

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.01.016

马雪莹, 李明. Ce 掺杂 Ni_2P 纳米片的电子调控促进高效析氧 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(1): 188-195.

Ce 掺杂 Ni_2P 纳米片的电子调控促进高效析氧

马雪莹, 李明

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 设计高效非贵金属析氧反应(OER)电催化剂对电化学能量转换具有非常重要的意义. 本文通过水热法和煅烧法, 成功制备了铈(Ce)掺杂磷化镍(Ni_2P)纳米片催化剂 Ce- Ni_2P . 微量 Ce 掺杂使催化剂表面产生丰富的磷空位, 并显著调控了催化剂表面的电子结构, 优化了催化活性位的化学价态. 得益于 Ce 掺杂对催化剂表面的电子结构调控, Ce- Ni_2P 催化剂在碱性电解液中表现出优异的 OER 性能和长期的稳定性. 在 50 和 100 mA/cm^2 电流密度下, Ce- Ni_2P 的 OER 过电位分别为 241 和 281 mV, 显著优于 Ni_2P 和商用 RuO_2 的过电位.

关键词: Ce 掺杂; Ce- Ni_2P ; 电子调控; 电催化; 析氧反应

中图分类号: TQ035; O646

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2024)01-0188-08

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Electronic Modulation of Ce-doped Ni_2P Nanosheets to Boost Efficient Oxygen Evolution

MA Xueying, LI Ming

College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The design and fabrication of efficient non-noble metal electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) are of great significance for electrochemical energy conversion. Herein, the Ce-doped nickel phosphide nanosheet catalyst, Ce- Ni_2P , was successfully constructed via hydrothermal method and calcination method. The trace Ce-doping induced abundant phosphorus vacancies on the catalyst surface, which significantly adjusted the electronic structure of the catalyst surface and optimized the chemical valences of catalytic active sites. Benefiting from the electronic regulation of the catalyst surface induced by the Ce-doping, the Ce- Ni_2P catalyst exhibited the excellent OER performance and the long-term durability in alkaline electrolyte. At current densities of 50 and 100 mA/cm^2 , the OER overpotentials of Ce- Ni_2P were 241 and 281 mV, respectively, which were significantly superior to those of Ni_2P and commercial RuO_2 .

Key words: Ce-doping; Ce- Ni_2P ; electronic modulation; electrocatalysis; OER

收稿日期: 2022-11-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(91741105, 21173169); 重庆市自然科学基金项目(cstc2018jcyjAX0625); 重庆市高等学校创新团队建设(CXTDX201601011).

作者简介: 马雪莹, 硕士研究生, 主要从事电化学电解水研究.

通信作者: 李明, 教授.

当今社会面临环境恶化和能源短缺问题, 可持续的能源转换已引起人们密切关注, 设计简单经济、绿色环保的能源转换技术迫在眉睫^[1-3]. 电化学分解水是一种快速、绿色、高效的制氢技术, 可以替代传统的化石燃料^[4-6]. 水分解反应的两个半反应分别是析氢反应(HER)和析氧反应(OER), 其中 OER 涉及多电子转移过程而致反应动力学迟缓, 严重限制了制氢的效率^[7]. 贵金属催化剂, 如 IrO₂ 和 RuO₂, 在催化 OER 方面表现出优异的性能, 但是贵金属的稀缺性和高成本限制了它的实际应用^[8]. 因此, 开发高效、易获得、低成本的催化剂迫在眉睫.

过渡金属化合物, 如过渡金属氧化物^[9]、硫化物^[10]、磷化物^[11-12]等, 是高效、易获得、低成本的水分解催化剂. 其中, 过渡金属磷化物因其良好的导电性、高耐腐蚀性和优良的水分解电催化活性, 具有潜在的应用前景. 在众多过渡金属磷化物中, 镍基磷化物因具有活性位点丰富、成分可控、结构多样的特点受到广泛的关注. 但是, 原始 Ni₂P 的本征活性低, 催化活性中心的密度小, 限制了它在实际应用中的催化效率^[13]. 阴离子或阳离子掺杂^[14-15]、多孔纳米结构设计^[16-17]、构造复合材料或异质结^[18-19]、电化学活化^[20-22]等是改善其催化活性的有效方法. 在这些方法中, 阳离子掺杂通过增加催化位点、提高电子导电性和调节价态来提高催化活性已被广泛应用^[23]. Zhao 等^[24]报道了金属 V 掺杂 Ni₂P 催化剂的原位结构重建, 在 OER 方面表现出优异的性能, 在 10 mA/cm² 的电流密度下具有 221 mV 的过电位, 且在碱性电解质中具有良好稳定性. Sun 等^[25]报道的杂化双零价非金属(N 和 B)掺杂的 Ni₂P, 可以在全 pH 中进行 HER, 具有高活性和稳定性. 金属 Ce 具有比 Ni 更低的电负性, 其掺杂可以显著调节 Ni₂P 的电子结构, 从而更有利改善催化剂的性能. 此外, 金属 Ce 具有独特的 4f 电子结构, 而且三价 Ce 和四价 Ce 还会相互灵活转化^[26-27], 有利于提升性能^[28-29].

在本工作中, 成功制备了 Ce 掺杂 Ni₂P 纳米片催化剂 Ce-Ni₂P, 且在 1.0 M KOH 中该催化剂表现出优异的 OER 性能. 在 50 和 100 mA/cm² 电流密度下, Ce-Ni₂P 的 OER 过电位分别为 241 和 281 mV, 显著优于 Ni₂P 和商用 RuO₂ 的过电位. 此外, 该催化剂展现出长期的 OER 稳定性.

1 实验

1.1 Ce-Ni₂P/NF 的合成

将 2 cm×3 cm 的泡沫镍超声去除表面杂质. 1.2 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 0.096 mmol Ce(NO₃)₃·9H₂O 溶于 20 mL 去离子水中, 搅拌得到均匀溶液. 预处理过的泡沫镍放置在这个均匀溶液里, 并转移到 1 个 50 mL 的特氟龙内衬不锈钢高压釜中, 在 120 °C 加热 6 h. 反应产物冷却到室温, 用蒸馏水和乙醇冲洗黑色泡沫镍几次, 真空干燥 6 h. 得到的前驱体在管式炉里以 2 °C/min 的升温速率升至 350 °C, 并保持 2 h, 得到催化剂 Ce-Ni₂P/NF.

1.2 材料表征

用 D2 PHASER X 射线衍射仪测量了制备样品的 XRD 数据. 在 XL30 型 ESEM FEG 扫描电子显微镜上进行了扫描电镜测试. 利用 JEOL JEM 2100 F 光谱仪采集了 TEM 和 HRTEM 图像. XPS 在 Thermo Scientific K-Alpha+ 上测量. 在室温下利用 Bruker EMXnano 光谱仪进行电子顺磁共振 EPR 测量.

1.3 电化学测量

在 CHI 660E 电化学工作站上进行电化学测试. 在碱性条件下, 分别以负载催化剂的 NF(1 cm×1cm)、石墨棒和氧化汞(Hg/HgO)电极作为工作电极、计数电极和参比电极. 线性扫描伏安(LSV)曲线经过红外校正, 扫描速率为 5 mV/s. 在碱性双电极电解槽中, 采用催化剂负载的 NF 作为双功能催化剂, 评价了整体水裂解活性. 电化学阻抗谱(EIS)在 100 kHz~1 mHz 外加电位(1.43 V vs. RHE)下进行. 在不同扫描速率(60~100 mV/s)下利用循环伏安法(CV)得到的双层电容(C_{dl})作为评估电化学活性表面积(ECSA)的指标.

2 结果与讨论

2.1 制备样品的表征

通过水热法和煅烧法合成了 Ce-Ni₂P/NF 纳米片, 制备过程见图 1.

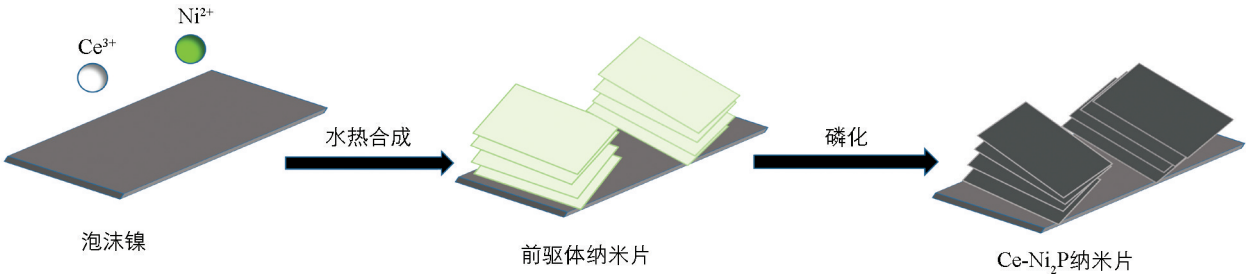


图 1 Ce-Ni₂P/NF 的制备示意图

Ni₂P 的 XRD 衍射峰位于 40.7°、44.5°、47.7°、54.2°、54.9°、66.2°、72.6°、74.6°(图 2a)，分别对应(200)、(111)、(210)和(300)晶面，与 Ni₂P 的标准谱(JCPDF NO.03-0953)一致，表面成功合成催化剂 Ni₂P。值得注意的是，与原始的 Ni₂P 相比，Ce-Ni₂P 样品的衍射峰略微向大角度方向位移(图 2b)，这可能是因为空位的存在^[30-31]。扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)图像表明(图 2c-2e)，Ce-Ni₂P 具有堆叠的纳米片形貌。Ce-Ni₂P 表面的晶格间距为 0.22 nm(图 2f)，对应 Ni₂P 的(111)面。高角度环形暗场扫描 TEM(HAADF-STEM)和 EDX 元素映射图像表明(图 2g-2j)，Ni、Ce 和 P 元素均匀分布在 Ce-Ni₂P 催化剂中。

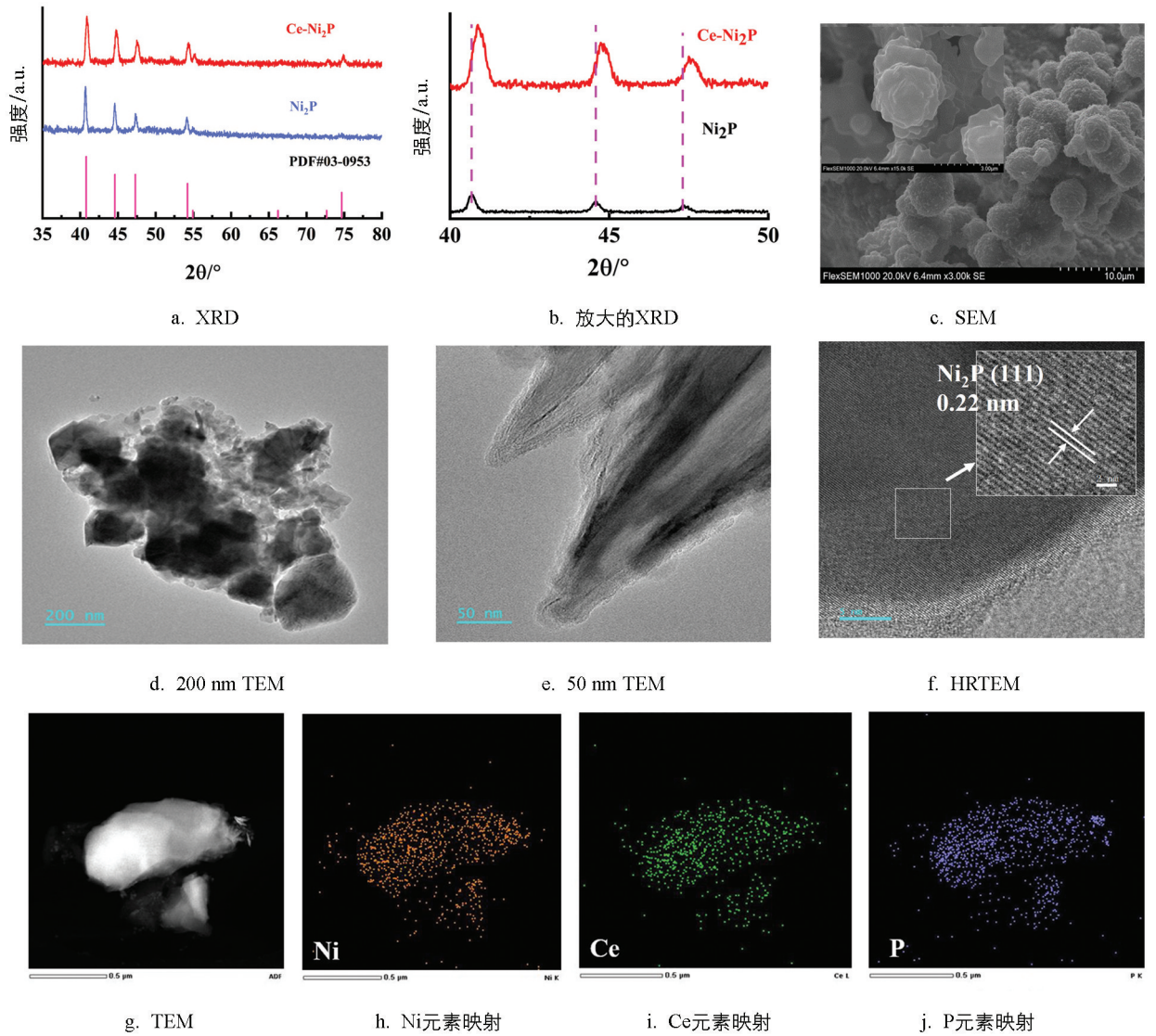
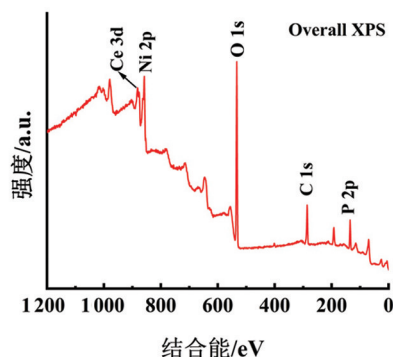
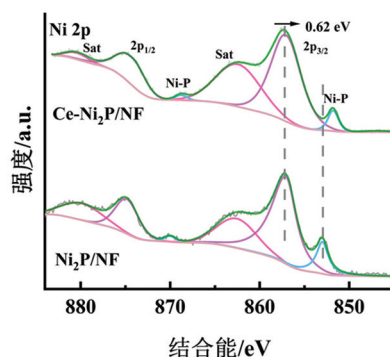


图 2 Ce-Ni₂P 的物相表征

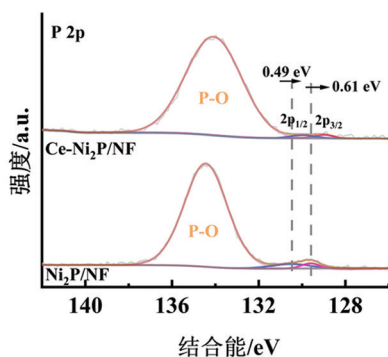
$\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 的 X 射线光电子能谱(XPS)显示(图 3a), 制备的样品含有 Ce、Ni、P 和 O 元素, 其中 O 元素是由于样品在空气中被氧化所致, 进一步表明 Ce 掺杂催化剂 $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 的生成. 对于 Ni_2P 的 Ni 2p 光电能谱(图 3b), 在 870.02 和 852.99 eV 结合能处的峰归属于 Ni-P 键^[32], 证明成功合成了 Ni_2P . 在 857.04 和 874.83 eV 处的峰分别归属于 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$, 在 860.89 和 879.86 eV 处是 2 个卫星峰^[33]. 在 $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 催化剂中, Ni $2p_{1/2}$ 特征峰负位移 0.62 eV 的结合能较大, 这意味着 Ni 的电子密度增加, 化学价态降低. $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 中 Ni $2p_{1/2}$ 特征峰位移明显, 表明 Ce 掺杂能够显著调控催化剂的电子密度, 从而极大地改善催化剂的固有活性. Ce 掺杂导致催化剂中 Ni 的化学价态降低主要归因于掺杂诱导的磷空位(图 3e)^[34]. 催化剂表面空位的产生能够显著改善 OER 催化活性. 对于 P 2p 光电能谱(图 3c), $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 的 P $2p_{1/2}$ 和 P $2p_{3/2}$ 特征峰分别位于 129.58 和 128.5 eV 结合能处^[35], 并相对于 Ni_2P 的相应特征峰负位移 0.49 和 0.61 eV, 这也归因于磷空位的存在. 图 3d 中的 Ce 3d 光电能谱分别含有 4 个归属于 Ce^{4+} 的峰和 4 个归属于 Ce^{3+} 的峰^[36]. 催化剂中三价 Ce 和四价 Ce 相互转化能促进电荷的转移, 提高催化剂的活性^[37]. 电子顺磁共振 EPR 表明(图 3e), Ce 掺杂导致磷空位的产生.



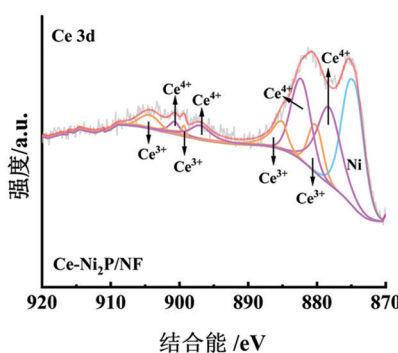
a. XPS总谱图



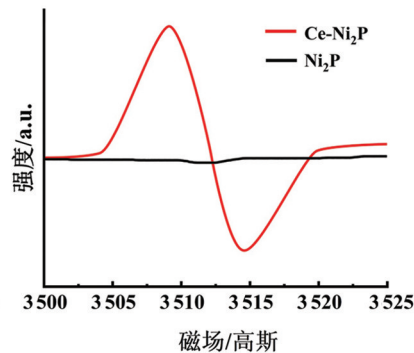
b. Ni 2p的XPS谱图



c. P 2p的XPS总谱图



d. Ce 3d的XPS谱图



e. EPR

图 3 $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 的 XPS 谱图与空位图

2.2 析氧反应

在 1.0 M KOH 条件下, 评估了 $\text{Ce-Ni}_2\text{P}/\text{NF}$ 的催化活性. 如图 4a 和图 4b 所示, 电流密度达到 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 催化剂的 OER 过电位为 241 mV, 显著优于纯 Ni_2P 的 343 mV 过电位和商用 RuO_2 的 293 mV 过电位. 电流密度达到 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 的 OER 过电位为 281 mV, 而 Ni_2P 和 RuO_2 分别达到较高的过电位 381 mV 和 325 mV. 这些结果表明微量 Ce 掺杂及掺杂导致的磷空位有效调节了催化剂的 OER 活性. Tafel 斜率用来评估 OER 的反应动力学, 一般较小的 Tafel 斜率意味着较快的反应动力

学. Ce-Ni₂P 的 Tafel 斜率为 114 mV/dec, 明显低于 Ni₂P 的 131 mV/dec(图 4c), 表明 Ce 掺杂及磷空位的形成显著促进了 Ce-Ni₂P 的 OER 反应动力学. 用电化学阻抗谱进一步研究了样品在碱性溶液中发生电化学过程的电荷转移电阻. 能奎斯特图和等效电路模型如图 4e 所示. 高频区域所对应的半圆与电荷转移电阻有关, 半圆半径电荷转移电阻越小, 催化剂导电性能越高, 有利于催化过程. 拟合之后 Ce-Ni₂P 的 R_{ct} 值是 1.29 Ω, 明显低于纯 Ni₂P 的 R_{ct} 值 4.79 Ω, 说明 Ce 元素的加入可以进一步提高催化剂的导电性. 电化学活性表面积(ECSA)与催化活性正相关, 且正比于双层电容(C_{dl}). 图 4d 所示, Ce-Ni₂P 的 C_{dl} 值为 1.83 mF/cm², 明显高于 Ni₂P 的 1.22 mF/cm², 表明 Ce-Ni₂P 拥有更大的电化学活性表面积和更多的催化活性位点. 催化剂的稳定性是评估催化剂性能的另一个主要参数. 采用时间安培(I-T)测量方法研究了 Ce-Ni₂P 在恒定电流密度为 10 mA/cm² 的 OER 过程中的电化学稳定性, 如图 4f 所示. 与商用 RuO₂ 相比, Ce-Ni₂P 在恒定电流下经 198 h 的连续测试, 电流密度没有明显的衰减, 而商用 RuO₂ 仅仅经 63 h 电流密度就显著衰减, 表明微量 Ce 掺杂显著增强了催化剂的稳定性.

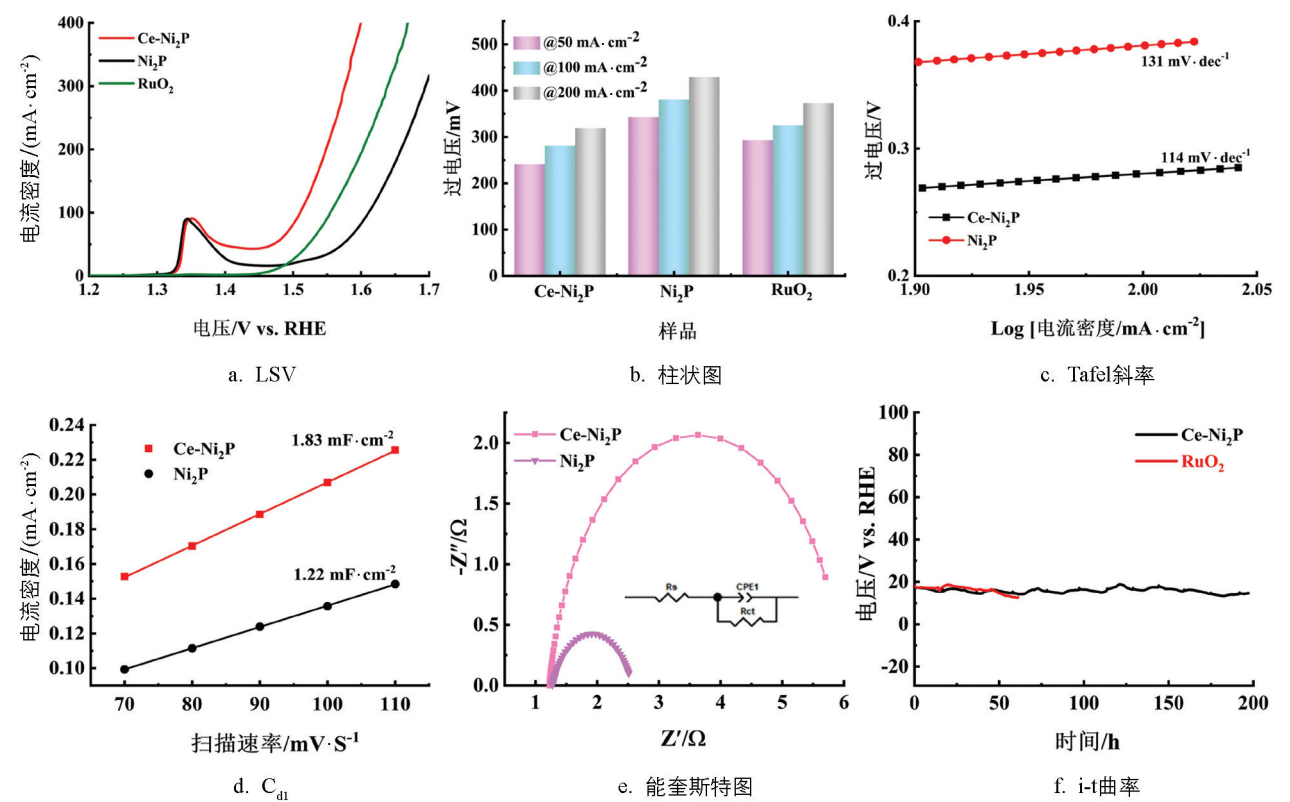


图 4 Ce-Ni₂P 的性能表征

2.3 碱性水分解

用 Ce-Ni₂P 作为双功能材料, 构建双电极电解池 Ce-Ni₂P(+) || Ce-Ni₂P(-), 以评估催化剂的水分解活性. 碱性电解液中 Ce-Ni₂P(+) || Ce-Ni₂P(-), Ni₂P(+) || Ni₂P(-)和商用 RuO₂(+) || Pt/C(-)的水分解 LSV 曲线如图 5a 所示. 在电流密度为 10 mA/cm² 时, Ce-Ni₂P(+) || Ce-Ni₂P(-)的电压为 1.62 V, 明显低于 Ni₂P(+) || Ni₂P(-)的 1.78 V, 这意味着 Ce 掺杂显著改善了催化剂的水分解活性. 此外, 在 90 h 的水分解稳定性测试后(图 5b), 观测到 Ce-Ni₂P(+) || Ce-Ni₂P(-)电解池的电流密度略微下降, 保持在 85.6%, 明显优于商用 RuO₂(+) || Pt/C(-)电解池保持的 28.8%, 表明了 Ce 掺杂 Ce-Ni₂P 催化剂具有良好的水分解稳定性.

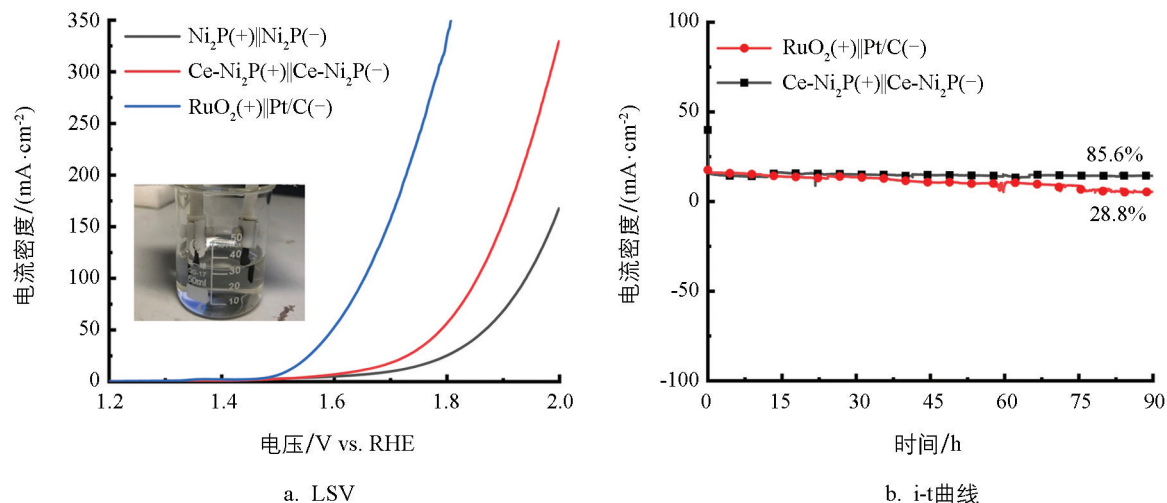


图 5 全解水的性能与稳定性

3 结论

通过水热法和煅烧法, 成功制备了 Ce 掺杂 Ni_2P 纳米片催化剂 $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$. 微量 Ce 掺杂导致催化剂表面丰富的磷空位, 并显著调控了催化剂表面的电子结构, 优化了催化活性位的化学价态. 在碱性电解液中, $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 催化剂表现出优异的 OER 性能. 在 50 和 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下, $\text{Ce-Ni}_2\text{P}$ 的 OER 过电位分别为 241 和 281 mV, 显著优于 Ni_2P 和商用 RuO_2 的过电位. 此外, 该催化剂展现出长期的 OER 稳定性.

参考文献:

- [1] ZHOU Y, SUN S N, WEI C, et al. Significance of Engineering the Octahedral Units to Promote the Oxygen Evolution Reaction of Spinel Oxides [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(41): 1902509.
- [2] CHU S, CUI Y, LIU N. The Path towards Sustainable Energy [J]. *Nature Materials*, 2016, 16(1): 16-22.
- [3] LI X R, WEI J L, LI Q, et al. Nitrogen-Doped Cobalt Oxide Nanostructures Derived from Cobalt-Alanine Complexes for High-Performance Oxygen Evolution Reactions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(23): 1800886.
- [4] DIAO L C, QIN J, ZHAO N Q, et al. "Ethanol-Water Exchange" Nanobubbles Templated Hierarchical Hollow $\text{B-Mo}_2\text{C}/\text{N-Doped Carbon Composite Nanospheres}$ as an Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14): 6054-6064.
- [5] JIN C L, ZHOU N, WANG Y L, et al. 3D Porous and Self-Supporting Ni Foam@Graphene@ Ni_3S_2 as a Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting in Alkaline Solution [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 858: 113795.
- [6] SHI Y M, ZHANG B. Recent Advances in Transition Metal Phosphide Nanomaterials: Synthesis and Applications in Hydrogen Evolution Reaction [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(6): 1529-1541.
- [7] ZOU X X, ZHANG Y. Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [8] MAI W S, CUI Q, ZHANG Z Q, et al. CoMoP/NiFe-Layered Double-Hydroxide Hierarchical Nanosheet Arrays Standing on Ni Foam for Efficient Overall Water Splitting [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 8075-8085.
- [9] LIN C, GAO Z F, ZHANG F, et al. *In Situ* Growth of Single-Layered $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ Nanosheets on a Carbon Cloth for Highly Efficient Electrocatalytic Oxidation of Urea [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(28): 13867-13873.

- [10] ZHU W X, YUE X Y, ZHANG W T, et al. Nickel Sulfide Microsphere Film on Ni Foam as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(7): 1486-1489.
- [11] RAY A, SULTANA S, PARAMANIK L, et al. Recent Advances in Phase, Size, and Morphology-Oriented Nanostructured Nickel Phosphide for Overall Water Splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(37): 19196-19245.
- [12] ZHANG X L, HU J S, CHENG X F, et al. Double Metal-Organic Frameworks Derived Fe-Co-Ni Phosphides Nanosheets as High-Performance Electrocatalyst for Alkaline Electrochemical Water Splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 367: 137536.
- [13] SUN H, MIN Y X, YANG W J, et al. Morphological and Electronic Tuning of Ni_2P through Iron Doping toward Highly Efficient Water Splitting [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(10): 8882-8892.
- [14] WANG B, TANG C, WANG H F, et al. Core-Branch CoNi Hydroxysulfides with Versatilely Regulated Electronic and Surface Structures for Superior Oxygen Evolution Electrocatalysis [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 38: 8-14.
- [15] CHEN L M, CHANG J L, ZHANG Y, et al. Fluorine Anion-Enriched Nickel Hydroxyl Oxide as an Efficient Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(23): 3406-3409.
- [16] DU X Q, SU H, ZHANG X S. 3D MnCo_2O_4 @CoS Nanoarrays with Different Morphologies as an Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(39): 21637-21650.
- [17] SHINDE D V, DE TRIZIO L, DANG Z Y, et al. Hollow and Porous Nickel Cobalt Perselenide Nanostructured Microparticles for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Evolution [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(16): 7032-7041.
- [18] KHAN N A, RASHID N, JUNAID M, et al. NiO/NiS Heterostructures: An Efficient and Stable Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(5): 3587-3594.
- [19] CAI W W, ZHANG X L, SHI J W, et al. Contribution of Carbon Support in Cost-Effective Metal Oxide/Carbon Composite Catalysts for the Alkaline Oxygen Evolution Reaction [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 127: 5-9.
- [20] ZHANG Y, GUO H R, YUAN P F, et al. Structural Evolution of CoMoO_4 to CoOOH by Ion Electrochemical Etching for Boosting Oxygen Evolution Reaction [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 442: 227252.
- [21] LIU L, OU Y Q, GAO D, et al. Surface Engineering by a Novel Electrochemical Activation Method for the Synthesis of Co^{3+} Enriched $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{CoOOH}$ Heterostructure for Water Oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 395-403.
- [22] LI B Q, XIA Z J, ZHANG B S, et al. Regulating P-Block Metals in Perovskite Nanodots for Efficient Electrocatalytic Water Oxidation [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 934.
- [23] GU C, HU S J, ZHENG X S, et al. Synthesis of Sub-2 nm Iron-Doped NiSe_2 Nanowires and Their Surface-Confined Oxidation for Oxygen Evolution Catalysis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(15): 4020-4024.
- [24] ZHAO T W, SHEN X J, WANG Y, et al. In Situ Reconstruction of V-Doped Ni_2P Pre-Catalysts with Tunable Electronic Structures for Water Oxidation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(25): 2100614.
- [25] SUN Y Q, XU K, ZHAO Z H, et al. Strongly Coupled Dual Zerovalent Nonmetal Doped Nickel Phosphide Nanoparticles/N, B-Graphene Hybrid for PH-Universal Hydrogen Evolution Catalysis [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119284.
- [26] LI T F, YIN J W, SUN D M, et al. Manipulation of Mott-Schottky Ni/CeO_2 Heterojunctions into N-Doped Carbon Nanofibers for High-Efficiency Electrochemical Water Splitting [J]. *Small*, 2022, 18(13): 2106592.
- [27] DING X D, YU J, HUANG W Q, et al. Modulation of the Interfacial Charge Density on $\text{Fe}_2\text{P-CoP}$ by Coupling CeO_2 for Accelerating Alkaline Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction and Overall Water Splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138550.

- [28] FENG J X, YE S H, XU H, et al. Design and Synthesis of $\text{FeOOH}/\text{CeO}_2$ Heterolayered Nanotube Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(23): 4698-4703.
- [29] PAIER J, PENSCHKE C, SAUER J. Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria: Quantum Chemical Studies Compared to Experiment [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(6): 3949-3985.
- [30] ZHOU J, ZHAO J, LIU R. Defect Engineering of Zeolite Imidazole Framework Derived ZnS Nanosheets towards Enhanced Visible Light Driven Photocatalytic Hydrogen Production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119265.
- [31] WU Q P, ZHENG Q, VAN DE KROL R. Creating Oxygen Vacancies as a Novel Strategy to Form Tetrahedrally Coordinated Ti^{4+} in Fe/TiO_2 Nanoparticles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(12): 7219-7226.
- [32] GUO Y N, TANG J, WANG Z L, et al. Hollow Porous Heterometallic Phosphide Nanocubes for Enhanced Electrochemical Water Splitting [J]. *Small*, 2018, 14(44): 1802442.
- [33] TANG C, ZHANG R, LU W B, et al. Energy-Saving Electrolytic Hydrogen Generation: Ni_2P Nanoarray as a High-Performance Non-Noble-Metal Electrocatalyst [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(3): 842-846.
- [34] RAN Z Q, SHU C Z, HOU Z Q, et al. Phosphorus Vacancies Enriched Ni_2P Nanosheets as Efficient Electrocatalyst for High-Performance Li-O_2 Batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 337: 135795.
- [35] YE S H, WANG J P, HU J, et al. Electrochemical Construction of Low-Crystalline CoOOH Nanosheets with Short-Range Ordered Grains to Improve Oxygen Evolution Activity [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(10): 6104-6112.
- [36] WANG X X, YANG Y, DIAO L C, et al. CeO_x -Decorated NiFe -Layered Double Hydroxide for Efficient Alkaline Hydrogen Evolution by Oxygen Vacancy Engineering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(41): 35145-35153.
- [37] ZHANG L, REN X A, GUO X D, et al. Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalysis at Alkaline pH by Interface Engineering of $\text{Ni}_2\text{P-CeO}_2$ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(2): 548-552.

责任编辑 汤振金

柳剑