

基于Mo、Mn双原子共掺杂修饰NiFe₂O₄材料用于析氧性能研究

顾颖, 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28日; 录用日期: 2024年5月24日; 发布日期: 2024年5月31日

摘要

近年来, 电催化分解水被认为是一种前景较好的产生清洁能源的方法, 受到广泛关注。本文采用一步水热法制备了Mo,Mn-NiFe₂O₄/NF催化剂, 泡沫镍作为集流体一方面减少了Mo,Mn-NiFe₂O₄的团聚, 有利于提高电荷转移速率和稳定性。更重要的是, Mn掺杂诱导电子调制使Ni 3d和O 2p轨道之间的杂化有利于*OOH的形成, 同时也会产生更多的氧空位以降低析氧中水分子的吸附能, 促进1 M KOH溶液中的析氧反应, 而Mo原子的加入可以使得原材料具有丰富的非均相界面, 与原始的Mn-NiFe₂O₄材料相比, 表现出更好的电解水活性。在1 M KOH电解质中, 所制备的Mo,Mn-NiFe₂O₄/NF催化剂仅需要133、187和209 mV的低过电位即可获得10、50和100 mA cm⁻²电流密度下的水分解。本工作提供一种简单钼、锰共掺杂的策略, 以同时设计氧空位和电子结构以协同触发析氧反应。

关键词

析氧反应, 锰掺杂, 氧空位, 低过电位

NiFe₂O₄ Materials Based on Mo and Mn Diatomic Co-Doping Were Used to Study Oxygen Evolution Performance

Ying Gu, Minmin Wang*

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

Received: Apr. 18th, 2024; accepted: May 24th, 2024; published: May 31st, 2024

*通讯作者。

Abstract

In recent years, electrocatalytic water decomposition has been regarded as a promising method to generate clean energy and has attracted wide attention. In this paper, Mo,Mn-NiFe₂O₄/NF catalyst was prepared by a one-step hydrothermal method. Nickel foam as a fluid collector on the one hand reduced the agglomeration of Mo,Mn-NiFe₂O₄, which was conducive to improving the charge transfer rate and stability. More importantly, the hybridization between Ni 3d and O 2p orbitals induced by Mn doping is conducive to the formation of *OOH, and at the same time, more oxygen vacancies are generated to reduce the adsorption energy of water molecules in oxygen evolution, promoting the oxygen evolution reaction in 1 M KOH solution, and the addition of Mo atoms can make the raw material have a rich heterogeneous interface. Compared with the original Mn-NiFe₂O₄ material, it showed better electrolytic activity. The Mo,Mn-NiFe₂O₄/NF catalysts prepared in 1 M KOH electrolyte require only 133, 187 and 209 mV low overpotential to obtain water decomposition at 10, 50 and 100 mA cm⁻² current densities. This work provides a simple molybdenum and manganese co-doping strategy to simultaneously design oxygen vacancies and electronic structures to cooperatively trigger oxygen evolution reactions.

Keywords

Oxygen Evolution Reaction, Manganese Doping, Oxygen Vacancy, Low Overpotential

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

氢气(H₂)作为一种有高密度和小分子质量的气体,且它的燃烧产物只有无污染的水,被认为是未来能量储存和供给的一种理想的能量载体[1],而电解水制氢是目前氢气来源的主要方式[2]。目前由于贵金属基催化剂高昂的成本,越来越多的低成本过渡金属(铁、镍、钴、钼、锰等)氧化物、硫化物和层状双氢氧化物因其高电催化活性和在碱性溶液中的稳定性而被广泛用于 OER [3] [4] [5] [6] [7]。其中,镍铁氧体(NiFe₂O₄)因其储量丰富、环境友好等优点,作为水分解负极材料而受到广泛关注。

众所周知,催化剂的催化活性很大程度上受到活性部位密度的影响。实现活性部位的暴露是让电反应性能提高的有效方法[8]。在过去的十年里,大多数的催化剂的准备工作是基于纳米粒子开展的,这些纳米粒子展示出了高比表面积,但也有一些缺点,以 NiFe₂O₄ 为例,由于活性中心数量有限,电导率一般以及粉末 NiFe₂O₄ 在 OER 过程中聚集,结构稳定性一般,利用率一般,与目前最先进的催化剂仍有一定差距[9] [10]。一般认为,设计超薄二维纳米片结构可以提高活性中心的数量和催化活性[11] [12]。同时,通过金属原子掺杂(如 Mn、Co、Ca 等)调节电子结构,优化去质子化步骤,促进-OH 的吸附,增强电荷转移,可以显著提高催化性能[13] [14] [15] [16]。根据之前的报告,氧空位在 OER 中也起着不可忽视的作用,它可以优化水分子的吸附能量以减少过电位,调节带隙状态以增强电荷转移,并暴露更多的电催化活性位点[17] [18] [19]。

在本文中,我们采用了一步水热法制备了在泡沫镍(NF)上成功地生长了二维 Mo、Mn 共掺杂 NiFe₂O₄ 纳米片,使泡沫镍与纳米片紧密接触,减少团聚,提高电荷转移速率和结构稳定性。更重要的是,锰掺杂诱导电子调制使 Ni 3d 和 O 2p 轨道之间的杂化有利于*OOH 的形成,同时也会产生更多的氧空位以降

低 OER 中水分子的吸附能。因此, 锰掺杂 NiFe_2O_4 的电子调制和富氧空位协同触发析氧反应, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时实现 133 mV 的低过电位和 $44.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 的小塔费尔斜率, 同时具有较高的稳定性。同时, 由于 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 骨架具有良好的导电性和高表面积, 可以让钼掺杂均匀, 使 Ni 中心带正电荷(δ^+)的电子构型得到优化, 把钼掺杂到 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 里, 可以极大地增强催化剂性能。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

氢氧化钾(分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司), 氯化亚铁四水合物(分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司), 无水乙醇(分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司), 氟化铵(分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司), 尿素(分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司)。

2.2. $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 的合成

本文主要采用一步水热法得到 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$, 具体如下所示, 将泡沫镍(NF)切成 $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, 在 3 mol/L HCl 溶液中超声处理 30 分钟去除表面氧化层, 然后用丙酮、乙醇和异丙醇洗涤各 10 分钟, 最后将处理过的 NF 放入 60°C 烘箱中干燥 12 小时, 得到预处理的 NF。随后将 $0.198 \text{ g FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 完全溶解在 20 mL 去离子水和 4 mL 无水乙醇溶液中, 然后向上述溶液中加入 0.056 g 氟化铵和 0.27 g 尿素。超声 15 min 后, 将溶液转移到含有预处理 NF 的 50 mL 聚四氟乙烯高压反应器中, 在 120°C 下保存 8 h。反应器自然冷却至室温后, 除去泡沫镍, 用水冲洗除去附着在表面的粉末, 在 60°C 真空烘箱中干燥 12 h, 得到 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 。 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 的合成与 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 的合成相似, 添加 $0.251 \text{ g Mn(NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 即可。最后将干燥后的 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 浸入含 0.1 M MoCl_5 的乙醇溶液中一段时间, 室温干燥。

2.3. 结构与形貌表征

用 X 射线粉末衍射(PXRD, BRUKER AXS D8 Advance, Cu $K\alpha$)在 2θ 范围内($5^\circ\sim 90^\circ$)进行扫描, 扫描速度为 $5 \text{ deg}/\text{min}$ 。在场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS Gemini SEM 300)和透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100)上观察形貌。在 Thermo Scientific K-alpha+ 的 X 射线光电子能谱仪(XPS)上测定了 X 射线源(Mg $K\alpha$)在 $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ 处的 X 射线能谱(XPS)。

2.4. 电化学表征

所有电化学测试都采用传统的三电极系统。在室温下, 运用电化学工作站(CHI 660E)在 1 M KOH 电解液里进行测试。将 Ag/AgCl (饱和 KCl)作为参比电极, 碳棒为对电极, 制备的 $1*1 \text{ cm}$ NF 基电极为工作电极。用线性扫描伏安法记录极化曲线, 将扫描速率设定为 5.0 mV s^{-1} 。对于 OER 来说, 为了消除 Ni 离子氧化产生的电容电流对催化性能的影响, 利用扫描速率为 5 mV s^{-1} 的反向扫描 LSV 曲线来进行活性测试。所有初始数据都用红外补偿校正, 并将电位转移到可逆氢电极(RHE)。在相同的三电极和 1 M KOH 电解液上进行电化学阻抗谱(EIS), 频率范围为 $0.01\sim 10^5 \text{ Hz}$, 振幅为 10 mV 。利用 CV 计算不同扫描速率($20\sim 60 \text{ mV s}^{-1}$)下的电化学表面积(ECSA)。通过 100 mV s^{-1} 的加速循环极化曲线、多电位步进测试、恒电位下的电流密度 - 时间曲线和恒电流密度下的电位 - 时间曲线这些电化学测试, 考察了其稳定性。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的物理表征

采用一步水热法, 在泡沫镍(NF)上成功地生长了二维 Mo、Mn 掺杂 NiFe_2O_4 纳米片。首先, NF 经直

接处理后转化为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 纳米片形貌。这种形态不仅增加了催化剂的比表面积, 还进一步提高了 NF 的亲水性, 更有利于后续浸渍中 Mo、Mn 的掺杂。

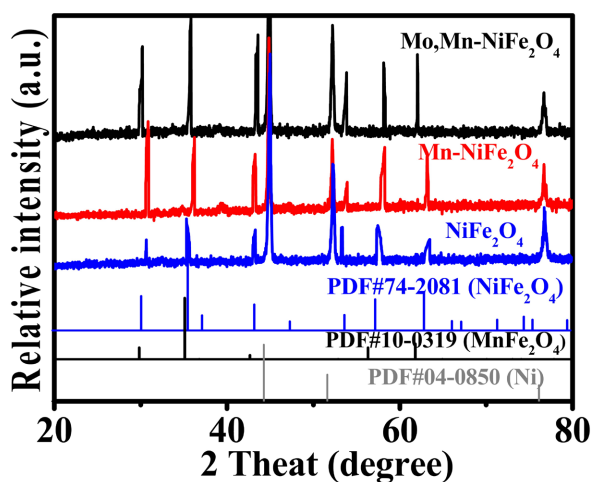
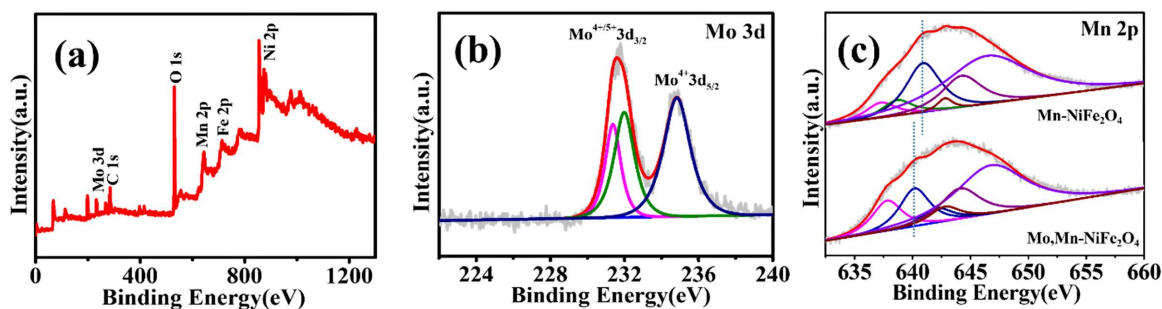


Figure 1. XRD pattern of NiFe_2O_4 , $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$

图 1. NiFe_2O_4 , $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 的 XRD 图

制备的催化剂对应的粉末 x 射线衍射(XRD)图谱如图 1 所示, 所有衍射峰分别为 NiFe_2O_4 , $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$, $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 。结果表明, $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 样品没有出现 Mo 相关晶相的衍射峰, 所以可能是由于单纯的 Mo 掺杂。

用 XPS 进一步分析了所制备的 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 的表面化学态和电子态。从图 2(a)的 XPS 测量谱图可以看出, Mo、Mn、Ni、Fe 和 O 共存于所制备的 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 中。图 2(b)~(f)显示了 Mo 3d、Mn 2p、Ni 2p、Fe 2p、O 2p 核层的高分辨率光谱。Mo 3d 光谱中存在三个拟合峰, 位于 231.34 eV 和 232 eV 的峰可以属于 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ 的典型特征峰。位于 234.83 eV 的峰为 $\text{Mo } 3d_{5/2}$ 的典型特征峰, 这表明 Mo (IV)具有三棱晶系配位。Mn 2p 光谱中存在 637.5、640.3、642.5、647.3、644.1 和 651.2 eV 处的六个峰, 其中 640.3/647.3 eV 处的峰对应于 Mn^{2+} , 而 637.5、644.1、642.5、651.2 eV 处的峰对应于卫星峰。Mo 掺杂后, Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 的结合能呈现出不同程度的负移。图 2(d)显示了 Ni 2p 的高分辨率光谱, 其中 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 上的 $\text{Ni}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^{2+}2p_{1/2}$ 相对应的 854.9/872.9 eV 处的峰与 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 上的峰相比正移, 相反, 在 Fe 2p 区(图 2(e)), Fe $2P_{3/2}$ 和 Fe $2P_{1/2}$ 在 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 上的 708.9/721.5 eV 处的峰相对于 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 上的 709.5/722.1 eV 负移。图 2(f)显示了 Mn- NiFe_2O_4 在 530.7 (金属-氧键, VO-M), 531.5 (氧空位, VOV)和 532.3 (表面吸附的 H_2O , Va 的羟基物种) eV 处的三个 O1s 峰, 它们在 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 上红移到低结合能(分别为 530.0, 531.2 和 532.2 eV)。结合能的变化反映了钼、锰掺杂改变了镍、铁、氧原子周围的配位环境。



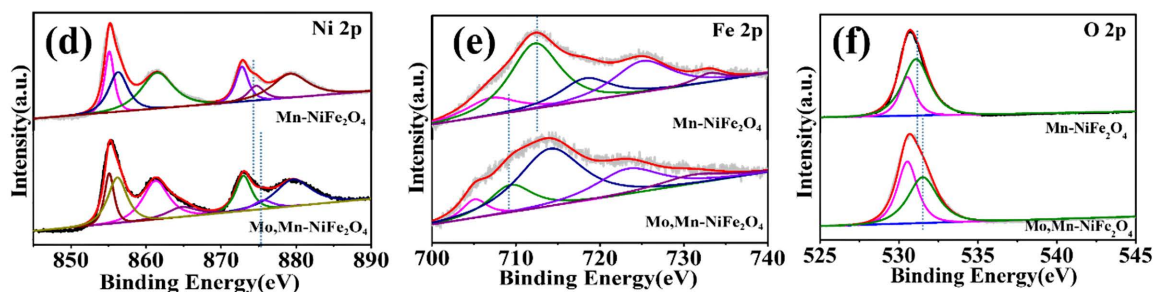


Figure 2. (a) XPS scanning image of Mo, Mn-NiFe₂O₄; (b)~(f) XPS high-resolution spectra of Mo 3d, Mn 2p, Ni 2p, Fe 2p and O 2p in Mo, Mn-NiFe₂O₄

图 2. (a) Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的 XPS 扫描图像; (b)~(f) Mo,Mn-NiFe₂O₄ 中 Mo 3d、Mn 2p、Ni 2p、Fe 2p 和 O 2p 的 XPS 高分辨率光谱

3.2. Mo,Mn-NiFe₂O₄ 催化剂的形貌表征

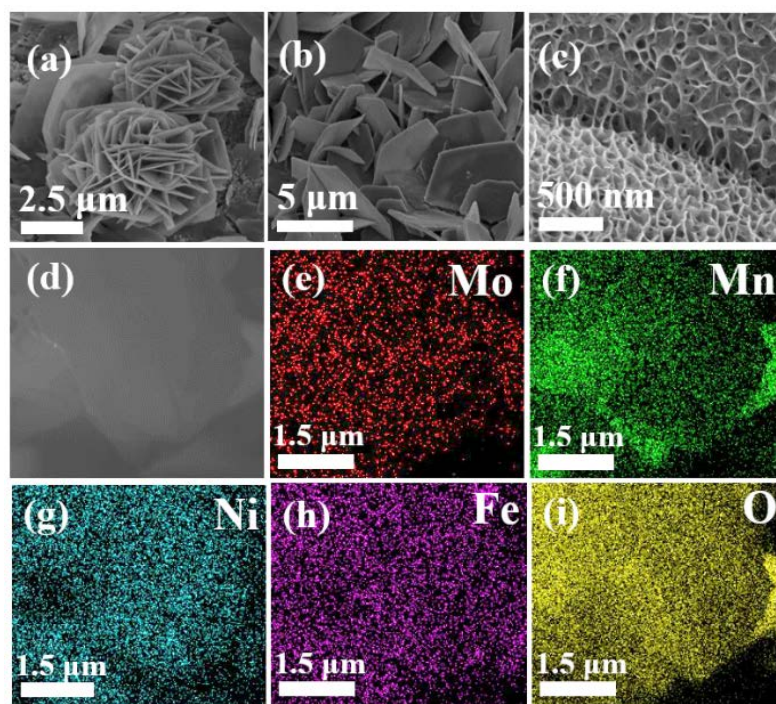


Figure 3. SEM images of (a)~(c) Mo,Mn-NiFe₂O₄; (d)~(i) Elemental energy spectrum analysis images of Mo,Mn-NiFe₂O₄

图 3. (a)~(c) Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的 SEM 图像; (d)~(i) Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的元素能谱分析图像

采用一步水热法, 在泡沫镍(NF)上成功地生长了二维 Mo、Mn 掺杂 NiFe₂O₄ 纳米片。如图 3(d)~(i), 为了确定 Mo、Mn、Ni、Fe 和 O 元素在制备样品中的分布, 使用 TEM 进行元素分析, 以确认 Mo、Mn、Ni、Fe 和 O 元素在 Mo,Mn-NiFe₂O₄ 空心纳米线中的均匀分布。

3.3. Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的 OER 催化性能测试

首先, 我们在 1.0 M KOH 电解液中采用典型的三电极体系, 在扫描速率为 5 mV s⁻¹ 的条件下测试了 Mo,Mn-NiFe₂O₄ 催化剂的 OER 催化活性。为了消除由镍离子氧化产生的电容电流对催化性能的影响, 利用带有反向扫描的 LSV 曲线来评价其活性。图 4(a)显示了 Mo,Mn-NiFe₂O₄ OER 催化剂的 LSV 曲线, 并

采用几何表面积(GSA) ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)对这些电极的电流密度归一化。在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下, Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的过点位仅为 209 mV, 远小于过点位为 267 mV, 353 mV, 510 mV 的 Mn-NiFe₂O₄, NiFe₂O₄ 和 NF。

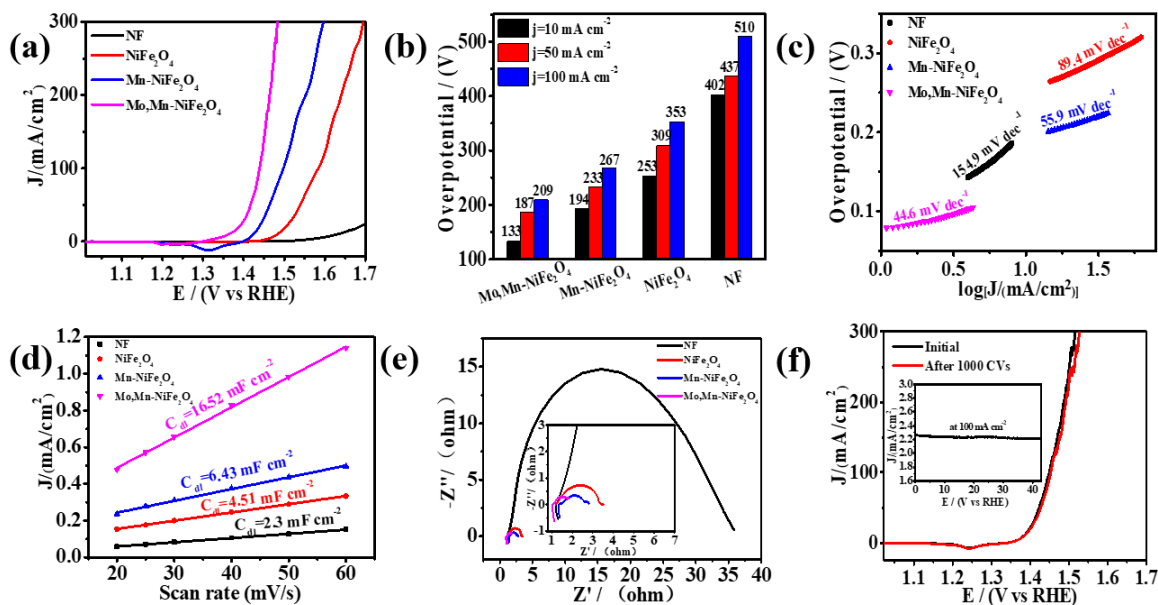


Figure 4. (a) LSV curve of Mo,Mn-NiFe₂O₄ catalyst; (b) Overpotential of sample at 10, 50, and 100 mA cm⁻² current densities; (c) Corresponding Tafel diagram; (d) The C_{dl} was obtained by plotting the changes in current density; (e) Nyquist diagram of various catalysts at 280 mV overpotential; (f) LSV curves and long-term durability tests of Mo,Mn-NiFe₂O₄ before and after 1000 CV cycle of various catalysts under mV overpotential

图 4. (a) Mo,Mn-NiFe₂O₄ 催化剂的 LSV 曲线; (b) 样品在 10、50 和 100 mA cm⁻² 电流密度下的过电位图; (c) 相对应的 Tafel 图; (d) 通过绘制电流密度变化图得到 C_{dl} ; (e) 280 mV 过电位下各种催化剂的奈奎斯特图; (f) 1000 CV 循环前后 Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的 LSV 曲线及长期耐久性试验

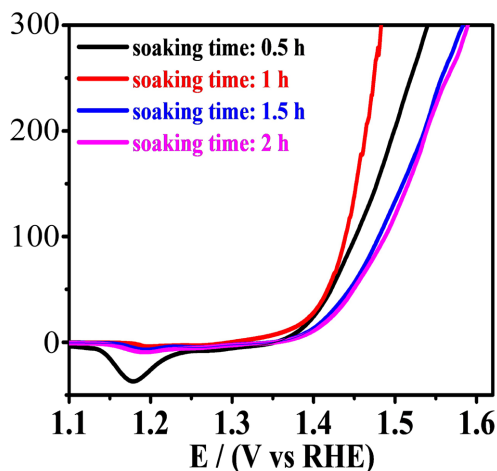


Figure 5. OER electrochemical properties of Mo,Mn-NiFe₂O₄ at 0.5 h, 1 h, 1.5 h and 2 h respectively

图 5. Mo,Mn-NiFe₂O₄ 分别在 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h 下的 OER 电化学性能

在不同 Mo 掺杂时间下, Mo,Mn-NiFe₂O₄ 1 h 表现出最佳的 OER 电化学性能(图 5), 说明 1 h 是 Mo 掺杂对 Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的最佳时间。需要进一步关注的是, Mo,Mn-NiFe₂O₄ 的过电位仅为 133 mV 就能

产生 10 mA cm^{-2} 的电流密度, 远低于过电位分别为 402、253 和 194 mV 的 NF、 NiFe_2O_4 和 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 。这些催化剂在 10、50 和 100 mA cm^{-2} 电流密度下的过电位如图 4(b)所示, 说明预处理和适当的 Mo 掺杂确实显著提高了 OER 活性。这是由于 Mo 元素的引入, 在众多非均相界面之间产生了强烈的耦合效应, 有利于暴露出更多的活性中心[20]。如图 4(c), 在低超电势范围下, 塔菲尔斜率很小, 只有 44.6 mV dec^{-1} 。

为了阐明这种高催化活性的来源, 我们对 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 电极进行了电化学阻抗(EIS)和电化学活性面积研究。用简单的循环伏安法(CV)测试了催化剂的双电层电容 Cdl。如图 4(d), 相对于 NF (2.3 mF cm^{-2})、 NiFe_2O_4 (4.51 mF cm^{-2}), $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ (6.43 mF cm^{-2})和 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ (16.52 mF cm^{-2}), $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 展示出最大的双电层电容(16.52 mF cm^{-2}), 这表明它具有相对较大的电化学表面积。

为了进一步探测电催化剂的本征活性, 在过电位为 280 mV 下进行了交流阻抗(EIS)测量。电荷转移电阻(Rct)与电解液和电催化剂界面的电催化动力学有关。一般来说, Rct 值越小, 电子转移越快。如图 4(e), Nyquist 图表明, $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ (0.5Ω)的电荷转移电阻(Rct)远小于 NF (18Ω)、 NiFe_2O_4 (1.75Ω)和 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ (1.25Ω), 表明该复合材料具有更高的电导率。

把钼掺杂到 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 里, 可以极大地增强催化剂性能。原因有: $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 骨架具有良好的导电性和高表面积, 这可以让钼掺杂均匀, 使 Ni 中心带正电荷(δ^+)的电子构型得到优化, 从而有利于内在催化剂的电化学活性。此外, 促进电化学反应的关键优势还有多组分界面处的强电子相互作用。

此外, 电化学耐久性也是评估电催化剂性能的一个重要指标。如图 4(f)所示, 通过 1000 次循环试验, 该 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 的 LSV 曲线与初始的 LSV 曲线几乎相同, 说明其耐久性非常好, 这证实了 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 催化剂在碱性电解质中对 OER 具有较强的耐久性。

4. 结论

本文采用一步水热法, 在泡沫镍(NF)上成功地生长了二维 Mo、Mn 掺杂 NiFe_2O_4 纳米片。 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 表现出优异的 OER 性能, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时具有 133 mV, 187 mV, 209 mV 的较低过电位。同时它的塔菲尔斜率较低, 为 $44.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 与前驱体材料 NiFe_2O_4 ($89.4 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)和 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ ($55.9 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)相比, 具有较好的析氧反应动力学。 $\text{Mo,Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 优异的 OER 性能可归因于以下原因: (1) 垂直生长的纳米片与泡沫镍紧密结合, 提供了足够的活性中心位点并增强了导电性; (2) 钼掺杂通过 Ni 3d 和 O 2p 的杂交促进 Ni^{2+} 转化为 Ni^{3+} , 从而促进 NiOOH 的形成; (3) 钼掺杂可以增加氧缺陷位点, 降低水的吸附能, 增强电导率。钼掺杂 NiFe_2O_4 上的电子调制和富氧空位协同触发析氧反应, 实现优异的性能; (4) $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 骨架具有良好的导电性和高表面积, 可以让钼掺杂均匀, 使 Ni 中心带正电荷(δ^+)的电子构型得到优化, 把钼掺杂到 $\text{Mn-NiFe}_2\text{O}_4$ 里, 可以极大地增强催化剂性能。

基金项目

江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX24_3549)。

参考文献

- [1] Zheng, X., Peng, L., Li, L., *et al.* (2018) Role of Non-Metallic Atoms in Enhancing the Catalytic Activity of Nickel-Based Compounds for Hydrogen Evolution Reaction. *Chemical Science*, **9**, 1822-1830. <https://doi.org/10.1039/C7SC04851C>
- [2] Bruix, A., Lykhach, Y., Matolinova, I., *et al.* (2014) Maximum Noble-Metal Efficiency in Catalytic Materials: Atomically Dispersed Surface Platinum. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 10525-10530. <https://doi.org/10.1002/anie.201402342>
- [3] Yu, X.F., Chen, G.Y., Wang, Y.Z., *et al.* (2020) Hierarchical Coupling Effect in Hollow $\text{Ni/NiFe}_2\text{O}_4$ -CNTs Microsphere via Spray-Drying for Enhanced Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Nano Research*, **13**, 437-446. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2626-y>

- [4] Yan, M.L., Zhao, Z.Y., Cui, P.X., *et al.* (2021) Construction of Hierarchical FeNi₃@(Fe, Ni)S⁻² Core-Shell Heterojunctions for Advanced Oxygen Evolution. *Nano Research*, **14**, 4220-4226. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3531-8>
- [5] Zhang, M., Zhang, J.T., Ran, S.Y., *et al.* (2021) A Robust Bifunctional Catalyst for Rechargeable Zn-Air Batteries: Ultrathin NiFe-LDH Nanowalls Vertically Anchored on Soybean-Derived Fe-N-C Matrix. *Nano Research*, **14**, 1175-1186. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3168-z>
- [6] Gong, F.L., Ye, S., Liu, M.M., *et al.* (2020) Boosting Electrochemical Oxygen Evolution over Yolk-Shell Structured O-MoS₂ Nan-Oreactors with Sulfur Vacancy and Decorated Pt Nanoparticles. *Nano Energy*, **78**, Article ID: 105284. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105284>
- [7] Wang, Y.Y., Li, Z.G., Zhang, P., *et al.* (2021) Flexible Carbon Nanofiber Film with Diatomic Fe-Co Sites for Efficient Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Wearable Zinc-Air Batteries. *Nano Energy*, **87**, Article ID: 106147. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106147>
- [8] Ahn, S.H. and Manthiram, A. (2017) Direct Growth of Ternary Ni-Fe-P Porous Nanorods onto Nickel Foam as a Highly Active, Robust Bi-Functional Electrocatalyst for Overall Water Splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 2496-2503. <https://doi.org/10.1039/C6TA10509B>
- [9] Yang, H.D., Liu, Y., Luo, S., *et al.* (2017) Lateral-Size-Mediated Efficient Oxygen Evolution Reaction: Insights into the Atomically Thin Quantum Dot Structure of NiFe₂O₄. *ACS Catalysis*, **7**, 5557-5567. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00007>
- [10] Chen, Q., Wang, R., Lu, F.Q., Kuang, X.J., Tong, Y.X. and Lu, X.H. (2019) Boosting the Oxygen Evolution Reaction Activity of NiFe₂O₄ Nanosheets by Phosphate Ion Functionalization. *ACS Omega*, **4**, 3493-3499. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03081>
- [11] Sun, Y.F., Gao, S. and Xie, Y. (2014) Atomically-Thick Two-Dimensional Crystals: Electronic Structure Regulation and Energy Device Construction. *Chemical Society Reviews*, **43**, 530-546. <https://doi.org/10.1039/C3CS60231A>
- [12] Yin, H.J. and Tang, Z.Y. (2016) Ultrathin Two-Dimensional Layered Metal Hydroxides: An Emerging Platform for Advanced Catalysis, Energy Conversion and Storage. *Chemical Society Reviews*, **45**, 4873-4891. <https://doi.org/10.1039/C6CS00343E>
- [13] Tang, T., Jiang, W.J., Niu, S., Liu, N., Luo, H., Chen, Y.Y., Jin, S.F., Gao, F., Wan, L.J. and Hu, J.S. (2017) Electronic and Morphological Dual Modulation of Cobalt Carbonate Hydroxides by Mn Doping toward Highly Efficient and Stable Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water Splitting. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 8320-8328. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03507>
- [14] Zhou, D.J., Cai, Z., Jia, Y., Xiong, X.Y., Xie, Q.X., Wang, S.Y., Zhang, Y., Liu, W., Duan, H.H. and Sun, X.M. (2018) Activating Basal Plane in NiFe Layered Double Hydroxide by Mn²⁺ Doping for Efficient and Durable Oxygen Evolution Reaction. *Nanoscale Horizons*, **3**, 532-537. <https://doi.org/10.1039/C8NH00121A>
- [15] Han, B.H., Stoerzinger, K., Tileli, V., Gamalski, A., Stach, E. and Shao-Horn, Y. (2017) Nanoscale Structural Oscillations in Perovskite Oxides Induced by Oxygen Evolution. *Nature Materials*, **16**, 121-126. <https://doi.org/10.1038/nmat4764>
- [16] Su, P.P., Ma, S.S., Huang, W.J., Boyjoo, Y., Bai, S.Y. and Liu, J. (2019) Ca²⁺ Doped Ultrathin Cobalt Hydroxyl Oxides Derived from Coordination Polymers as Efficient Electrocatalysts for the Oxidation of Water. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 19415-19422. <https://doi.org/10.1039/C9TA05882F>
- [17] Bao, J., Zhang, X.D., Fan, B., Zhang, J.J., Zhou, M., Yang, W.L., Hu, X., Wang, H., Pan, B.C. and Xie, Y. (2015) Ultrathin Spinel-Structured Nanosheets Rich in Oxygen Deficiencies for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 7399-7404. <https://doi.org/10.1002/anie.201502226>
- [18] Liu, F., Jin, W.Y., Li, Y., Zheng, L.K., Hu, Y.C., Xu, X.W., Xue, Y.M., Tang, C.C., Liu, H. and Zhang, J. (2020) Defect-Rich (Co, Fe)₃O₄ Hierarchical Nanosheet Arrays for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *Applied Surface Science*, **529**, Article ID: 147125. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147125>
- [19] Gan, Y.H., Dai, X.P., Cui, M.L., Zhao, H.H., Nie, F., Ren, Z.T., Yin, X.L., Yang, Z.H., Wu, B.Q., Cao, Y.H., *et al.* (2021) Synergistic Enhancement of the Oxygen Evolution Reaction by MoS_x and Sulphate on Amorphous Polymetallic Oxide Nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 9858-9863. <https://doi.org/10.1039/D1TA00457C>
- [20] Wang, J., Zhang, M., Yang, G., *et al.* (2021) Heterogeneous Bimetallic Mo-NiP_x/NiS_y as a Highly Efficient Electrocatalyst for Robust Overall Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **31**, Article ID: 2101532. <https://doi.org/10.1002/adfm.202101532>