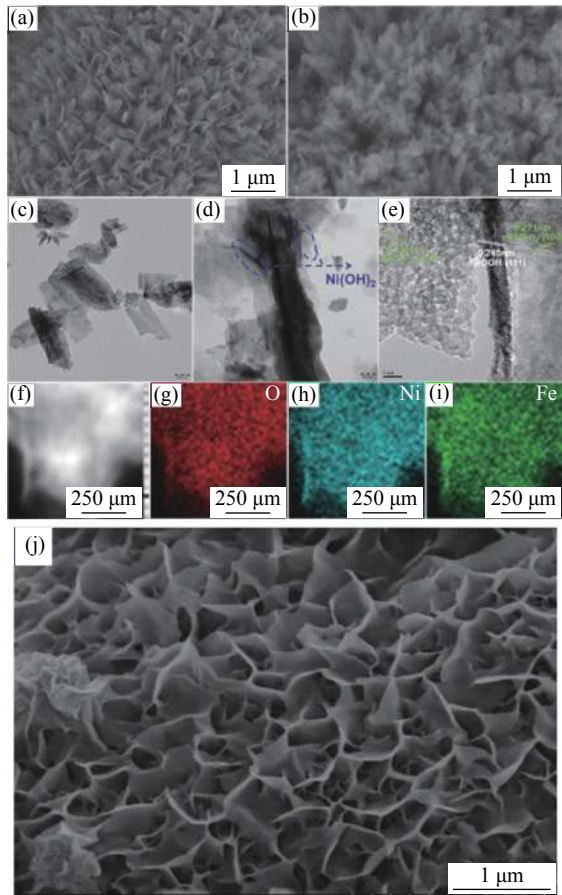


图2 FeOOH 纳米片 (a)、FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料 (b) 和 Ni(OH)₂ 纳米片 (j) 的 SEM 图像以及 FeOOH 纳米片 (c) 和 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料 (d) 的 TEM 图像、FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的 HRTEM 图像 (e)、FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的元素分布图 ((f)-(i))

Fig. 2 SEM images of FeOOH(a), FeOOH-Ni(OH)₂ composites(b) and Ni(OH)₂(j) and TEM images of FeOOH(c) and FeOOH-Ni(OH)₂ composites(d), HRTEM image of FeOOH-Ni(OH)₂ composites(e) and elemental mapping images of FeOOH-Ni(OH)₂ composites((f)-(i))

复合材料的 HRTEM 图像、FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的元素分布图。图 2(a) 为 FeOOH 纳米片的 SEM 图像。可以看到，大量高密度的二维纳米片

几乎垂直排列在整个 CFC 表面。图 3 为 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料和 FeOOH 纳米片的 XRD 图谱。可以看到，在角度为 17.79°、21.22°、33.24°、34.7°、39.98°和 41.18°处的衍射峰分别对应于针铁矿型 FeOOH 的(JCPDS 29-0713)的 (020)、(110)、(130)、(021)、(121) 和 (140) 晶面，如图 3(b)所示。经过后续的溶剂热处理之后，FeOOH 纳米片的颜色变浅(图 1)，而光滑的 FeOOH 纳米片被一层超薄的 Ni(OH)₂ 纳米片所包覆，如图 2(b)所示，该异质结构有利于不同活性组分之间的协同作用。图 2(j)是直接在 CFC 基底上合成 Ni(OH)₂ 纳米片作为对比样品的 SEM 图像，单纯的 Ni(OH)₂ 是表面光滑的纳米片结构。与 FeOOH 纳米片阵列的 XRD 图谱相对比，FeOOH-Ni(OH)₂ 复合纳米片 XRD 图谱中出现的衍射峰分别对应 Ni(OH)₂ (JCPDS 14-0117)的 (001)、(100) 和 (101) 晶面，如图 3(a)所示。Ni(OH)₂ 晶相的存在说明了 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的成功制备。图 2(c)、图 2(d)分别为 FeOOH 纳米片和 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的 TEM 图像。图 2(c)的 TEM 图像进一步证实 FeOOH 位表面光滑的纳米片。Ni(OH)₂ 与 FeOOH 支架共形连接，形成异质结构，如图 2(d)所示。图 2(e)高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像中晶格间距为 0.245 nm 的晶格条纹，对应 FeOOH 的 (111) 晶面。晶格间距为 0.233 nm 和 0.271 nm 的晶格条纹分别对应于 Ni(OH)₂ 的 (101) 和 (100) 晶面。HRTEM 图像中 FeOOH 与 Ni(OH)₂ 晶面相的共存与 XRD 图谱一致，进一步表明 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的成功制备。图 2(f)~2(i)为元素 Mapping 图像。可以看到表面 Fe、Ni、O 元素均匀地分布在纳米片中。上述结果表明 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料成功合成。

2.2 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的元素组成

图 4 为 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料及 Ni 2p、Fe 2p 和 O 1s 的 XPS 图谱。与之前的元素 Mapping 分析结果一致，图 4(a)所示的 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的 XPS 图谱进一步证实了样品中 Ni、Fe 和 O 元素的存在。图 4(b)中 Ni 2p 高分辨 XPS 图谱存在两个主峰及由于多电子激发所造成的与高结合能为邻的两个卫星峰。利用高斯拟合方法，可以将 Ni 2p 谱分为两个自旋轨道偶极子峰和两个振动卫星峰。结合能位于 853.7 eV 和 871.2 eV 的峰为 Ni²⁺ 的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的特征峰。结合能位于 858.6 eV

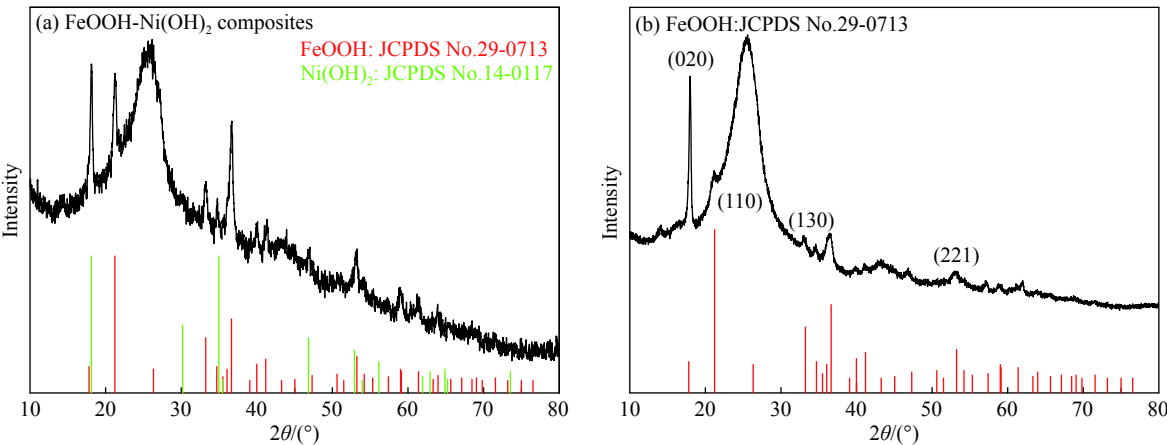


图3 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料 (a) 和 FeOOH 纳米片 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of FeOOH-Ni(OH)₂ composites(a) and FeOOH sheets(b)

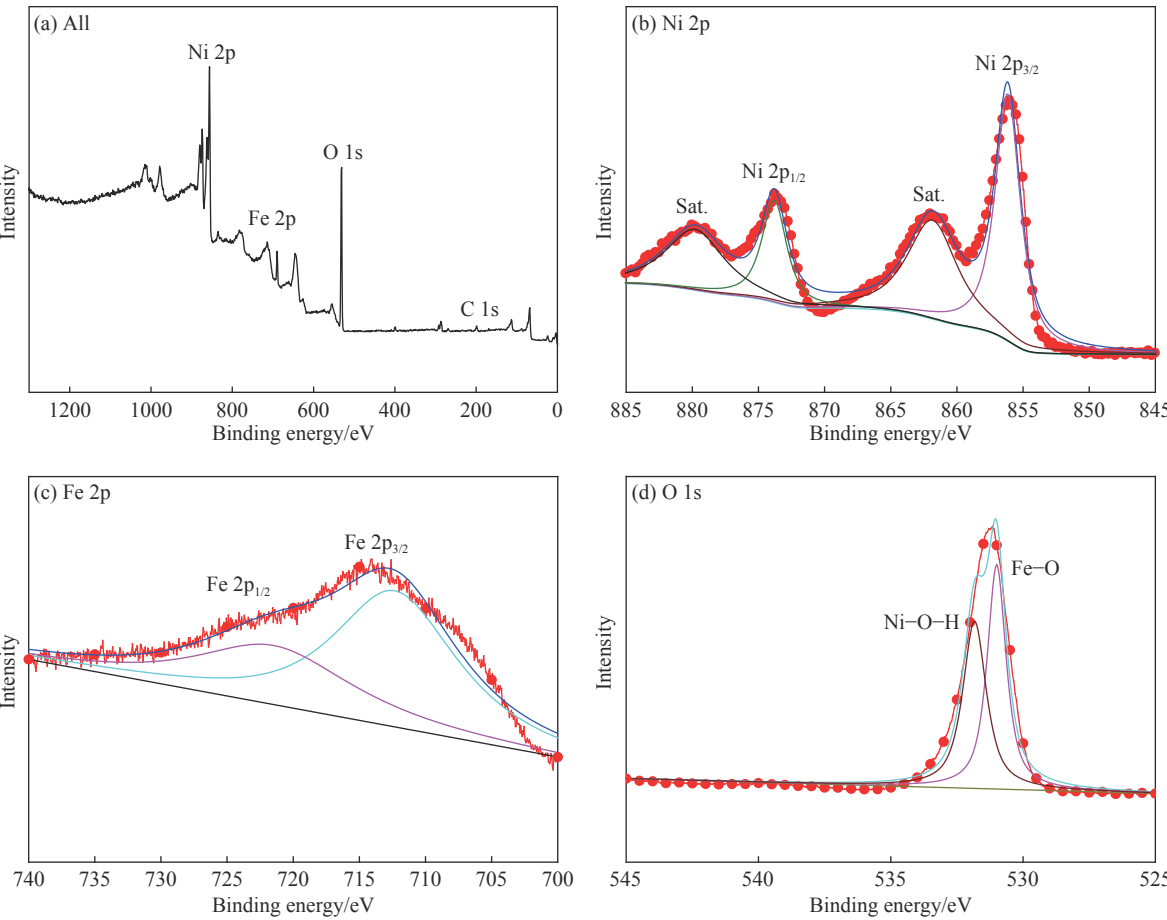


图4 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料及 Ni 2p、Fe 2p 和 O 1s 的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of the FeOOH-Ni(OH)₂ composites, Ni 2p, Fe 2p and O 1s

和 878.5 eV 的峰分别为 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的特征卫星峰，进一步证实了 Ni(OH)₂ 中 Ni²⁺ 的存在。图 4(c) 为 Fe 2p 的 XPS 图谱。FeOOH-Ni(OH)₂ 复合纳米片的 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 分别在 724.5 eV 和 713.2 eV 处有两个明显的结合能峰，表明 FeOOH-

Ni(OH)₂ 复合材料中 Fe³⁺ 的存在。在图 4(d) O 1s 的 XPS 图谱中，在结合能为 530.9 eV 下的峰对应 Fe—O 键，而 533.6 eV 下的另一个峰与 Ni—O—H 键相关。上述结果表明 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的成功制备。

2.3 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的 OER 性能

图 5(a) 是 FeOOH 纳米片、Ni(OH)₂ 纳米片及 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的极化曲线。其中，FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料具有最优异的电催化析氧性能，其 10 mA·cm⁻² 的过电势仅为 270 mV，而

FeOOH 纳米片和 Ni(OH)₂ 纳米片所需的过电势分别为 390 mV 和 460 mV，远远高于 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料。

此外，图 5(b) FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料极化曲线衍射得到的 tafel 斜率为 78 mV·dec⁻¹，小于

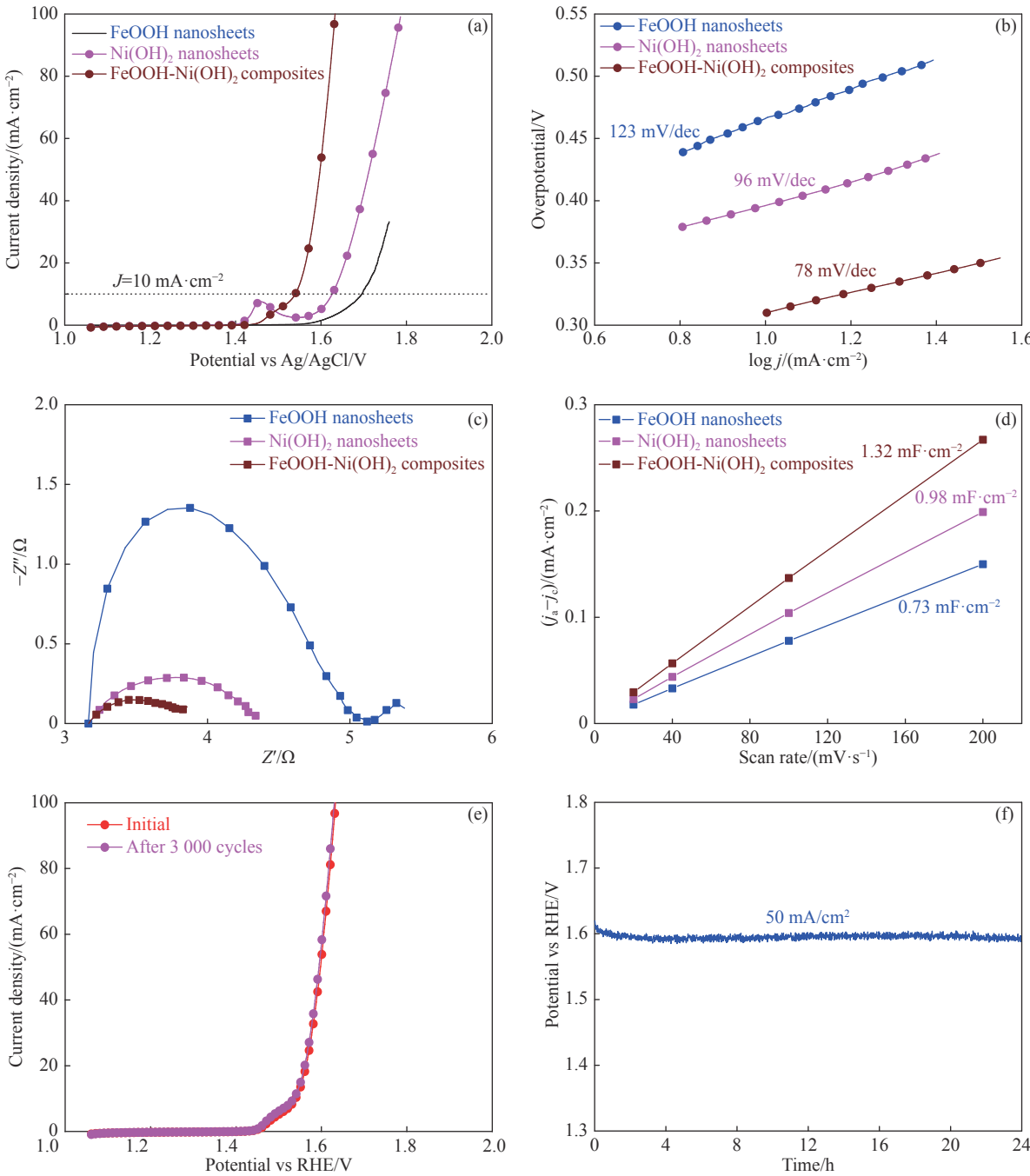


图 5 FeOOH 纳米片、Ni(OH)₂ 纳米片及 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的极化曲线 (a)、tafel 斜率 (b)、电化学阻抗谱 (c)、双层电容曲线 (d) 及 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料连续循环 3 000 圈前后的极化曲线 (e)、在碱性条件下电流密度 50 mA·cm⁻² 的计时-电压曲线 (f)

Fig. 5 Polarization curves(a), tafel plots(b), nyquist plots(c), the capacitive current densities plotted against scan rate(d) of the FeOOH-Ni(OH)₂ composites, Ni(OH)₂ sheets and FeOOH sheets and polarization curves of FeOOH-Ni(OH)₂ composites before and after 3 000 CV cycles(e), chronopotentiometric curve of FeOOH-Ni(OH)₂ composite at a constant current density of 50 mA·cm⁻²(f)

FeOOH 纳米片和 Ni(OH)₂ 纳米片。电化学阻抗谱如 图 5(c) 所示, 相比较于 FeOOH 纳米片、Ni(OH)₂ 纳米片, FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料具有更小的界面电荷传递电阻, 这意味着其具有更快的电子传输速率。这与最低 *tafel* 斜率和最优的反应动力学过程一致。为了进一步探究制备催化剂的显著催化性能差异, 通过在无法拉第电流的电位范围内进行不同扫速的 CV 测试, 得到了材料的双层电容曲线, 如图 5(d) 所示。其中, FeOOH 纳米片、Ni(OH)₂ 纳米片及 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的双层电容分别为 0.73 mF·cm⁻², 0.98 mF·cm⁻² 及 1.32 mF·cm⁻²。可以看出, FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料相比于 FeOOH 纳米片和 Ni(OH)₂ 纳米片具有更大的电催化活性面积, 这也是其电催化析氧性能提高的一个重要原因。除了对高活性的严格要求, 长期稳定性也是衡量催化剂优劣的重要参数。

相比于初始极化曲线, 在连续循环测试 3 000 圈后, FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的极化曲线 (图 5(e)) 几乎没有发生明显变化, 这意味着 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料在碱性条件下并没有被明显的腐蚀。此外, 利用计时电压法对 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料的稳定性进行了测试, 如图 5(f) 所示。可以看出, 其在高电流密度下 (50 mA·cm⁻²) 的过电势经过连续 24 h 的测试后几乎没有发生明显变化。这说明 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料在碱性介质中的优异稳定性。图 6(a) 为 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料归一化后的 OER 活性图谱。图 6(b) 是 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料在 3 000 次 CV 循环测试后的 SEM 图像。可以看到催化剂形貌基本保持不变, 这也进一步说明合成的 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料具有优异的稳定性。

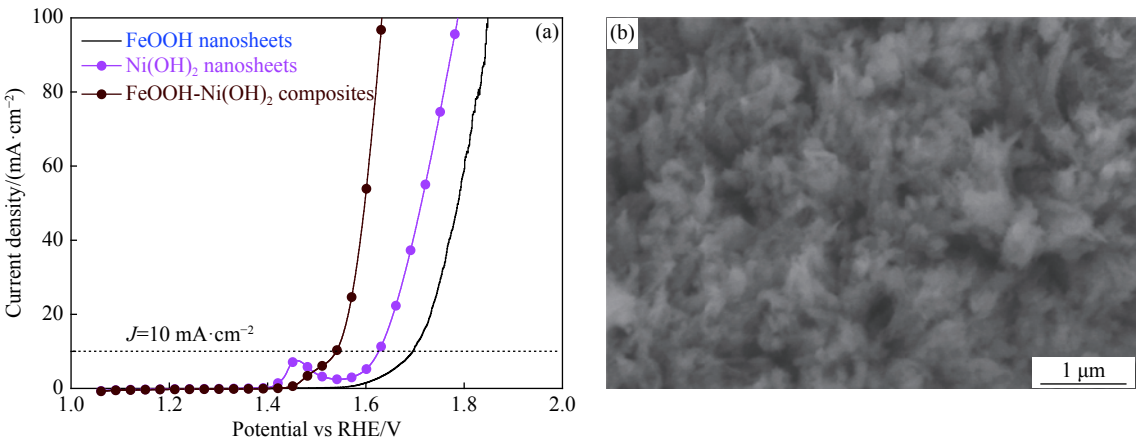


图 6 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料归一化后的电催化吸氧反应 (OER) 活性图谱及在 3 000 次 CV 循环测试后的 SEM 图像

Fig. 6 Oxygen evolution reaction(OER) polarization curves normalized by the electrochemical double-layer capacitance and SEM image of FeOOH-Ni(OH)₂ composites after 3 000 cycles CV test

3 结论

(1) 利用恒电流电沉积和溶剂热两步法, 制备得到了 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料电催化剂。

(2) 与 FeOOH 和 Ni(OH)₂ 相比, 该 FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料电催化剂在碱性条件下具有优异的电催化吸氧反应 (OER) 催化活性。在 1 mol/L KOH 电解质溶液中, 达到 10 mA·cm⁻² 的电流密度时所需要的过电位仅为 270 mV, *tafel* 斜率为 78 mV·dec⁻¹, 电化学阻抗谱进一步揭示了电解过程中良好的动力学特性。FeOOH-Ni(OH)₂ 复合材料在碱性介质中具有优异的稳定性, 其在高电流密度下 (50 mA·cm⁻²) 的过电势经过连续 24 h 的测

试之后几乎没有发生明显变化。

(3)FeOOH 与 Ni(OH)₂ 之间的强电子相互作用及协同作用有效提高了电导性, 促进了电荷转移, 进而增强了其电催化性能; 此外, 该核壳异质结构有效增强了电催化活性面积, 在提高其电催化析氧性能方面起到了至关重要的作用。

因此, 这为今后探索过渡金属氧化物核壳结构在电化学能量转换/存储和传感方面提供了重要的应用价值。

参考文献:

[1] GRAY H B. Powering the planet with solar fuel[J]. Nature

- [Chemistry](#), 2009, 1(1): 7.
- [2] SHI Y, ZHANG B. Correction: Recent advances in transition metal phosphide nanomaterials: Synthesis and applications in hydrogen evolution reaction[J]. [Chemical Society Reviews](#), 2016, 45(6): 1781.
 - [3] MORALES C G, STERN L, HU X. Nanostructured hydro-treating catalysts for electrochemical hydrogen evolution[J]. [Chemical Society Reviews](#), 2014, 43(18): 6555-6569.
 - [4] YAN J, YAO Z, JARONIEC M, et al. Design of electrocatalysts for oxygen and hydrogen involving energy conversion reactions[J]. [Chemical Society Reviews](#), 2015, 46(25): 2060-2086.
 - [5] LU W, LIU T, XIE L, et al. In situ derived CoB nanoarray: A high-efficiency and durable 3D bifunctional electrocatalyst for overall alkaline water splitting[J]. [Small](#), 2017, 13(32): 1700805.
 - [6] XIA C, LIANG H, ZHU J, et al. Active edge sites engineering in nickel cobalt selenide solid solutions for highly efficient hydrogen evolution[J]. [Advanced Energy Materials](#), 2017, 7(9): 1602089.
 - [7] XU K, CHENG H, LIU L, et al. Promoting active species generation by electrochemical activation in alkaline media for efficient electrocatalytic oxygen evolution in neutral media[J]. [Nano Letters](#), 2017, 17(1): 578-583.
 - [8] FENG Y F, XU C Y, HU E L et al. Construction of hierarchical FeP/Ni₂P hollow nanospindles for efficient oxygen evolution[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2018, 6: 14103-14111.
 - [9] YU L, XIA B Y, WANG X, et al. General formation of M-MoS₃ (M = Co, Ni) hollow structures with enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. [Advanced Materials](#), 2016, 28(1): 92-97.
 - [10] LI X, LI C, YOSHIDA A, et al. Facile fabrication of CuO microcube@Fe-Co₃O₄ nanosheet array as a high-performance electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2017, 5(41): 21740-21749.
 - [11] ESPOSITO D V, HUNT S T, STOTTLEMYER A L, et al. Low-cost hydrogen-evolution catalysts based on monolayer platinum on tungsten monocarbide substrates[J]. [Angewandte Chemie](#), 2010, 49(51): 9859-9862.
 - [12] LIANG H, GANDI A N, ANJUM D H, et al. Plasma-assisted synthesis of NiCoP for efficient overall water splitting[J]. [Nano Letters](#), 2016, 16(12): 7718-7725.
 - [13] CHEN P, ZHOU T, ZHANG M, et al. 3D Nitrogen-anion-decorated nickel sulfides for highly efficient overall water splitting[J]. [Advanced Materials](#), 2017, 29(30): 1701584.
 - [14] HAN L, DONG S, WANG E. Transition-metal (Co, Ni, and Fe)-based electrocatalysts for the water oxidation reaction[J]. [Advanced Materials](#), 2016, 28(42): 9266-9291.
 - [15] LI X M, HAO X G. Nanostructured catalysts for electrochemical water splitting: Current state and prospects[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2016, 4: 11973-12000.
 - [16] LUO W, JIANG C, LI Y, et al. Highly crystallized α -FeOOH for a stable and efficient oxygen evolution reaction[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2016(5): 2021-2028.
 - [17] CHI J, YU H M. QIN B W, et al. Vertically aligned FeOOH/NiFe layered double hydroxides electrode for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. [Acs Applied Materials & Interfaces](#), 2017(9): 464-471.
 - [18] FENG J, YE S, XU H, et al. Design and synthesis of FeOOH/CeO₂ heterolayered nanotube electrocatalysts for the oxygen evolution reaction[J]. [Advanced Materials](#), 2016, 28(23): 4698-4703.
 - [19] WANG H, CASALONGUE H S, LIANG Y, et al. Ni(OH)₂ nanoplates grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials[J]. [Journal of the American Chemical Society](#), 2010, 132(21): 7472-7477.
 - [20] JI J Y, ZHANG L L, JI H X, et al. Nanoporous Ni(OH)₂ thin film on 3D ultrathin-graphite foam for asymmetric supercapacitor[J]. [ACS Nano](#), 2013, 7(7): 6237-6243.