

# 非晶 Nd-Ni-B/NF 稀土复合电极材料的制备及其析氢性能

朱云娜<sup>1</sup>, 陈必清<sup>1</sup>, 程天舒<sup>2</sup>, 杜婵<sup>1</sup>, 张士民<sup>1</sup>, 赵静<sup>1</sup>

(1. 青海师范大学 化学化工学院, 西宁 810000; 2. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215000)

**摘要:** 本研究采用简单的一步化学沉积法制备非晶纳米 Nd-Ni-B/NF 稀土复合电极并研究其析氢(Hydrogen evolution reaction, HER)性能。通过各种测试方法对纳米电极材料进行物相分析和形貌表征,并探索其电催化析氢性能和稳定性。结果表明,稀土 Nd 可提高电极的电催化析氢性能,当硝酸钕浓度为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,恒温  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  下施镀 1 h,制备的 Nd-Ni-B/NF 电极析氢性能最佳。Nd-Ni-B/NF(Nickel foam)电极在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中,  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下的析氢过电位仅为 180 mV, Tafel 斜率为  $117 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,析氢反应由 Volmer-Heyrovsky 步骤控制。此外, Nd-Ni-B/NF 电极具有优越的电化学稳定性,在持续电解 12 h 或 2000 次循环伏安测试后,催化剂的活性没有明显衰减。

**关键词:** 化学沉积; Nd-Ni-B; 非晶纳米; 析氢反应; 泡沫镍

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Amorphous Nd-Ni-B/NF Rare Earth Composites: Preparation and HER Electrocatalytic Performance

ZHU Yunna<sup>1</sup>, CHEN Biqing<sup>1</sup>, CHENG Tianshu<sup>2</sup>, DU Chan<sup>1</sup>, ZHANG Shimin<sup>1</sup>, ZHAO Jing<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810000, China; 2. Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215000, China)

**Abstract:** The amorphous nano-Nd-Ni-B rare earth (RE) alloy catalytic electrode on nickel foam (NF) was prepared by simple one-step electroless deposition method and served as a highly active hydrogen evolution reaction (HER) catalyst. Its microstructure and electrocatalytic HER performance were characterized. The results show that addition of Nd improved the electrocatalytic HER. The preparation conditions were optimized with neodymium nitrate of  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , reaction temperature of  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  and reaction time of 1 h. The Nd-Ni-B/NF electrode requires an overpotential of only 180 mV to achieve the current density of  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  in  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH solution, and the corresponding Tafel slope is  $117 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ . HER of Nd-Ni-B/NF catalyst is controlled by Volmer-Heyrovsky step. Moreover, the Nd-Ni-B/NF shows superior electrochemical stability, 12 h chronoamperometry and 2000 sweeps of cyclic voltammetry with no obvious activity decay.

**Key words:** electroless deposition; Nd-Ni-B; amorphous nano; hydrogen evolution reaction; nickel foam

随着不可再生能源的消耗和环境污染的日益严重,人类社会迫切需要一种清洁、可持续的能源替

收稿日期: 2020-08-10; 收到修改稿日期: 2020-10-29; 网络出版日期: 2020-11-05

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(21553002); 青海省科技计划项目(2016-ZJ-753)

National Natural Science Foundation of China (21553002); Science and Technology Program of Qinghai Province (2016-ZJ-753)

作者简介: 朱云娜(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: zhuyunna11@163.com

ZHU Yunna(1994-), female, Master candidate. E-mail: zhuyunna11@163.com

通信作者: 陈必清, 教授. E-mail: chenbq2332@163.com

CHEN Biqing, professor. E-mail: chenbq2332@163.com

代现有的化石燃料。氢气因零污染和高燃烧量等优点而受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。在众多制氢方法中,电解水制氢法(Hydrogen evolution reaction, HER)具有设备简单、可持续和环保等优势<sup>[4]</sup>。析氢性能最好的催化剂是 Pt 和 Pt 基材料,但是其昂贵的价格和稀缺性限制了大规模应用<sup>[5-6]</sup>。因此,开发一种价格便宜、资源丰富、催化性能好且稳定性高的非贵金属催化剂成为了研究热点。目前过渡金属硼族化合物(Transition-metal borides, TMBs)和过渡金属磷族化合物(Transition-metal phosphides, TMPs)等非贵金属催化剂发展迅速,有望替代 Pt 基材料<sup>[7-9]</sup>。其中 TMBs, 如 Ni-B<sup>[10]</sup>、Ni-Co-B<sup>[11]</sup>和 Co-W-B<sup>[12]</sup>等两元或多元合金,具有良好的导电性、化学稳定性和类 Pt 性质,是一类有吸引力的催化剂。

稀土元素具有特殊电子结构和化学性质,作为催化剂材料极有潜力<sup>[13-14]</sup>。根据 Brewer-Engel 状态理论,当电极上有成对的 d 电子以及空或半充满的 d 轨道的金属时,可以产生协同效应,有利于电子转移,促进氢原子的吸附和解吸,从而极大提高电极的电催化活性<sup>[15-16]</sup>。根据 HER 协同理论,稀土元素有许多空或半满的 d 轨道和 f 轨道,与存在配对 d 电子的金属元素(如 Ni、Co、Fe 等)之间存在协同作用,易于形成吸附和解吸  $H_{ads}$  的空间结构。Rosalbino 等<sup>[17]</sup>研究了三元 Co-Ni-R (R=Y, Ce, Pr 和 Er) 合金的析氢性能,结果表明,加入稀土金属使 Co-Ni 合金的析氢电催化活性提高,同时增强电极在碱性环境中的耐腐蚀性,提高电极的稳定性和耐用性<sup>[18-19]</sup>。同时硼元素也会改变催化材料对氢原子的吸/脱附<sup>[20-21]</sup>。除了成分上的改变外,扩大催化剂的比表面积也可以提高催化剂的催化活性和本征活性<sup>[22-24]</sup>。泡沫镍(Nickel foam, NF)具有优良的导电性、较大的比表面积和良好的柔韧性等优点,以 NF 为基体可以增大电解液与电极材料的接触面积,从而暴露出更多的析氢活性位点<sup>[25]</sup>。同时, NF 的多孔结构提供了大量的电子传递途径,可以加快析氢速率<sup>[26]</sup>。然而, Nd-Ni-B/NF 电极的制备方法往往存在操作复杂、设备特殊和制备时间长等缺点。常见制备催化材料的方法,包括水热法、溶剂热合成法和化学气相沉积等。其中水热和溶剂热合成法需要特定的高温高压设备。化学气相沉积法不但成本较高、工艺复杂、反应气氛多数为易燃易爆或有毒气体,而且制备过程经常会产生挥发性副产品,对环境有一定影响<sup>[27]</sup>。所制备的催化材料常呈粉末状,制备析氢电极时使用的粘结剂会增加电极内阻、掩蔽催化活性位点,从而影响器件的析氢性能<sup>[28]</sup>。因此,亟需寻找一种简单的电极制备方法。

本研究利用简单的一步化学沉积法,将 Nd-Ni-B 直接沉积在 NF 基体上制备非晶态 Nd-Ni-B/NF 电极,并研究稀土 Nd 浓度、沉积温度等条件对 Nd-Ni-B/NF 析氢性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 试剂与仪器

无水氯化镍( $NiCl_2$ )、硼烷二甲胺( $C_2H_{10}BN$ )、硝酸钕、无水乙醇、 $PdCl_2$ 、己二酸( $C_6H_{10}O_4$ )、柠檬酸( $C_6H_8O_7$ )、苹果酸( $C_4H_6O_5$ )和 KOH 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,所有试剂均为分析纯,没有进一步提纯。用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20)、扫描电子显微镜(SEM, FEI NOVA Nano SEM 450,加速电压 5 kV)和 EDX 测试样品的表面形貌、元素种类、含量及分布状况。用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku MiniFlex600, Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=0.418$  nm,  $2\theta=30^\circ\sim 80^\circ$ )测试样品的物相和晶体结构。使用电化学工作站(辰华 CHI660E)对所得样品进行电化学测试。

### 1.2 电极的制备

首先对 1 cm $\times$ 2 cm NF 进行预处理,分别用 10wt% 盐酸、无水乙醇和  $PdCl_2$  的乙醇胶体溶液( $0.2$  g $\cdot$ L $^{-1}$ )依次对 NF 进行清洗、活化 40 s,然后用无水乙醇进行清洗,自然干燥,备用。

将  $NiCl_2$ (1 g)溶入无水乙醇(100 mL)中,依次加入硝酸钕、柠檬酸(0.15 g)、苹果酸(0.15 g)、己二酸(0.15 g)。随后加入少量 NaOH,以保证在施镀过程中镀液的 pH=4,至完全溶解后,加入还原剂硼烷二甲胺(1.2 g),得到镀液。将处理后的 NF 放到镀液中,施镀 1 h。最后,将得到的 Nd-Ni-B/NF 样品取出,用无水乙醇洗净后自然干燥,制备过程如图 1 所示。

在 35  $^\circ$ C 恒温条件下,改变镀液中硝酸钕浓度(0, 2, 3, 4, 5 g $\cdot$ L $^{-1}$ )并将所得样品记为 x-NNB/NF(x=0, 2, 3, 4, 5)。固定硝酸钕浓度为 3 g $\cdot$ L $^{-1}$ ,在不同的温

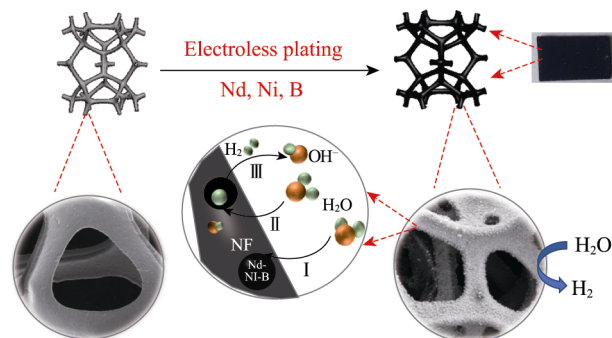


图 1 Nd-Ni-B/NF 电催化剂的制备过程示意图

Fig. 1 Schematic illustration for fabrication procedure of Nd-Ni-B/NF electrocatalysts

度(25, 35, 45, 55 °C)下施镀, 所得样品记为 NNB/NF- $y$  ( $y=25, 35, 45, 55$ )。

以 Cu 基体代替 NF 基体在 3-NNB/NF 同样的条件下制备 3-NNB/Cu 电极。将制备的 Nd-Ni-B/Cu 在真空管式炉中, 氩气气氛下, 600 °C 退火 4 h, 得到 3-NNB/Cu-600 °C。

### 1.3 电化学测试

在三电极测试体系中, 汞/氧化汞电极为参比电极, 碳棒电极为对电极, 所制备的催化剂电极为工作电极, 1.0 mol·L<sup>-1</sup>KOH 溶液为电解液, 采用电化学工作站(辰华 CHI660E)测量和研究工作电极的电催化性能。本研究所有电化学测试结果的电位值, 均换算为相对于标准氢电极(Resersible hydrogen electrode, RHE)。线性扫描伏安曲线(Linear sweep voltammetry, LSV)的扫描速率为 5 mV·s<sup>-1</sup>; 循环伏安曲线(Cyclic voltammetry, CV)在电位区间 0.8~0.9 V(vs RHE)之间以不同扫描速率(10~100 mV·s<sup>-1</sup>)对电极进行扫描。电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试频率范围为 0.1~10<sup>5</sup> Hz, 扰动电位幅值为 5 mV。所有电化学测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌、结构与组成分析

图 2(a~c)为 NF 和 3-NNB/NF 的 SEM 照片, 化学沉积之后, NF 骨架仍保持完整且被 Nd-Ni-B 合金镀层完全覆盖。与 NF 相比, 3-NNB/NF 电极表面较粗糙, 由低倍率 SEM 照片(图 2(b))可见, 样品呈典型的

海绵状多孔结构, 可以有效增大催化剂和电解液之间的接触面积, 增加催化活性位点的数量并改善电解质离子和氢气的扩散<sup>[29-30]</sup>。高倍率 SEM 照片表明镀层呈纳米结构。图 S1 为不同硝酸钕浓度制得的  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )的 SEM 照片, 随着稀土浓度的提高, 镀层表面更加平整光滑, 颗粒尺寸减小。当硝酸钕浓度为 5 g·L<sup>-1</sup>时, 纳米颗粒团聚严重。因此, 在后述表征实验中, 以形貌均一的 3-NNB/NF 为研究对象。从 EDX 元素分布图(图 2(d))分析, Ni:B:Nd 的原子比约为 1.65:1.06:0.19, 表明 3-NNB/NF 样品中存在 Nd、Ni、B 元素且各元素分布均匀。

用 TEM 对 3-NNB/NF 的形态和结构进行表征(图 3(a~b))。高分辨率 HRTEM(图 3(b))显示 Nd-Ni-B 纳米镀层为非晶态。同时, 选区电子衍射(SAED)图(图 3(b)插图)没有出现衍射环, 也验证了该结果。为进一步揭示 Nd-Ni-B/NF 合金的结构, 对从泡沫镍上刮下来的样品粉末进行 XRD 测试。图 4 为 0-NNB/NF 和 3-NNB/NF 的 XRD 图谱, 都是以  $2\theta=45^\circ$ 为中心的宽峰, 表明 0-NNB/NF 和 3-NNB/NF 镀层均为非晶态, 与 TEM 测试显示结果一致。根据文献[31]报道, 非晶态材料独特的结构在催化反应中的催化活性更高, 可以改善器件的性能。

### 2.2 电化学性能分析

图 5 为  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )电极在 1.0 mol·L<sup>-1</sup>KOH 水溶液中的析氢性能图, 从图 5(a~b)可以看出随着稀土 Nd 浓度的增大, 析氢过电位先减小而后增大, 加入稀土 Nd 可以提高 Ni-B 催化剂的析氢性能, 这是由于稀土 Nd 和 Ni-B 基质之间的交互作用, 添加 Nd 不仅促进非晶纳米结构

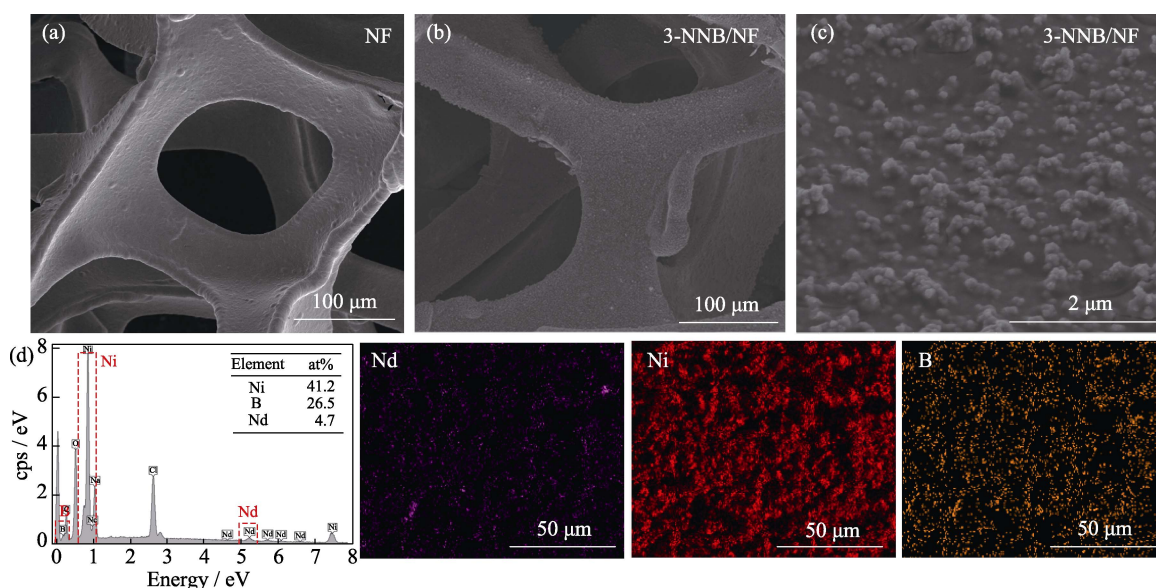


图 2 (a)NF 和(b,c)3-NNB/NF 的 SEM 照片, (d)3-NNB/NF 的 EDX 元素分布图  
Fig. 2 SEM images of (a) NF and (b,c) 3-NNB/NF, (d) EDX mappings of 3-NNB/NF

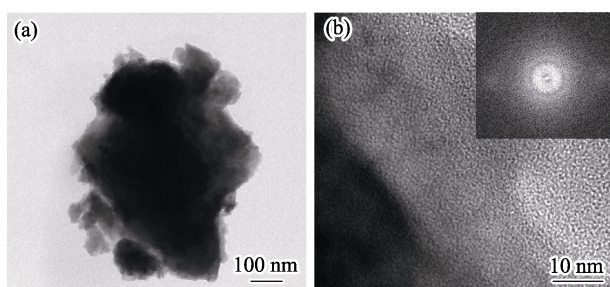


图 3 3-NNB/NF 的(a)TEM 和(b)HRTEM 照片((b)中插图为 SAED 图)

Fig. 3 (a) TEM and (b) HRTEM images of 3-NNB/NF with inset in (b) showing the corresponding SAED pattern

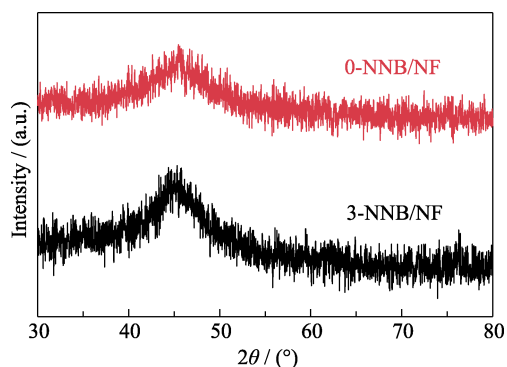


图 4 0-NNB/NF 和 3-NNB/NF 样品粉末的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of 0-NNB/NF and 3-NNB/NF powders

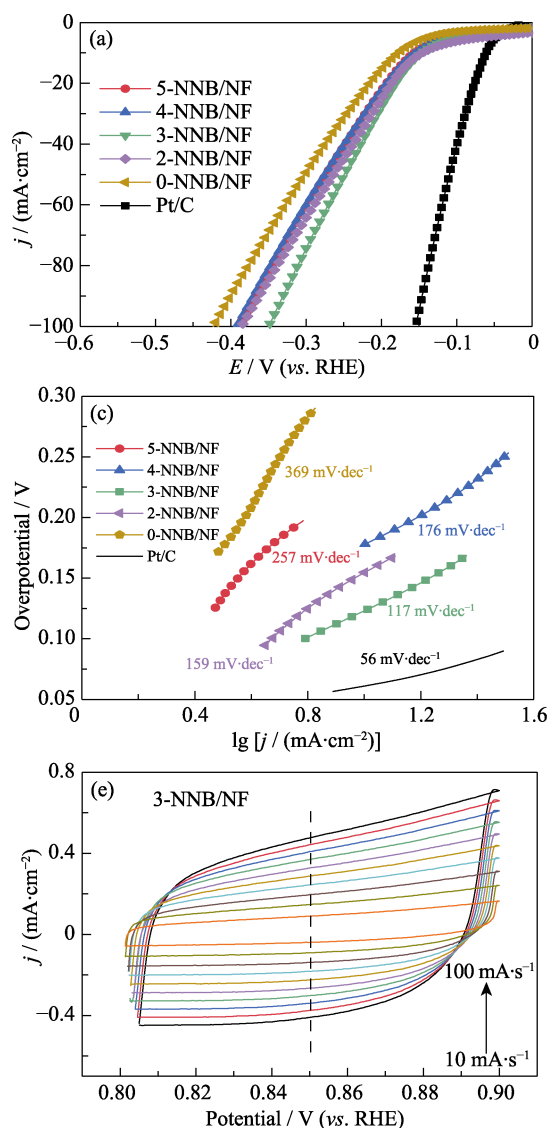


图 5 (a) $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )和 Pt/C 电极的 LSV 曲线, (b)在  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的过电位, (c)Tafel 曲线(源于(a))和(d)根据 Tafel 曲线外推得到的交换电流密度( $j_0$ ); (e)3-NNB/NF 电极的 CV 曲线; (f) $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )电极的充电双电层库仑曲线

Fig. 5 (a) LSV curves, (b) overpotentials at  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , (c) Tafel curves (derived from (a)) and (d) exchange current densities ( $j_0$ ) derived from the Tafel curves of  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ ) and Pt/C electrodes; (e) CV curves of 3-NNB/NF electrode at different scan rates; (f) Coulomb curves of charge double-layer capacitance of  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ ) electrodes

的形成, 而且与 Ni-B 形成吸附和解吸  $\text{H}_{\text{ads}}$  的空间结构, 增强了 HER 活性。进一步提高 Nd 浓度导致析

氢过电位增大是因为掺杂过多的稀土 Nd 使得催化剂发生团聚(如图 S1), 尺寸超过 100 nm, 抑制了暴

露的活性位点数量, 从而降低 HER 活性<sup>[32]</sup>。当稀土 Nd 浓度为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 电极的析氢过电位最小, 在  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下 3-NNB/NF 的析氢过电位仅  $180 \text{ mV}$ 。Tafel 斜率是评价 HER 反应动力学及反应机理的重要参数。如图 5(c)所示,  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )和 Pt/C 的 Tafel 斜率分别为 369, 159, 117, 176, 257 和  $56 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。析氢反应经历两个步骤, 第一步 Volmer 放电步骤, 第二步 Heyrovsky 脱附步骤或 Tafel 复合反应。Volmer, Heyrovsky 和 Tafel 反应对应的塔菲尔斜率分别约为 120, 40 和  $30 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ <sup>[33]</sup>。各电极的 Tafel 斜率均大于  $40 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , HER 的过程机理均为 Volmer-Heyrovsky 机理。通过将 Tafel 曲线外推至  $x$  轴计算得到的交换电流密度( $j_0$ )反映了电极材料在平衡条件下的本征催化活性<sup>[34]</sup>。从图 5(d)可以看出, 3-NNB/NF 电极的  $j_0$ ( $1.12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )明显大于 2-NNB/NF( $0.95 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )、4-NNB/NF( $0.81 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )和 5-NNB/NF( $0.66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )。高的  $j_0$  表明 3-NNB/NF 电极有着优异的催化性能。

为了进一步了解电催化活性增强的原因, 用循环伏安法(CV)在不同扫描速度下对样品进行测试, 所得结果以扫描速度为纵坐标,  $0.85 \text{ V}$  下的电流差为横坐标绘制电化学双层电容( $C_{dl}$ )曲线, 由  $C_{dl}$  估算电催化活性表面积(Electrocatalytic active surface area, ECSA)。图 S2 和图 5(e)为  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )电极在  $10\sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  不同扫描速率下所得 CV 曲线, 图 5(f)为相对应的充电双层电容曲线。0-NNB/NF, 2-NNB/NF, 3-NNB/NF, 4-NNB/NF 和 5-NNB/NF 的  $C_{dl}$  分别为 4.9, 6.8, 9.3, 8.6 和  $8.2 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。3-NNB/NF 具有最高的  $C_{dl}$ , 因此具有最大的电催化活性表面积。这主要归因于适量的稀土可以扩大 Ni-B 镀层的比表面积, 使电极表面活性位点增多, 析氢性能增强。并且根据文献[27]报道, 无定形结构的 Nd-Ni-B/NF 复合材料可提供大量暴露的边缘和更多的活性位点。此外, Nd-Ni-B 镀层直接沉积在 NF 上, 保证了良好的电子传递, 进一步提高了 Nd-Ni-B/NF 的电催化性能。

电化学交流阻抗(EIS)是反映催化剂表面的动力学规律、评价电极与液相电解质界面特性的重要手段<sup>[35]</sup>。图 6 为  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )电极的交流阻抗谱图。图中  $x$ -NNB/NF 阻抗谱图呈现规整的半圆弧, 其圆弧半径表征电荷转移电阻  $R_{ct}$ 。表 S1 为相应的拟合参数, 通过比较可知, 它们的电解液电阻( $R_s$ )大小相近, 电荷转移电阻的大小顺序是 0-NNB/NF( $1.578 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ )>5-NNB/NF( $1.543 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ )>4-NNB/NF( $1.455 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ )>2-NNB/NF( $1.310 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ )>3-NNB/NF( $1.279 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ )。该结果说明 3-NNB/NF

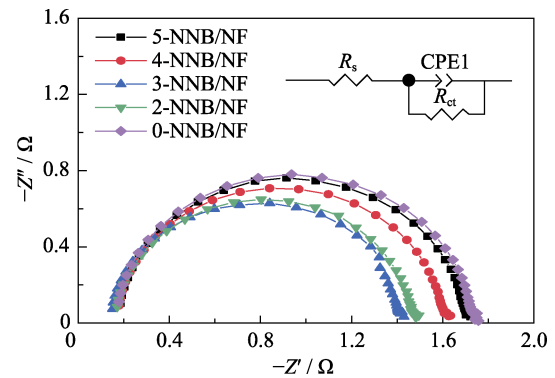


图 6  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )电极的电化学阻抗图谱, 插图为等效电路图

Fig. 6 Nyquist plots of  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ ) electrodes towards HER with inset showing the corresponding equivalent circuit

电极的电荷转移电阻小, 具有较快的电子转移速率。这主要归因于 3-NNB/NF 电极的非晶纳米结构提供了大量电催化活性位点。

为了进一步证明非晶态纳米材料具有更好的析氢性能, 对电极进行退火处理。考虑到高温条件下泡沫镍的结构变化和易脆现象, 对比以铜为基体的 3-NNB 镀层退火前后的析氢性能。图 S3 展示了 3-NNB/Cu 在氩气气氛下, 退火温度为  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 退火 4 h 后(3-NNB/Cu- $600 \text{ }^\circ\text{C}$ )的 SEM 照片、XRD 图谱及 LSV 曲线。退火后的镀层颗粒变得清晰可见, 颗粒尺寸明显增大, 平均尺寸约为  $720 \text{ nm}$ 。从图中可以推测随着退火温度升高, 镀层逐渐从非晶态转变为晶态。通过测试其 HER 性能并和非晶态 3-NNB/Cu 对比, 如图 S3(b)所示, 发现非晶态 3-NNB/Cu 的 HER 催化性能相比于晶态 3-NNB/Cu- $600 \text{ }^\circ\text{C}$  的过电位更低, 证明无定形结构能够有效提高 HER 催化性能, 这是因为非晶态合金的表面自由能较高, 处于亚稳状态, 而这种亚稳态结构可以有效降低氢原子在金属表面吸附的活化能, 使非晶态材料与同成分的晶态材料相比具有更高的催化活性<sup>[36]</sup>。

图 7(a)是不同温度下沉积的 NNB/NF- $y$  ( $y=25, 35, 45, 55$ )电极的 LSV 曲线。当电流密度为  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, NNB/NF-25, NNB/NF-35, NNB/NF-45 和 NNB/NF-55 电极的过电位分别为 255, 180, 239 和  $241 \text{ mV}$ , NNB/NF-35 的过电位最低, 催化活性最高。图 7(b)是 NNB/NF- $y$ ( $y=25, 35, 45, 55$ )的 Tafel 曲线, 沉积温度为 25, 35, 45 和  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  相对应样品的 Tafel 斜率分别为 138, 120, 121 和  $124 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。Tafel 斜率减小意味着随着电位升高, HER 速率增加越快。NNB/NF-35 具有较高的催化活性, 这是由于反应温度低会导致沉积反应不彻底, 而反应温度过高会

导致催化材料发生团聚,两者都会影响催化剂的催化性能。通过 Tafel 曲线推导得到的交换电流密度( $j_0$ )可以有效地说明电极材料固有的 HER 活性。NNB/NF-35 的交换电流密度为  $0.94 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  明显高于 NNB/NF-25( $0.26 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), NNB/NF-45

( $0.21 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和 NNB/NF-55( $0.23 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 表明 NNB/NF-35 催化剂的催化性能最佳。

NNB/NF- $y$ ( $y=25, 35, 45, 55$ ) 电极在非法拉第电流的电压区间以不同扫速( $10\sim 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 测得 CV 曲线(图 8(a~d)), 然后通过 CV 曲线计算电化学双层

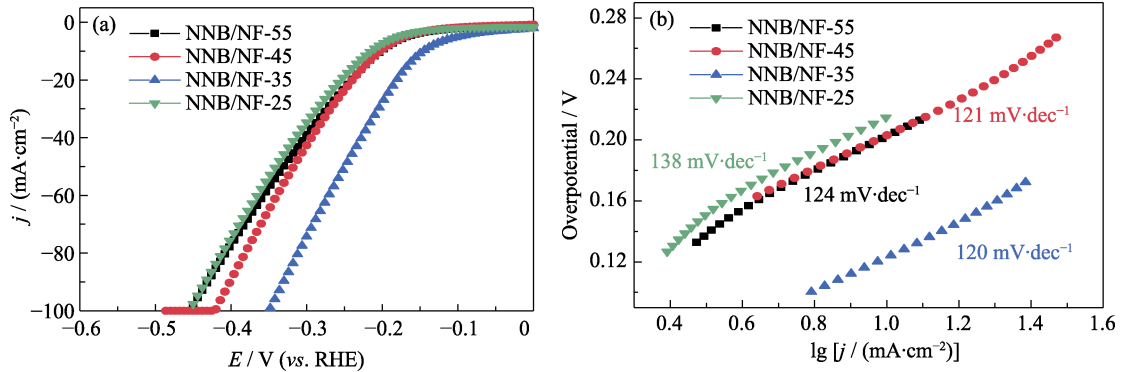


图 7 NNB/NF- $y$ ( $y=25, 35, 45, 55$ ) 电极的(a)LSV 曲线和(b)Tafel 曲线

Fig. 7 (a) LSV curves and (b) Tafel curves of NNB/NF- $y$ ( $y=25, 35, 45, 55$ ) electrodes

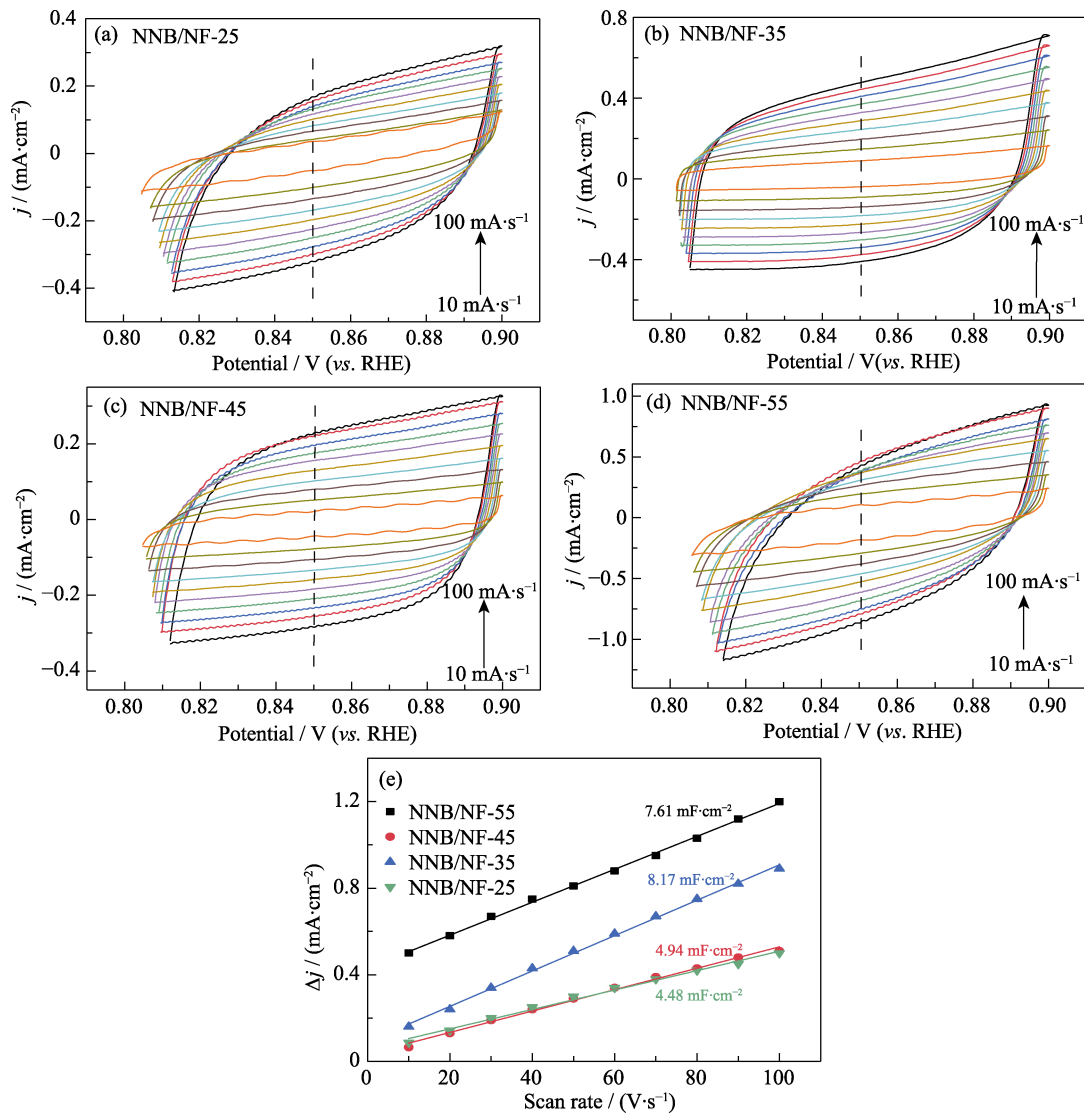


图 8 NNB/NF- $y$ ( $y=25, 35, 45, 55$ ) 电极(a~d)在不同扫描速率下的 CV 曲线和(e)充电双层库仑曲线

Fig. 8 (a-e) CV curves at different scan rates and Coulomb curves of charge double-layer capacitance for NNB/NF- $y$ ( $y=25, 35, 45, 55$ ) electrodes

电容  $C_{dl}$  以研究电催化活性表面积(ECSA)。由图 8(e) 可见, NNB/NF-35 电极的  $C_{dl}$  为  $8.17 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 明显高于 NNB/NF-25( $4.48 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), NNB/NF-45 ( $4.94 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和 NNB/NF-55( $7.61 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 表明 NNB/NF-35 电极具有更大的 ECSA。

为确定 Nd-Ni-B/NF 电极的法拉第效率, 采用排水法检测样品的产气量。如图 S4, 通过比较 NNB/NF-35 产  $\text{H}_2$  的测量值和理论值, 计算得到 NNB/NF-35 析氢法拉第效率接近 97.5%。稳定性也是评估催化材料必不可少的因素, 因此在  $-100 \text{ mV}$  恒电位下对 NNB/NF-35 电极电解水 12 h。如图 9(a) 所示, 在整个测试过程中, 电极的电流密度保持稳定, 表明电极具有较好的催化稳定性。此外, 对电极进行循环伏安耐久性测试, 2000 圈循环前后的 LSV 曲线近乎重合(图 9(b)), 表明 NNB/NF-35 电极在碱性介质中具有良好的稳定性。对电解前后电极形貌进行对比(图 S5), 可以发现电解 12 h 后的电极表面粗糙、颗粒变大, 这是由于在电解过程中电极表面发生了氧化反应<sup>[37]</sup>。同时, 本课题组研究了不同形状的电极对催化活性的影响, 如图 9(c) 所示。平坦和弯曲形状的 NNB/NF-35 电极的催化活性基本没有区别, 表明电极具有高柔韧性且 Nd-Ni-B 镀层与 NF 之间具有良好的附着力。将本研究的 Nd-Ni-B/NF

电极与文献报道的一些非贵金属催化剂进行比较(图 9(d)), 其 HER 活性可以和大多数已报道的非贵金属电催化剂相媲美。

### 3 结论

本研究以泡沫镍(NF)为基体, 通过简单的一步化学沉积法制备纳米非晶态结构的 Nd-Ni-B/NF 稀土复合电极。实验优化后确定: 当硝酸钕浓度为  $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温条件下获得的 Nd-Ni-B/NF 稀土复合电极的析氢性能最优。结果表明, 在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中,  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  电流密度下, 析氢过电位仅为  $180 \text{ mV}$ ; 析氢机理受 Volmer-Heyrovsky 步骤控制; 其 HER 性能经过 2000 圈循环或持续电解 12 h 后没有明显变化, 表明具有良好的长期稳定性。Nd-Ni-B/NF 优异的析氢性能可以归因于以下因素: 1) 加入稀土 Nd 促使催化剂生成非晶纳米结构, 改善了电极本征催化活性, 增大了 Nd-Ni-B/NF 的电催化活性表面积。2) 化学沉积法制备的 Nd-Ni-B 与 NF 基体之间具有较强的附着力, 增强了电极的电化学稳定性。3) NF 作为稳定的基体, 提供了大量的电子传递途径。

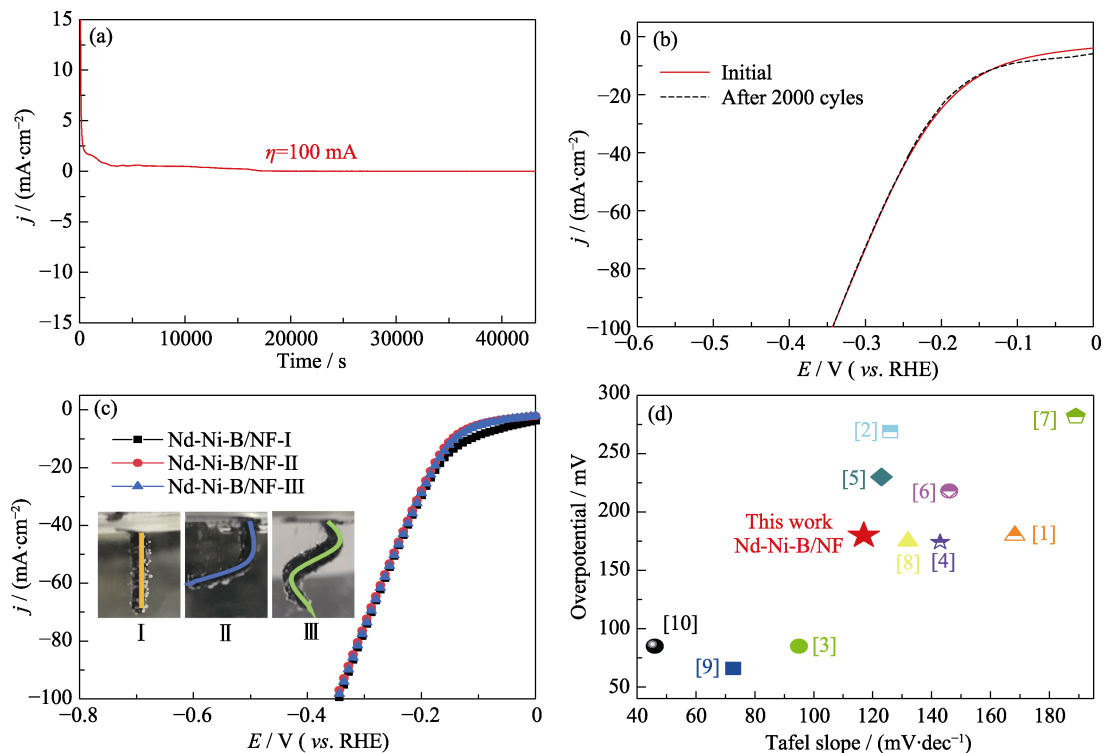


图 9 (a) NNB/NF-35 在  $100 \text{ mV}$  电位下电解 12 h 的电流-时间曲线; (b) 2000 圈循环伏安扫描前后的 LSV 曲线; (c) 不同形状的 NNB/NF-35 电极的极化曲线和数码照片(插图); (d) 不同非贵金属电催化材料在碱性溶液中的 HER 活性对比  
Fig. 9 (a)  $I$ - $t$  curve for NNB/NF-35 under  $100 \text{ mV}$  static overpotential for stability test 12 h; (b) Polarization curves of NNB/NF-35 before and after 2000 CV sweeps; (c) LSV curves and digital photos (insets) of NNB/NF-35 electrodes with different shapes; (d) Comparison of HER activities for different non-noble electrocatalytic materials in alkaline solution

## 补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20200450> 查看。

## 参考文献:

- [1] GAO Q, ZHANG W, SHI Z, *et al.* Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution. *Advanced Materials*, 2019, **31(2)**: 1802880.
- [2] DUAN J, CHEN S, ORTÍZ-LEDÓN C A, *et al.* Phosphorus vacancies that boost electrocatalytic hydrogen evolution by two orders of magnitude. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, **59(21)**: 8181–8186.
- [3] WAN X K, WU H B, GUAN B Y, *et al.* Confining sub-nanometer Pt clusters in hollow mesoporous carbon spheres for boosting hydrogen evolution activity. *Advanced Materials*, 2020, **32(7)**: 1901349.
- [4] NWANEBU E O, YAO Y, OMANOVIC S. The influence of Ir content in  $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_{1-x}\text{Ir}_x$ -oxide anodes on their electrocatalytic activity in oxygen evolution by acidic and alkaline water electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, **865**: 114122.
- [5] DONG X, YAN H, JIAO Y, *et al.* 3D hierarchical V-Ni-based nitride heterostructure as a highly efficient pH-universal electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7(26)**: 15823–15830.
- [6] WANG H F, CHEN L, PANG H, *et al.* MOF-derived electrocatalysts for oxygen reduction, oxygen evolution and hydrogen evolution reactions. *Chemical Society Reviews*, 2020, **49(5)**: 1414–1448.
- [7] BAYATSARMADI B, ZHENG Y, RUSSO V, *et al.* Highly active nickel-cobalt/nanocarbon thin films as efficient water splitting electrodes. *Nanoscale*, 2016, **8(43)**: 18507–18515.
- [8] CHEN Z, QING H, ZHOU K, *et al.* Metal-organic framework-derived nanocomposites for electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Progress in Materials Science*, 2020, **108**: 100618.
- [9] PENG K, ZHOU J, GAO H, *et al.* Emerging one-/two-dimensional heteronanostructure integrating SiC nanowires with  $\text{MoS}_2$  nanosheets for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(17)**: 19519–19529.
- [10] ZHANG P, WANG M, YANG Y, *et al.* Electroless plated Ni-B<sub>x</sub> films as highly active electrocatalysts for hydrogen production from water over a wide pH range. *Nano Energy*, 2016, **19**: 98–107.
- [11] XU N, CAO G, CHEN Z, *et al.* Cobalt nickel boride as an active electrocatalyst for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5(24)**: 12379–12384.
- [12] SHI J L, SHENG M Q, WU Q, *et al.* Preparation of electrode materials of amorphous Co-W-B/carbon cloth composite and their electro-catalytic performance for electrolysis of water. *Chinese Journal of Materials Research*, 2020, **34(4)**: 263–271.
- [13] GAO W, WEN D, HO J C, *et al.* Incorporation of rare earth elements with transition metal-based materials for electrocatalysis: a review for recent progress. *Materials Today Chemistry*, 2019, **12**: 266–281.
- [14] RÖBNER L, ARMBRÜSTER M. Electrochemical energy conversion on intermetallic compounds: a review. *ACS Catalysis*, 2019, **9(3)**: 2018–2062.
- [15] WU G, LI N, DAI C S, *et al.* Electrochemical preparation and characteristics of Ni-Co-LaNi<sub>3</sub> composite coatings as electrode materials for hydrogen evolution. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, **83**: 307–314.
- [16] ZHU Y, CHEN B, CHENG T, *et al.* Deposit amorphous Ni-Co-B-RE (RE=Ce, Gd and Nd) on nickel foam as a high performance and durable electrode for hydrogen evolution reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, **878**: 114552.
- [17] ROSALBINO F, DELSANTE S, BORZONE G, *et al.* Electrocatalytic behaviour of Co-Ni-R (R=Rare earth metal) crystalline alloys as electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33(22)**: 6696–6703.
- [18] GAO Z, YANG Z, LI Y, *et al.* Improving the phase stability and cycling performance of  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ -type RE-Mg-Ni alloy electrodes by high electronegativity element substitution. *Dalton Transactions*, 2018, **47(46)**: 16453–16460.
- [19] WANG M F, XIAO D H, ZHOU P F, *et al.* Effects of rare earth yttrium on microstructure and properties of Mg-Al-Zn alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **742**: 232–239.
- [20] LI H, LI H, DAI W, *et al.* Preparation of the Ni-B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **238(1)**: 119–130.
- [21] XIA W S, FAN Y, JIANG Y S, *et al.* Local surface state of amorphous NiP and NiB alloy catalysts. *Applied Surface Science*, 1996, **103(1)**: 1–9.
- [22] JIN H, LIU X, JIAO Y, *et al.* Constructing tunable dual active sites on two-dimensional  $\text{C}_3\text{N}_4$ @MoN hybrid for electrocatalytic hydrogen evolution. *Nano Energy*, 2018, **53**: 690–697.
- [23] ZHANG L, YIN J, WEI K, *et al.* Fabrication of hierarchical  $\text{SrTiO}_3$ @ $\text{MoS}_2$  heterostructure nanofibers as efficient and low-cost electrocatalysts for hydrogen-evolution reactions. *Nanotechnology*, 2020, **31(20)**: 205604.
- [24] KHANI H, GRUNDISH N S, WIPF D O, *et al.* Graphitic-shell encapsulation of metal electrocatalysts for oxygen evolution, oxygen reduction, and hydrogen evolution in alkaline solution. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(1)**: 1903215.
- [25] WANG Y, ZOU K, WANG D, *et al.* Highly efficient hydrogen evolution from the hydrolysis of ammonia borane solution with the Co-Mo-B/NF nanocatalyst. *Renewable Energy*, 2020, **154**: 453–460.
- [26] SUN H, XU X, YAN Z, *et al.* Superhydrophilic amorphous Co-B-P nanosheet electrocatalysts with Pt-like activity and durability for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6(44)**: 22062–22069.
- [27] YU P, WANG F, SHIFA T A, *et al.* Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: a focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 2019, **58**: 244–276.
- [28] SHI J, SHENG M, WU Q, *et al.* Preparation of electrode materials of amorphous Co-W-B/carbon cloth composite and their electro-catalytic performance for electrolysis of water. *Chinese Journal of Materials Research*, 2020, **34(4)**: 263–271.
- [29] CHAUDHARI N, JIN H, KIM B, *et al.* Nanostructured materials on 3D nickel foam as electrocatalysts for water splitting. *Nanoscale*, 2017, **9(34)**: 12231–12247.
- [30] ZHAO Y, ZHAO M, DING X, *et al.* One-step colloid fabrication of nickel phosphides nanoplate/nickel foam hybrid electrode for high-performance asymmetric supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2019, **373**: 1132–1143.
- [31] ZHU J, HU L, ZHAO P, *et al.* Recent advances in electrocatalytic hydrogen evolution using nanoparticles. *Chemical Reviews*, 2020, **120(2)**: 851–918.
- [32] DU Z, JANNATUN N, YU D, *et al.* C60-decorated nickel-cobalt phosphide as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 2018, **10(48)**: 23070–23079.
- [33] WU Z Y, HU B C, WU P, *et al.*  $\text{Mo}_2\text{C}$  nanoparticles embedded within bacterial cellulose-derived 3D N-doped carbon nanofiber networks for efficient hydrogen evolution. *NPG Asia Materials*, 2016, **8(7)**: e288–e288.
- [34] VIJ V, SULTAN S, HARZANDI A M, *et al.* Nickel-based electrocatalysts for energy-related applications: oxygen reduction, oxygen evolution, and hydrogen evolution reactions. *ACS Catalysis*, 2017, **7(10)**: 7196–7225.
- [35] SHARMA L, KHUSHWAHA H S, MATHUR A, *et al.* Role of molybdenum in Ni-MoO<sub>2</sub> catalysts supported on reduced graphene oxide for temperature dependent hydrogen evolution reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, **265**: 208–217.
- [36] ANANTHARAJ S, NODA S. Amorphous catalysts and electrochemical water splitting: an untold story of harmony. *Small*, 2020, **16(2)**: 1905779.
- [37] DENG B, ZHOU L, JIANG Z, *et al.* High catalytic performance of nickel foam supported  $\text{Co}_2\text{P-Ni}_2\text{P}$  for overall water splitting and its structural evolutions during hydrogen/oxygen evolution reactions in alkaline solutions. *Journal of Catalysis*, 2019, **373**: 81–92.



补充材料:

## 非晶 Nd-Ni-B/NF 稀土复合电极材料的制备及其析氢性能

朱云娜<sup>1</sup>, 陈必清<sup>1</sup>, 程天舒<sup>2</sup>, 杜 婵<sup>1</sup>, 张士民<sup>1</sup>, 赵 静<sup>1</sup>

(1. 青海师范大学 化学化工学院, 西宁 810000; 2. 中国科学技术大学 纳米科学技术学院, 苏州 215000)

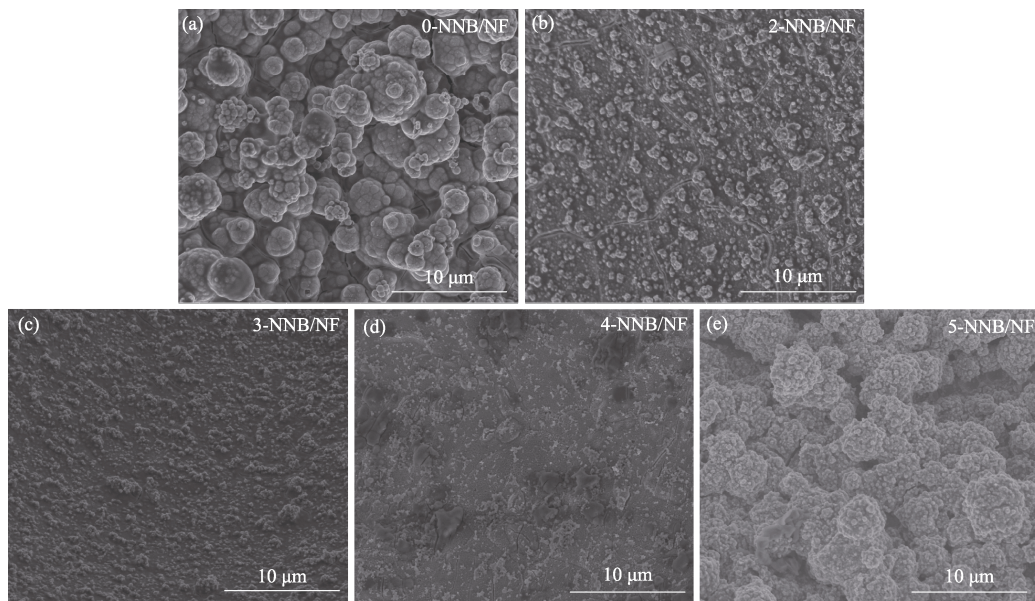
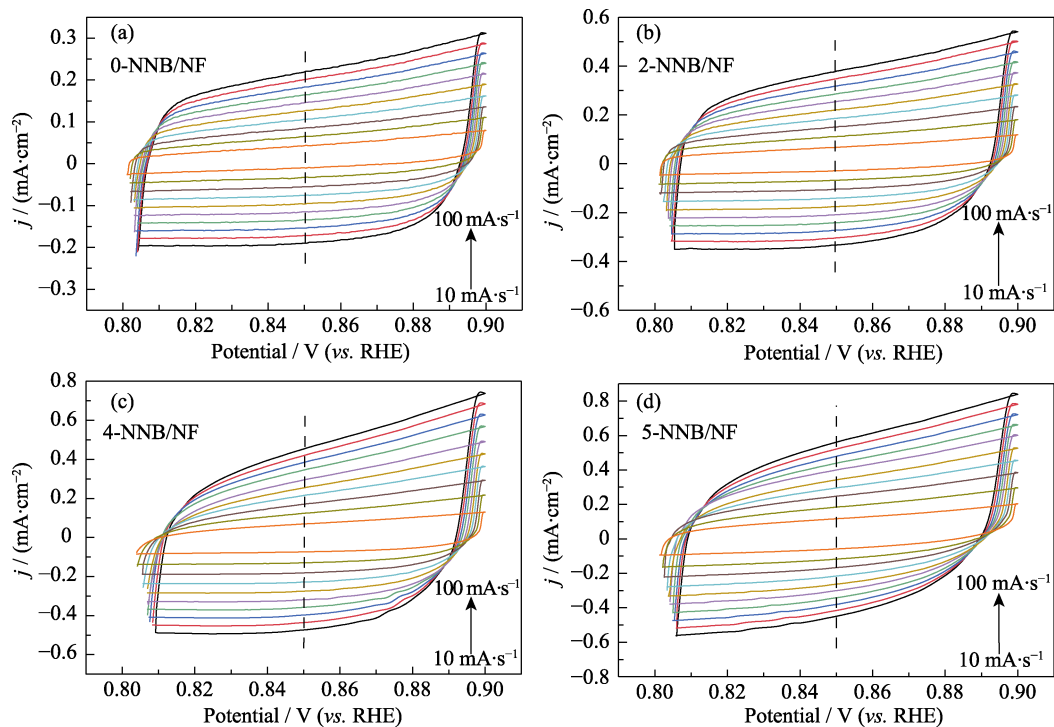
图 S1  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )样品的 SEM 照片Fig. S1 SEM images of  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )图 S2  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )电极在不同扫描速率下的 CV 曲线Fig. S2 CV curves at different scan rates for  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )

表 1  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ )电极的 electrochemical 交流阻抗参数  
Table S1 EIS parameters of  $x$ -NNB/NF( $x=0, 2, 3, 4, 5$ ) electrodes

Electrode	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$
0-NNB/NF	0.195	1.573	1.578
2-NNB/NF	0.167	1.294	1.310
3-NNB/NF	0.152	1.261	1.279
4-NNB/NF	0.165	1.438	1.455
5-NNB/NF	0.166	1.536	1.543

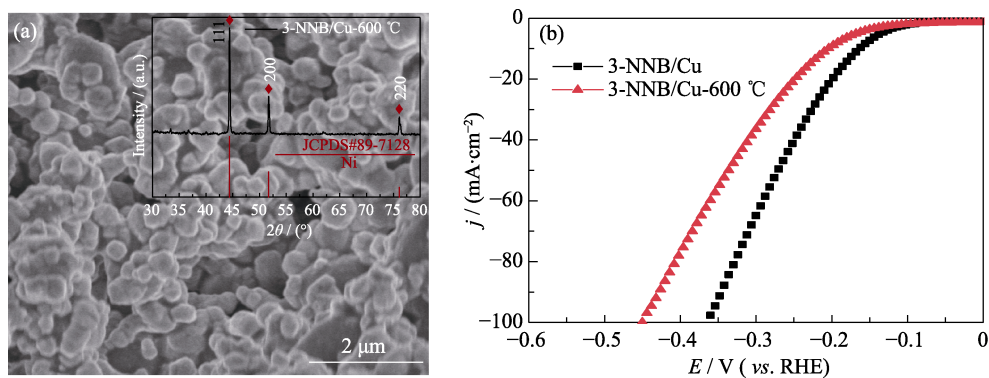


图 S3 (a)3-NNB/Cu-600 °C 的 SEM 照片和 XRD 图谱及(b)3-NNB/Cu 和 3-NNB/Cu-600 °C 的 LSV 曲线

Fig. S3 (a) SEM image and XRD pattern of 3-NNB/Cu-600 °C; (b) LSV curves of 3-NNB/Cu and 3-NNB/Cu-600 °C

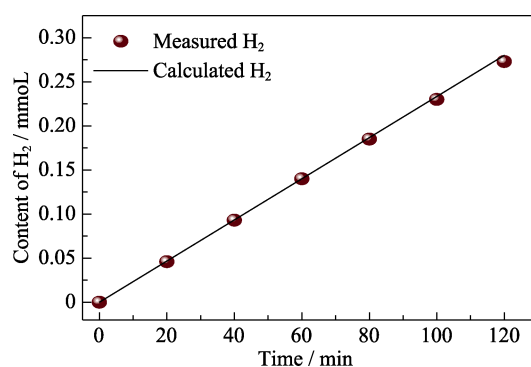


图 S4 NNB/NF-35 电极在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 的法拉第效率  
Fig. S4 Faradaic efficiencies for HER catalyzed by NNB/NF-35 in  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH

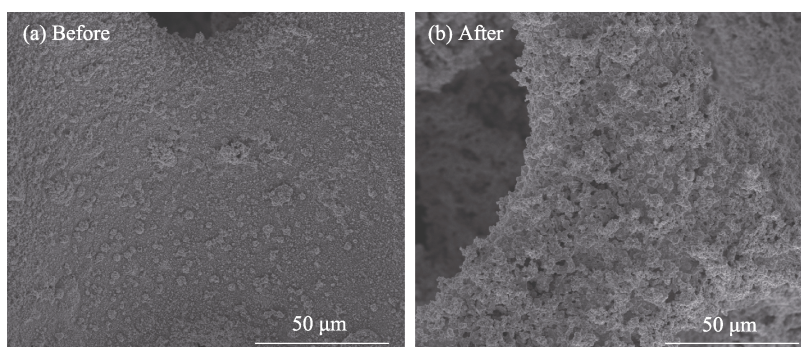


图 S5 NNB/NF-35 电极电解 12 h(a)前(b)后的 SEM 照片  
Fig. S5 SEM images of NNB/NF-35(a) before and (b) after the HER measurement for 12 h

表 S2 非贵金属催化剂在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 介质中 HER 催化性能的对比  
**Table S2 Comparison of the electrocatalytic HER activity for representative nonprecious HER catalysts in  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH electrolyte**

Catalyst	Current density@Overpotential	Tafel slope/( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	Ref.
Nd-Ni-B/NF	$20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @180 mV	117	This work
Ni-Co/RuO <sub>2</sub>	$50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @180 mV	168.3	[1]
Ni-Fe-S/Ti	$50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @126 mV	269	[2]
V-Ni <sub>2</sub> P NSAs/CC	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @85 mV	95	[3]
Ni-Fe-P	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @174.2 mV	142.9	[4]
Ni/NiS	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @230 mV	123	[5]
FeP Nanorod	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @218 mV	146	[6]
Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> /NC	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @282 mV	189	[7]
FeCoP Nanoarrays	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @175 mV	132	[8]
Ni <sub>2</sub> P-NiSe <sub>2</sub>	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @66 mV	72.6	[9]
Ni-Co-P/NF	$10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @85 mV	46	[10]

### 参考文献:

- [1] ZHOU Q, DUAN D, FENG J. Preparation of Ni-Co/RuO<sub>2</sub> composite electrode and electrocatalytic activity for hydrogen evolution. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, **35(12)**: 2301–2310.
- [2] LU H, HE X, YIN F, *et al.* Preparations of nickel-iron hydroxide/sulfide and their electrocatalytic performances for overall water splitting. *Journal of Electrochemistry*, 2020, **26(1)**: 136–147.
- [3] WEN L, YUA J, XING C, *et al.* Flexible vanadium-doped Ni<sub>2</sub>P nanosheet arrays grown on carbon cloth for efficient hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 2019, **11(10)**: 4198–4203.
- [4] SI Y, REN Y, ZHAO Y, *et al.* Electrodeposition of Ni-Fe-P amorphous alloy hydrogen evolution cathode material and its de-alloying treatment. *Surface Technology*, 2020, **49(9)**: 175–181.
- [5] CHEN G F, MA T Y, LIU Z Q, *et al.* Efficient and stable bifunctional electrocatalysts Ni/Ni<sub>x</sub>M<sub>y</sub> (M=P, S) for overall water splitting. *Advanced Functional Materials*, 2016, **26(19)**: 3314–3323.
- [6] LIANG Y, LIU Q, ASIRI A M, *et al.* Self-supported FeP nanorod arrays: a cost-effective 3D hydrogen evolution cathode with high catalytic activity. *ACS Catalysis*, 2014, **4(11)**: 4065–4069.
- [7] BAYATSARMADI B, ZHENG Y, RUSSO V, *et al.* Highly active nickel-cobalt/nanocarbon thin films as efficient water splitting electrodes. *Nanoscale*, 2016, **8(43)**: 18507–18515.
- [8] MA M, ZHU G, XIE F, *et al.* Homologous catalysts based on Fe-doped CoP nanoarrays for high-performance full water splitting under benign conditions. *ChemSusChem*, 2017, **10(16)**: 3188–3192.
- [9] LIU C, GONG T, ZHANG J, *et al.* Engineering Ni<sub>2</sub>P-NiSe<sub>2</sub> heterostructure interface for highly efficient alkaline hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **262**: 118245.
- [10] YU C, XU F, LUO L, *et al.* Bimetallic Ni-Co phosphide nanosheets self-supported on nickel foam as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 2019, **317(10)**: 191–198.