

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ ĐÁNH GIÁ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NiFeP TRÊN 3D BỌT NIKEN CHO XÚC TÁC ĐIỆN HÓA SẢN XUẤT HYDRO

A STUDY ON SYNTHESIS AND EVALUATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF NiFeP NANOSHEETS ON 3D Ni FOAM AS ELECTROCATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION

Nguyễn Văn Din, Đinh Văn Tạc*, Nguyễn Đình Chương*

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng¹

*Tác giả liên hệ: dvtac@ued.udn.vn; ndchuong@ued.udn.vn

(Nhận bài: 14/7/2021; Chấp nhận đăng: 27/8/2021)

Tóm tắt - Một vật liệu xúc tác hiệu quả cho quá trình khử nước dựa trên hợp kim photphua của niken (Ni) và sắt (Fe) đã được tổng hợp thành công dưới dạng lá-kích thước trên quy mô nanomet - trên vật liệu nền 3D bọt Ni (viết tắt là NiFeP/Bọt Ni). Vật liệu xúc tác NiFeP/Bọt Ni cần một giá trị quá thế rất nhỏ, tại 129 và 273 mV, để đạt được mật độ dòng lần lượt là 10 và 50 mA cm⁻². Bên cạnh hoạt tính xúc tác cao, vật liệu xúc tác NiFeP/Bọt Ni đã được chứng minh có độ ổn định cao trước và sau 10 giờ hoạt động. Nghiên cứu này, góp phần đề xuất một phương pháp tổng hợp vật liệu hiệu đơn giản để tổng hợp chất xúc tác điện hóa ứng dụng cho quá trình tách nước sản xuất H₂.

Từ khóa - Hợp kim NiFeP; vật liệu có cấu trúc 3D; xúc tác điện hóa; tổng hợp H₂

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, sự bùng nổ dân số và phát triển kinh tế đã dẫn đến sự gia tăng một cách nhanh chóng nhu cầu sử dụng năng lượng trên phạm vi toàn thế giới. Tuy nhiên, hơn 90% các nguồn năng lượng đang được sử dụng phổ biến có nguồn gốc từ các nguồn nhiên liệu hóa thạch như dầu mỏ, khí thiên nhiên, than đá... Nhưng nhiên liệu hóa thạch là nguồn tài nguyên hữu hạn, và đang đối mặt với sự khan hiếm và cạn kiệt. Vì vậy, việc tìm kiếm các nguồn năng lượng mới có khả năng thay thế các nguồn nhiên liệu hóa thạch, thân thiện với môi trường như: Năng lượng gió, năng lượng mặt trời, địa nhiệt, thủy lực... là vấn đề cấp thiết hiện nay [1–3].

Trong số các loại năng lượng tiềm năng, khí hydro (H₂) cùng với các tính chất tuyệt vời như thân thiện với môi trường, mật độ năng lượng cao, sản phẩm đốt cháy chỉ có nước [4,5],... được ghi nhận như một năng lượng sạch và triển vọng để có thể thay thế năng lượng hóa thạch. Hiện nay, các phương pháp sản xuất H₂ chủ yếu vẫn dựa vào nguồn nhiên liệu hóa thạch và khí tự nhiên, dẫn đến nhiều tác động tiêu cực đến môi trường, giá thành của H₂ tăng cao. Trong bối cảnh đó, hướng đến mục tiêu sản xuất H₂ tinh khiết, giá thành thấp và an toàn với môi trường, các nhà khoa học đã và đang hướng đến nghiên cứu công nghệ tách nước để sản xuất H₂ tinh khiết [6]. Chất xúc tác như Pt, Ir, Ru và các hợp chất của nó có khả năng làm tăng tốc độ của phản ứng tách nước thành H₂ và oxy (O₂). Tuy nhiên, đó là những kim loại quý có giá hành rất cao, đặc biệt là độ bền theo thời gian thấp, vì vậy đã hạn chế quá trình thương mại hóa các kim loại này như các chất xúc tác điện cực [7–9]. Thay vì sử dụng các kim loại quý hiếm và đắt đỏ như hiện nay, L. Yu và các cộng sự đã tổng hợp thành công cấu trúc nano lõi-vỏ

Abstract - In this study, an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction based on ternary nickel ion phosphide (NiFeP) nanosheets supported on three-dimensional (3D) nickel foam (labeled as NiFeP/NF) is successfully fabricated by a simple approach. The obtained catalyst requires very small overpotentials of 129 and 273 mV to achieve current densities of 10 and 50 mA cm⁻², respectively. In addition, the NiFeP/NF catalyst exhibits an excellent catalytic durability and stability, as demonstrated by the good maintenance of catalytic behavior after 10-hour operation. Our study provides a simple and effective method for synthesizing efficient electrochemical catalysts for water splitting towards boosting the hydrogen production.

Key words - Ternary NiFeP; 3D structure; Electrocatalytic material; Hydrogen production.

của lớp Cu@CoFe hydroxit mọc trên vật liệu nền Cu như là một chất xúc tác hiệu quả, một giải pháp ít tốn kém hơn cho quá trình tách nước trong môi trường kiềm [10]. Công trình nghiên cứu này được đăng tải trên tạp chí hàng đầu về khoa học vật liệu Nano Energy vào năm 2017. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, vật liệu Cu@CoFe với cấu trúc nano lõi-vỏ có thể thay thế những xúc tác dựa trên kim loại quý như Pt, Ir, Ru. Hơn thế nữa, cấu trúc nano lõi-vỏ của Cu@CoFe cho thấy khả năng vận chuyển electron khá tốt, có độ bền vượt trội trong vòng 48 giờ hoạt động liên tục [10].

Hòa nhập vào xu hướng tìm kiếm và sản xuất các nguồn năng lượng sạch thay thế các nguồn nhiên liệu hóa thạch đang diễn ra trên thế giới, tại Việt Nam hiện nay, vấn đề này đã và đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Qua khảo sát tình hình những năm vừa qua, có thể khẳng định rằng ở Việt Nam đã có một số công trình nghiên cứu thực sự bài bản, khoa học và mang tính hệ thống về điện phân nước sản xuất H₂. Có thể kể ra một số công trình nghiên cứu chất lượng cao, được thế giới công nhận do các nhà khoa học Việt Nam chủ trì, như năm 2018, tiến sĩ (TS) Trần Đình Phong và các cộng sự với công trình nghiên cứu về cấu trúc, cơ chế hoạt động của chất xúc tác mới có thể thay thế vật liệu đắt tiền là Pt trong phản ứng điều chế nhiên liệu sạch H₂ từ nước. Trong công trình nghiên cứu của mình, TS Phong và cộng sự đã nghiên cứu để tổng hợp chất xúc tác mới từ molybden sunfua (MoS_x) không chứa kim loại quý hiếm để sản xuất nhiên liệu H₂ từ tách nước. Công trình thành công ở cả lý thuyết và thực nghiệm với hiệu suất thu H₂ nhỏ hơn 3% [11–13]. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu của TS Nguyễn Mai và các cộng sự đã tổng hợp thành công chất xúc tác Zn_{0.2}Cd_{0.8}S/MoS₂ từ một quá trình lắng đọng đơn giản MoS₂

¹ The University of Danang - University of Science and Education (Nguyen Van Din, Dinh Van Tac, Nguyen Dinh Chuong)

lên chất bán dẫn có cấu trúc nano $Zn_xCd_{1-x}S$. $Zn_{0,2}Cd_{0,8}S$. Chất xúc tác này đã được chứng minh có hiệu quả xúc tác cao cho quá trình điện phân nước tạo khí H_2 ở catốt. Kết quả của công trình nghiên cứu được công bố trên tạp chí uy tín Nanoscale [13]. Một nhóm nghiên cứu của PGS.TS Bùi Quốc Bảo, Trường Đại học Tôn Đức Thắng với sự kết hợp của nhiều nhà khoa học ở các trường đại học tại Việt Nam như Đại học Nguyễn Tất Thành và Đại học Duy Tân đã nghiên cứu thành công một số chất xúc tác hiệu quả cho quá trình tách nước như $ZnNiP/Ni$, $MoS_2/N-Gr$. Những chất xúc tác này đã được tổng hợp một cách đơn giản và chi phí thấp nhưng lại cho hiệu quả xúc tác cao cho quá trình tách nước [14, 15].

Kim loại Ni và Fe là một trong số những kim loại chuyển tiếp đầy triển vọng đã và đang được áp dụng nghiên cứu cho quá trình điện phân nước. Rất nhiều công trình nghiên cứu đã chỉ ra rằng hiệu quả xúc tác của Fe và Ni có thể được tăng cường thông qua việc kết hợp Fe, Ni cùng những phi kim như lưu huỳnh, photpho... Những hợp kim này của Fe, Ni có thể làm thay đổi động học quá trình phân tách nước, do đó có thể thay đổi năng lượng hoạt hóa của phản ứng tạo H_2 và oxy. Ngoài ra, sự ảnh hưởng của hợp kim đến hoạt tính xúc tác của vật liệu còn phụ thuộc vào thành phần, cấu trúc và hình thái của hợp kim. Trong số các cấu trúc khác nhau, vật liệu xúc tác có cấu trúc 3 chiều (3D) đã cho thấy những ưu điểm vượt trội trong một vài thập kỉ gần đây. Khi áp dụng cho phân tách nước, vật liệu có cấu trúc 3D không chỉ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán chất điện phân và khí mà còn cho thấy nhiều hơn các vị trí hoạt động, dẫn đến sự tăng cường hoạt tính xúc tác cho vật liệu. Những mảnh nano dựa trên hợp kim của Ni và Fe mọc trực tiếp trên vật liệu nền 3D bột Ni có đầy đủ các ưu điểm trên của cấu trúc 3D, do đó nó có thể được áp dụng như những chất xúc tác có hiệu quả cao cho phản ứng điện phân nước. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công một vật liệu với sự kết hợp của Ni, Fe và P trên nền Ni có cấu trúc 3D (NiFeP/Bột Ni) có hiệu quả đáng mong đợi và có thể hoạt động như chất xúc tác giải phóng H_2 một cách hiệu quả trong hệ thống điện phân nước.

2. Giải quyết vấn đề

2.1. Hóa chất và vật liệu

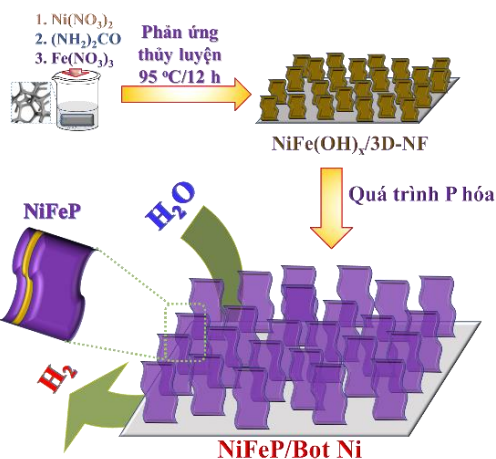
Sắt nitrat ($Fe(NO_3)_3$), niken nitrat ($Ni(NO_3)_2$), natri hydroxit (NaOH), kali hydroxit (KOH), axeton (C_2H_6O), etanol (C_2H_5OH), axit Clohidric (HCl), và muối ure (CH_4N_2O) đã được mua từ công ty Sigma-Aldrich Chemicals. Vật liệu nền 3D bột Ni đã được mua từ công ty Xiamen Tmax Battery Equipments Ltd. (China).

2.2. Tổng hợp vật liệu NiFeP/Bột Ni

Phương pháp thủy nhiệt và nhiệt luyện đã được áp dụng để tổng hợp vật liệu NiFeP/Bột Ni. Trước tiên, dung dịch phản ứng được chuẩn bị bằng cách khuấy 1,12 g muối $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ cùng với 0,25 g muối $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0,48 g muối $CO(NH_2)_2$ và 50 mL nước cất trong 30 phút. Sau đó, phản ứng thủy nhiệt được tiến hành trong dụng cụ hấp tổng hợp thủy nhiệt được lót bằng thép không gỉ chứa dung dịch phản ứng và 3D bột Ni đã được làm sạch tại nhiệt độ $95^\circ C$ trong 12 giờ.

Sản phẩm thu được sau khi kết thúc phản ứng (những mảnh nano $NiFe(OH)_x$ mọc trực tiếp trên 3D bột Ni, viết tắt $NiFe(OH)_x/3D-NF$) được rửa nhiều lần bằng ethanol và nước cất, và sấy chân không tại $60^\circ C$ 12 giờ. Cuối cùng,

quá trình photpho hóa đã được tiến hành trong môi trường khí Ar tại nhiệt độ $300^\circ C$ trong 2h sử dụng NaH_2PO_4 như nguồn photpho. Quy trình tổng hợp vật liệu NiFeP/Bột Ni được mô tả cụ thể trong Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quá trình tổng hợp vật liệu NiFeP/Bột Ni

Các vật liệu $Ni(OH)_2/Bột Ni$ và $Fe(OH)_3/Bột Ni$ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt tương tự vật liệu $NiFe(OH)_x/Bột Ni$, nhưng không dùng muối $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ hoặc $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Vật liệu $Ni_2P/Bột Ni$, và $FeP/Bột Ni$ được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt luyện tương tự như vật liệu $NiFeP/Bột Ni$.

2.3. Phân tích đặc tính vật liệu

Cấu trúc, hình thái học và thành phần của vật liệu được phân tích bằng máy hiển vi điện tử quét (scanning electron microscope-SEM), phổ tán xạ năng lượng tia X (energy dispersive X-ray analysis-EDXA), nhiễu xạ tia X (X-ray diffraction-XRD). Phân tích hiệu quả xúc tác điện hóa của vật liệu đã được tiến hành trên máy ZIVE SP2 2Amp.

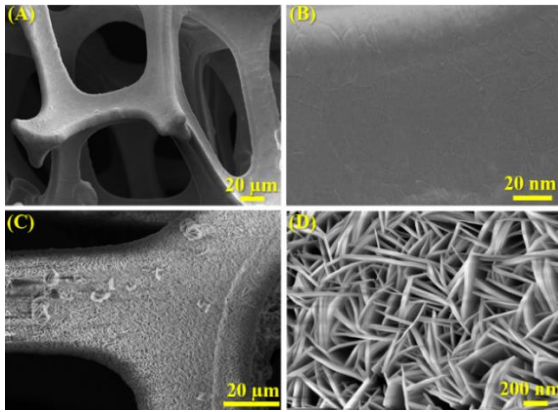
Tất cả phân kiểm tra tính chất điện hóa của vật liệu được thực hiện trên máy thiết bị đo điện hóa đa năng với hệ 3 điện cực: Điện cực so sánh (Ag/AgCl), điện cực đối (Pt) và điện cực làm việc (GC). Phương pháp quét tuyến tính voltammetry (linear sweep voltammetry-LSV) được tiến hành trong dung dịch KOH 1 M với tốc độ quét $10 mV/s$. Độ ổn định của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đo thời gian tại cố định một điện thế tại mật độ dòng điện là $10 mA cm^{-2}$ (tương ứng $-0,13 V$) trong vòng 10 h.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Phân tích cấu trúc, hình thái học và cấu trúc tinh thể của vật liệu

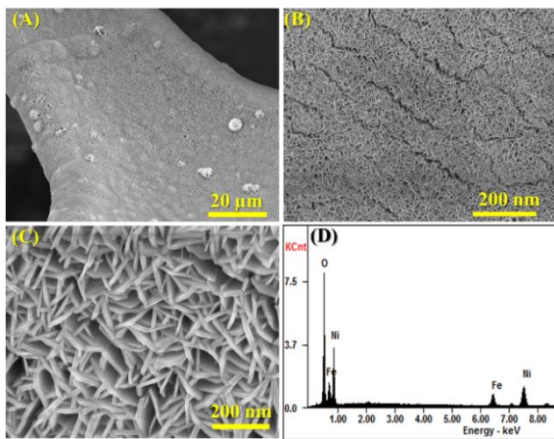
3.1.1. Cấu trúc và hình thái học

Cấu trúc ban đầu của các vật liệu bao gồm vật liệu nền 3D bột Ni, $Ni(OH)_2/Bột Ni$, $NiFe(OH)_x/Bột Ni$ và $NiFeP/Bột Ni$ đã được phân tích bằng phương pháp SEM. Hình 2A và B biểu thị hình ảnh SEM của vật liệu nền 3D bột Ni; Vật liệu nền có cấu trúc 3D có kích thước micromét, bề mặt trơn, và bằng phẳng. Sau khi phản ứng thủy nhiệt ở $120^\circ C$ trong 6 giờ, xuất hiện vật liệu $Ni(OH)_2$ mọc trên nền bột Ni trong Hình 2C có cấu trúc dạng lá mỏng mọc đều với kích thước nano bao bọc lên bộ khung của Ni. Hình phóng to của $Ni(OH)_2/Bột Ni$ (Hình 2D) hiển thị độ dày của tấm lá $Ni(OH)_2$ khoảng 30-45 nm.

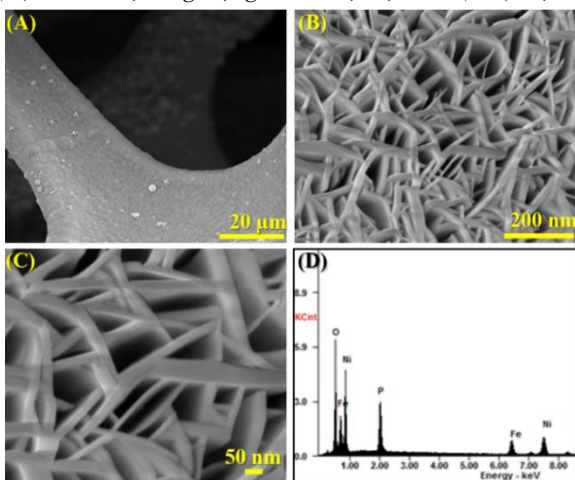


Hình 2. Hình thái học của vật liệu nền Bọt Ni (A và B) và vật liệu Ni(OH)₂/Bọt Ni (C và D) ở độ phóng đại khác nhau

Hình 3 là hình ảnh SEM của NiFe(OH)_x/Bọt Ni. Tương tự như vật liệu Ni(OH)₂/Bọt Ni, vật liệu NiFe(OH)_x/Bọt Ni đều là dạng lá mỏng có kích thước nano, cho thấy được sự có mặt của nguyên tố Fe không làm thay đổi cấu trúc dạng lá ban đầu của vật liệu.



Hình 3. (A-C) Hình thái học của vật liệu NiFe(OH)_x/Bọt Ni và (D) Phổ tán xạ năng lượng tia của vật liệu NiFe(OH)_x/Bọt Ni



Hình 4. (A-C) Hình thái học của vật liệu NiFeP/Bọt Ni và (D) phổ tán xạ năng lượng tia của vật liệu NiFeP/Bọt Ni

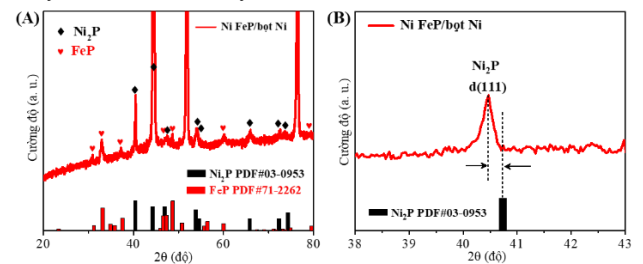
Hình ảnh SEM tại độ phóng đại thấp của vật liệu NiFeP/Bọt Ni (Hình 4A) thể hiện cấu trúc 3D với bề mặt xù xì, xốp và được phủ hoàn toàn bằng các lá nano mỏng. Hình ảnh SEM tại phóng đại cao trong Hình 4B và C cho thấy, các lá mỏng NiFeP bao phủ dày đặc và đồng đều trên bề mặt của

vật liệu nền Ni. Đặc biệt hình thái học và cấu trúc của NiFeP/Bọt Ni cho thấy, không thay đổi nhiều so với các vật liệu ban đầu như Ni(OH)₂/Bọt Ni và NiFe(OH)_x/Bọt Ni. Điều này chứng minh rằng, quá trình photpho hóa đã không ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu. Phổ EDXA (Hình 4D) của NiFeP/Bọt Ni cho thấy, sự hiện diện của các nguyên tố tương ứng như Fe, Ni và P trong cấu trúc của nó, chứng tỏ rằng vật liệu NiFeP/Bọt Ni đã được tổng hợp thành công dựa trên phương pháp tổng hợp hiệu quả của nhóm tác giả.

3.1.2. Cấu trúc tinh thể

Cấu trúc tinh thể của vật liệu đã được xác minh bằng kỹ thuật XRD dạng bột và kết quả được thể hiện trong Hình 5. Phổ XRD của vật liệu NiFeP/Bọt Ni cho thấy sự xuất hiện của 3 pic lớn tại $2\theta = 44,37^\circ; 51,59^\circ$ và $76,08^\circ$ tương ứng với vật liệu nền 3D bọt Ni [16]. Bên cạnh đó, sự xuất hiện của các pic nhiễu xạ tại $2\theta = 40,78^\circ; 47,43^\circ$ và $54,11^\circ$ tương ứng với pha tinh thể Ni₂P (PDF#03-0953) [17] trong phổ XRD của NiFeP/Bọt Ni đã chứng minh sự hình thành của pha Ni₂P trong cấu trúc này. Ngoài ra, một số đỉnh pic được chỉ ra trong Hình 5a tương ứng với pha tinh thể FeP (PDF#071-2262) [18]. Như vậy, phép phân tích XRD xác nhận một lần nữa sự có mặt của 2 pha Ni₂P và FeP trong cấu trúc của vật liệu đã tổng hợp được. Đặc biệt sự dịch chuyển nhẹ về phía âm của pic nhiễu xạ d(111) của Ni₂P trong NiFeP/Bọt Ni (Hình 5b) có thể là do sự hình thành của phép lai giữa hai pha của Ni₂P và FeP. Điều này dự kiến sẽ tạo ra nhiều vị trí khuyết trong cấu trúc của photphua kim loại và cũng có thể gây ra một số biến đổi về cấu trúc điện tử của Ni₂P và FeP. Do đó, làm tăng hoạt tính của các vị trí xúc tác và đồng thời hiệu chỉnh năng lượng liên kết đối với H nguyên tử, cải thiện hiệu suất cho quá trình khử H₂O tạo ra H₂.

Như vậy, kết quả của hình ảnh SEM và phổ XRD đã chứng minh rằng, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công lá nano NiFeP trên nền Ni với cấu trúc 3D bằng phương pháp thủy nhiệt và nhiệt luyện.



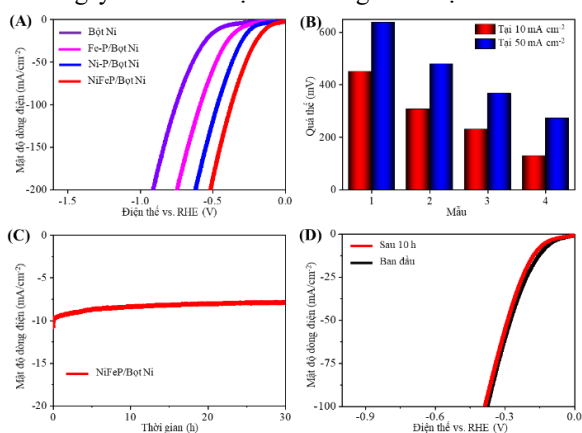
Hình 5. (A) phổ XRD của vật liệu NiFeP/Bọt Ni và (B) pic d(111) của tinh thể Ni₂P trong NiFeP/Bọt Ni tại độ phân giải cao

3.2. Hiệu suất xúc tác điện hóa

Vật liệu sau khi tổng hợp đã được sử dụng trực tiếp làm điện cực làm việc cho quá trình điện phân H₂O thành H₂ trong dung dịch KOH 1M. Hiệu quả xúc tác điện hóa của vật liệu đã được đánh giá thông qua phương pháp quét tuyến tính voltammetry (linear sweep voltammetry-LSV). Đường cong LSV trong Hình 6A cho thấy, hiệu quả xúc tác cho quá trình điện phân nước tạo thành khí H₂ của vật liệu NiFeP/Bọt Ni tốt hơn nhiều so với các vật liệu so sánh, bao gồm vật liệu nền 3D Ni, Ni₂P/Bọt Ni, và FeP/Bọt Ni. Cụ thể, Hình 6B chỉ ra rằng vật liệu NiFeP/Bọt Ni yêu cầu một giá trị quá thế rất nhỏ, tại 129 và 273 mV, để đạt được mật độ dòng lần lượt là 10 và 50 mA cm⁻². Những giá trị quá thế này nhỏ hơn rất nhiều so

với những giá trị quá thế của vật liệu Ni₂P/Bọt Ni (230 và 367 mV), FeP/Bọt Ni (450 và 638 mV) và 3D Ni (307 và 478 mV). Ngoài ra, hiệu quả xúc tác của vật liệu NiFeP/Bọt Ni cho thấy hiệu quả cao hơn các vật liệu đã công bố trước đó như: FeP NAs/CC (218 mV at 10 mA cm⁻²) [19]; Co₂P/Co-Foil (254 mV at 10 mA cm⁻²) [20]; CoP/CC (209 mV at 10 mA cm⁻²) [21]; NiCo₂S₄/bọt Ni (210 mV at 10 mA cm⁻²) [22].

Bên cạnh hiệu quả xúc tác đáng mong ước, vật liệu NiFeP/Bọt Ni còn thể hiện độ bền và ổn định rất cao. Kết quả thể hiện trong Hình 6C cho thấy, độ ổn định tuyệt vời của vật liệu qua quá trình hoạt động liên tục sau 10 giờ tại cường độ dòng điện là 10 mA cm⁻². Ngoài ra, sự ổn định của vật liệu còn được đánh giá thông qua sự so sánh đường cong LSV trước và sau 10 giờ hoạt động, như trong Hình 6D. Đường như không có sự thay đổi đáng kể của đường LSV sau 10 h kiểm tra độ bền so sánh cùng với đường LSV trước đó. Điều này cho thấy, độ bền của vật liệu là chấp nhận được cho quá trình xúc tác ngay cả sau khi vận hành 10 giờ liên tục.



Hình 6. (A) Đường cong LSV của các vật liệu khác nhau trong dung dịch KOH; (B) So sánh giá trị quá thế của bọt Ni (1), FeP/Bọt Ni (2), Ni₂P/Bọt Ni (3), và NiFeP/Bọt Ni(4); (C) Độ bền của vật liệu NiFeP/Bọt Ni trong 10 h tại mật độ dòng điện 10 mA cm⁻²; (D) Đường cong LSV của vật liệu NiFeP/Bọt Ni trước và sau 10 giờ hoạt động xúc tác liên tục

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công vật liệu NiFeP/Bọt Ni thông qua phương pháp đơn giản không sử dụng chất gắn kết. Hiệu quả xúc tác điện hóa của các vật liệu khác nhau đã được đánh giá và vật liệu NiFeP/Bọt Ni cho thấy được hiệu quả tốt cho quá trình khử nước tạo thành khí H₂. Nghiên cứu này có thể mở ra hướng mới cho quá trình tổng hợp xúc tác với hiệu quả cao và giá thành tổng hợp rẻ cho điện phân nước sản xuất H₂ tinh khiết.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ - Đại học Đà Nẵng trong đề tài có mã số: B2019-DN03-44.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D. D. Rodene, E. H. Eladgham, R. B. Gupta, I. U. Arachchige, V. Tallapally, "Crystal Structure and Composition-Dependent Electrocatalytic Activity of Ni-Mo Nanoalloys for Water Splitting To Produce Hydrogen", *ACS Appl. Energy Mater.* 2, 2019, 7112–7120.
 [2] G. Zhang, X. Zheng, Q. Xu, J. Zhang, W. Liu, J. Chen, "Carbon nanotube-induced phase and stability engineering: a strained cobalt-doped WSe₂/MWNT heterostructure for enhanced hydrogen evolution reaction", *J. Mater. Chem. A.* 6, 2018, 4793–4800.

[3] G. Zhang, B. Wang, J. Bi, D. Fang, S. Yang, "Constructing ultrathin CoP nanomeshes by Er-doping for highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting", *J. Mater. Chem. A.* 7, 2019, 5769–5778.
 [4] Q. Xiong, X. Zhang, H. Wang, G. Liu, G. Wang, H. Zhang, H. Zhao, "One-step synthesis of cobalt-doped MoS₂ nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting under both acidic and alkaline conditions", *Chem. Commun.* 54, 2018, 3859–3862.
 [5] Q. Xiong, Y. Wang, P. F. Liu, L. R. Zheng, G. Wang, H. G. Yang, P. K. Wong, H. Zhang, H. Zhao, "Cobalt Covalent Doping in MoS₂ to Induce Bifunctionality of Overall Water Splitting", *Adv. Mater.* 30, 2018, 1801450.
 [6] Q. Xu, Y. Liu, H. Jiang, Y. Hu, H. Liu, C. Li, "Unsaturated Sulfur Edge Engineering of Strongly Coupled MoS₂ Nanosheet-Carbon Macroporous Hybrid Catalyst for Enhanced Hydrogen Generation", *Adv. Energy Mater.* 9, 2019, 1802553.
 [7] M. I. James, P. Moni, A. S. Prakash, M. Harb, "ORR/OER activity and zinc-air battery performance of various kinds of graphene-based air catalysts", *Mater. Sci. Energy Technol.* 4, 2021, 1–22.
 [8] J. Shi, F. M. D. Kazim, S. Xue, J. Li, Z. Yang, W. Cai, "Multistage porogen-induced heteroporous Co, N-doped carbon catalyst toward efficient oxygen reduction", *Chem. Commun.* 57, 2021, 903–906.
 [9] A. Sajeev, V. K. Mariappan, D. Kesavan, K. Krishnamoorthy, S. J. Kim, "Efficient electrochemical water splitting using copper molybdenum sulfide anchored Ni foam as a high-performance bifunctional catalyst", *Mater. Adv.* 2, 2021, 455–463.
 [10] L. Yu, H. Zhou, J. Sun, F. Qin, D. Luo, L. Xie, F. Yu, J. Bao, Y. Li, Y. Yu, S. Chen, Z. Ren, "Hierarchical Cu@CoFe layered double hydroxide core-shell nanoarchitectures as bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting", *Nano Energy.* 41, 2017, 327–336.
 [11] P. D. Tran, T. V. Tran, M. Orio, S. Torelli, Q. D. Trung, K. Nayuki, Y. Sasaki, S. Y. Chiam, R. Yi, I. Honma, J. Barber, V. Artero, "Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide", *Nat. Mater.* 15, 2016, 640–646.
 [12] P. D. Tran, M. Nguyen, S. S. Pramana, A. Bhattacharjee, S. Y. Chiam, J. Fize, M. J. Field, V. Artero, L. H. Wong, J. Loo, J. Barber, "Copper molybdenum sulfide: a new efficient electrocatalyst for hydrogen production from water", *Energy Environ. Sci.* 5, 2012, 8912.
 [13] M. Nguyen, P. D. Tran, S. S. Pramana, R. L. Lee, S. K. Batabyal, N. Mathews, L. H. Wong, M. Graetzel, "In situ photo-assisted deposition of MoS₂ electrocatalyst onto zinc cadmium sulphide nanoparticle surfaces to construct an efficient photocatalyst for hydrogen generation", *Nanoscale.* 5, 2013, 1479.
 [14] D. M. Nguyen, P. D. Hai Anh, L. G. Bach, Q. B. Bui, "Hierarchical heterostructure based on molybdenum dichalcogenide nanosheets assembled nitrogen doped graphene layers for efficient hydrogen evolution reaction", *Mater. Res. Bull.* 115, 2019, 201–210.
 [15] M. L. N. Thi, T. H. Tran, P. D. Hai Anh, H. T. N. Vu, Q. B. Bui, "Hierarchical zinc-nickel phosphides nanosheets on 3D nickel foam as self-support electrocatalysts for hydrogen evolution reaction", *Polyhedron.* 168, 2019, 80–87.
 [16] Y. Li, Z. Hai, X. Hou, H. Xu, Z. Zhang, D. Cui, C. Xue, B. Zhang, "Self-Assembly of 3D Fennel-Like Co₃O₄ with Thirty-Six Surfaces for High Performance Supercapacitor", *J. Nanomater.* 2017, 2017, 1–8.
 [17] L. Feng, H. Vrabel, M. Bensimon, X. Hu, "Easily-prepared dinickel phosphide (Ni₂P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 2014, 5917.
 [18] X. Xu, C. Shi, R. Chen, T. Chen, "Iron phosphide nanocrystals decorated in situ on heteroatom-doped mesoporous carbon nanosheets used for an efficient oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media", *RSC Adv.* 7, 2017, 22263–22269.
 [19] Y. Liang, Q. Liu, A. M. Asiri, X. Sun, Y. Luo, "Self-Supported FeP Nanorod Arrays: A Cost-Effective 3D Hydrogen Evolution Cathode with High Catalytic Activity", *ACS Catal.* 4, 2014, 4065–4069.
 [20] C. Z. Yuan, S. L. Zhong, Y. F. Jiang, Z. K. Yang, Z. W. Zhao, S. J. Zhao, N. Jiang, A. W. Xu, "Direct growth of cobalt-rich cobalt phosphide catalysts on cobalt foil: an efficient and self-supported bifunctional electrode for overall water splitting in alkaline media", *J. Mater. Chem. A.* 5, 2017, 10561–10566.
 [21] J. Tian, Q. Liu, A. M. Asiri, X. Sun, "Self-Supported Nanoporous Cobalt Phosphide Nanowire Arrays: An Efficient 3D Hydrogen-Evolving Cathode over the Wide Range of pH 0–14", *J. Am. Chem. Soc.* 136, 2014, 7587–7590.
 [22] A. Sivanantham, P. Ganesan, S. Shanmugam, "Hierarchical NiCo₂S₄ Nanowire Arrays Supported on Ni Foam: An Efficient and Durable Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen and Hydrogen Evolution Reactions", *Adv. Funct. Mater.* 26, 2016, 4661–4672.