

# 金属镍铜负载钒氧化物的高效电解产氢性能

孙强强, 陈子璇, 杨子玥, 王毅梦, 曹宝月

(商洛学院 化学工程与现代材料学院, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 商洛市石墨烯技术与应用研究中心, 商洛 726000)

**摘要:** 镍基电极材料是碱性电解水中最具工业应用前景的过渡金属催化剂, 而其缓慢的析氢反应动力学及低活失活问题仍亟待解决。本研究以泡沫镍(NF)为基底, 采用一步循环伏安法制备了主晶相为独立分相的多晶态金属镍铜合金、夹杂有少量非晶态  $V_2O_5$  相、具有三维多孔团簇结构的金属镍铜负载钒氧化物电催化剂( $VO_x$ -NiCu/NF)。纳米颗粒、团簇交织形成的微米孔及泡沫镍的一级微孔共同构成了  $VO_x$ -NiCu/NF 的三级多孔微纳结构, 使其电催化活性面积增加了 28 倍, 并在析氢反应中表现出优异的催化性能。在碱性介质中, 获得  $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的析氢电流密度,  $VO_x$ -NiCu/NF 需要的过电势( $\eta_{10}$ )仅为 35 mV, 表现出类铂的催化活性, 具有优异的长效稳定性及强劲的耐用性。电极表面形成的多孔团簇结构, 显著增加了催化活性位点并为物质传递提供大量通道。镍铜合金及非晶态  $V_2O_5$  相, 在一定程度协同改善了材料的固有析氢活性。理想的组成及独特的结构特性提高了  $VO_x$ -NiCu/NF 的催化性能, 其中结构优势对其最优效能起主导作用。动力学分析发现,  $VO_x$ -NiCu/NF 在析氢过程遵循 Volmer-Heyrovsky 机理, 即表面活性氢原子的电化学脱附为电荷转移过程的决速步骤, 为后续深入研究催化机制奠定了基础。

**关键词:** 镍铜合金; 钒氧化物; 析氢反应; 团簇结构; 协同效应

中图分类号: TQ151; O611 文献标志码: A

## Amorphous Vanadium Oxide Loaded by Metallic Nickel-copper towards High-efficiency Electrocatalyzing Hydrogen Production

SUN Qiangqiang, CHEN Zixuan, YANG Ziyue, WANG Yimeng, CAO Baoyue

(Research Centre of Grapheme Technology and Application, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, School of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

**Abstract:** Nickel-based electrocatalytic material is considered one of the cost-optimal transition metal catalysts in alkaline water electrolysis due to its accessible industrial-applicability. Nevertheless, slow hydrogen evolution kinetics and low activation are still the grand challenges. Herein, we report a three-dimensional porous cluster structure vanadium oxide implanting into nickel-copper alloy electrocatalyst with phase-separation metallic nickel and copper as the main crystal phase mixed up with amorphous vanadium oxide phase, which is fabricated *in situ* on nickel foam (NF) by one-step cyclic voltammetry. The tri-hierarchical porous micro-nano structure of  $VO_x$ -NiCu/NF was constructed by

收稿日期: 2022-10-24; 收到修改稿日期: 2022-12-25; 网络出版日期: 2022-12-28

基金项目: 陕西省科协青年人才托举计划项目(20200613); 商洛学院科研发展平台专项(22KYZX01); 大学生创新创业训练计划项目(S202211396016)

The Youth Talent Support Program of Shaanxi University Science and Technology Association (20200613); Scientific Research Development Platform Special Project of Shangluo University (22KYZX01); National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program (S202211396016)

作者简介: 孙强强(1985-), 男, 博士, 副教授. E-mail: sqq3c118@slxy.edu.cn

SUN Qiangqiang (1985-), male, PhD, associate professor. E-mail: sqq3c118@slxy.edu.cn

通信作者: 曹宝月, 副教授. E-mail: 231052@slxy.edu.cn

CAO Baoyue, associate professor. E-mail: 231052@slxy.edu.cn

nanoparticles of which micropores were created by clusters. This nickel foam micropores endows the target catalyst with a 28-fold increased electrochemically active surface area (ECSA), comparable to Pt-like catalytic activity towards hydrogen evolution reaction (HER). Encouragingly,  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  needs merely 35 mV ( $\eta_{10}$ ) to drive  $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  towards HER in alkaline medium. In addition, the as-prepared  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  exhibits excellent long-time stability and durability. These data suggest that the formation of cluster structure, piled by nanoparticles, creates a large number of surface micropores, which greatly enhance the active sites and provide abundant material transfer channels for HER. Formation of NiCu alloy and amorphous  $\text{V}_2\text{O}_5$  phase synergistically boost the intrinsic HER activity to a certain extent. Simultaneously, the ideal composition and unique structural characteristics of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  contribute to the superior catalytic performance with the structural advantage responsible for the predominant effect. On the basis of kinetic analysis, the HER at  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  proceed *via* a Volmer-Heyrovsky mechanism, where chemical desorption of hydrogen adsorbed is regarded as the rate-limiting step. Therefore, this study lays a foundation for promotion electrocatalytic hydrogen production.

**Key words:** nickel-copper alloy; vanadium oxide; hydrogen evolution reaction; cluster structure; synergistic effect

电解水制氢是人类社会追求可持续发展能源最简单而有效的途径之一<sup>[1-2]</sup>。而开发具有高经济性、高活性、高稳定性的催化剂是获得氢气的关键。目前,铂基贵金属是市场上最有效的析氢电催化剂,但稀缺性及高成本限制了其规模化实际应用<sup>[3-5]</sup>。因此,开发高丰度、低成本、高活性,能持续产生氢气、满足工业应用的非贵金属基电催化剂来替代贵金属催化剂是解决上述问题的关键。由于在碱性介质中突出的催化活性,镍和不锈钢常被用作工业电解水的阴极材料,但金属表面具有显著的氢吸附或氧扩散,会引起强烈的化学腐蚀,导致其在长期的水电解过程中常发生严重的失活现象<sup>[6-8]</sup>。

近来,越来越多的科研工作者聚焦于开发镍、铁、钴、钼、钒基材料的氢氧化物、硫化物、磷化物、硒化物等电催化剂<sup>[9-13]</sup>。但碱性介质中缺少质子,少有催化剂能与商业 Pt/C 匹敌。因此,设计开发在碱性介质中高效且稳定的析氢催化剂具有重要意义。Gong 等<sup>[14]</sup>报道了一种  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  包覆 NiO/Ni 的复合电催化剂,在析氢反应中表现出高活性和超强稳定性。研究发现  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层在保护核心 NiO/Ni 活性位避免氧化和聚集中起到了重要作用。Li 课题组<sup>[15]</sup>也开发了一种新型 N 包覆的镍基催化材料,并证实了包覆 N 对材料本征活性具有促进作用。包覆 N 使得催化剂表面活性 H 原子吸附与产物  $\text{H}_2$  分子脱附达到理想平衡,从而具有良好的催化活性及稳定性。尽管高活性非贵金属催化剂已有诸多报道,人们还是迫切希望能以简单温和的方法开发出高效耐用的催化剂来满足商业电解槽的需求。

铜和镍是本征析氢活性仅次于贵金属的金属,两者的最外层电子结合形成金属间的协同电催化作用,能明显提高单一金属的催化析氢能力<sup>[16]</sup>。镍铜

基电极材料因其优异的析氢性能、低廉的成本以及丰富的储量,已成为工业化制氢领域替代商业 Pt/C 的候选电极材料之一<sup>[17]</sup>。钒氧化物具有良好的反应活性、较高的比容量,已广泛应用于能源储存、催化和气相变色领域<sup>[18-20]</sup>。在工业电解水制氢中, $\text{V}_2\text{O}_5$  通常作为一种电解质添加剂,通过形成富钒沉淀有效去除阴极表面的氢化物,激活 Ni 阴极表面失活的活性位点。无论是复合氧化物还是复合异质金属,引入 V 原子可以调整紧邻原子的电子结构,或增强费米能级附近的态密度,均能显著改善材料的本征析氢活性<sup>[21-23]</sup>。He 等<sup>[24]</sup>通过一步水热合成获得了镍钒双氢氧化物纳米片(NiV-LDH/NF),在碱性介质中表现出优良的析氢活性和耐用性,电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时需要的过电位为 114 mV。Dey 等<sup>[25]</sup>用水热法合成的  $\text{V}_{10}\text{O}_{24}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  是一种在酸性介质中促进析氢反应的电催化剂, $\eta_{10}$  为 118 mV,循环 11 h 后,其活性仍保持在原来的 90%左右。

为推进廉价过渡金属镍铜合金在电解水产氢中的应用进程,开发更加高效、耐用的镍铜基电极材料是关键。本研究利用 V 原子改善临近金属原子本征析氢活性的特性,以泡沫镍为基板,采用循环伏安法将  $\text{V}_2\text{O}_5$  引入镍铜合金体系,构建了一种用于高效耐用的镍铜钒复合电催化剂。借助材料在电解水制氢反应中的电化学性能,解析其产生高效能的原因。

## 1 实验方法

取纯度 99.9%、规格  $2.0 \text{ cm}\times 0.5 \text{ cm}\times 0.05 \text{ cm}$  的泡沫镍(NF),分别在  $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸溶液和无水乙醇溶液中超声预处理 15 min,去除表面杂质,

再以超纯水清洗 3 次后自然晾干。分别以偏钒酸钠( $\text{NaVO}_3$ )为钒源, 配置含  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NiSO}_4$ 、 $12.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  的电解质溶液, 移取混合液 50 mL 置于三孔电解池。以 NF 为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 搭建标准三电极体系。采用循环伏安法, 设置电位窗口、扫描速度、沉积圈数等参数, 电沉积后以超纯水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 自然晾干后得到目标催化剂  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 。不添加钒源, 按上述沉积方案制备  $\text{NiCu/NF}$  作为对比电极。贵金属催化剂  $\text{Pt/C/NF}$  依前期研究成果<sup>[17]</sup>制备。以催化剂的析氢活性为指标, 采用单因素控制变量法<sup>[26]</sup>优化钒源浓度、电位窗口、扫描速度、沉积圈数等参数。研究中使用的试剂及仪器、目标催化剂的物理表征及电化学测试过程详见补充材料 S1~S3。

## 2 结果与讨论

以泡沫镍为基板, 采用循环伏安法制备钒基镍铜复合电催化剂时, 为获得具有多孔微纳结构的  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ , 电沉积过程的钒源浓度、电位窗口、扫描速度、沉积圈数等参数会直接影响目标催化剂的形貌、结构及组成, 进而影响其电化学性能。因此, 着重研究了这三因素的影响, 相应制备方案及分析结果见补充材料图 S1~S4。参数优化后选定的方案如下: 配置 50 mL 含  $7.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaVO}_3$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NiSO}_4$ 、 $12.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  的溶液, 移至 50 mL 电解池中, 设置电位窗口为  $-2.1\sim-1.0 \text{ V}$ , 扫描速度为  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 沉积 8 圈, 经超纯水和无水乙醇洗涤、晾干后, 获得具有多孔微纳结构的  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 。

### 2.1 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 的物理表征

利用 FESEM 及 EDX 分析测定优选  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的表观形貌、元素组成及分布, 结果见图 1 和图 2。

对比图 1(a, b)可知,  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  完整地保留了泡沫镍的三维网状结构, 其孔径为  $300\sim 500 \mu\text{m}$ , 获得的 V-NiCu 薄膜均匀生长在泡沫镍的骨架表面。合金薄膜与泡沫镍骨架间的附着力较强, 有助于其在水电解过程中表现出良好的催化稳定性。而电流在泡沫镍表面流动时的趋肤效应<sup>[17]</sup>, 使得大量合金沉积物积聚于泡沫镍微孔边缘处, 形成的毛刺结构能显著增强材料的表面粗糙度。高倍率 SEM 照片(图 1(c, d))中,  $\phi\sim 250 \text{ nm}$  的纳米颗粒团聚形成尺寸  $1\sim 3 \mu\text{m}$  的团簇结构, 进一步堆积互联后形成了大量分布均匀的二级微孔结构, 与泡沫镍的一级微孔共

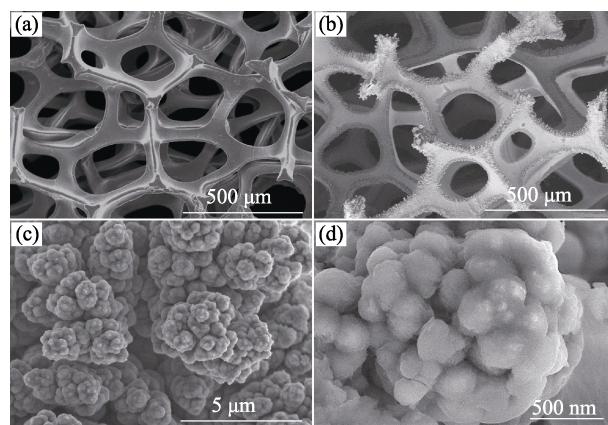


图 1 (a)空白泡沫镍及(b-d) $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在不同放大倍数下的 SEM 照片

Fig. 1 Different magnification SEM images of bare NF (a) and optimal  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  magnified by (b-d) 60000 times

同构成了  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的三级微纳结构, 不仅能增大电催化活性面积, 还能加速催化剂固相界面与电解液之间的物质传递, 并有效促进表面气泡的高速逃逸, 显著改善材料的催化性能。

EDX 能谱图(图 2(a))中, 由 Ni、Cu、V、O 四种元素组成了  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的表层薄膜, 钒氧元素的摩尔比近似 2:5, 初步表明形成了  $\text{V}_2\text{O}_5$ 。在图 2(b)元素分布图中, 镍元素分布于微孔团簇结构的背底部分, 铜元素分布于整个区域, 而钒、氧元素则主要分布于团簇结构的突起部分, 表明泡沫镍骨架的表面先形成 NiCu 合金相, 再在外层形成  $\text{V}_2\text{O}_5$  相的薄膜, 为在催化过程中提升本征析氢活性奠定基础。为分析复合沉积物薄膜的物相, 测定 V-NiCu 薄膜的 XRD 图谱, 见图 2(c)。在  $2\theta=44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$ 、 $76.4^\circ$  处出现了 Ni(PDF 70-1849)的(111)、(200)、(220)晶面的衍射峰<sup>[27]</sup>, 而在  $2\theta=43.3^\circ$ 、 $50.4^\circ$ 、 $74.1^\circ$  处分别出现了 Cu(PDF 85-1326)的(111)、(200)、(220)晶面<sup>[28]</sup>的特征峰, 表明  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的主晶相是由金属态的 Ni 和 Cu 构成的独立分相的镍铜合金。谱图中未观察到其他特征衍射峰, 钒元素可能以非晶态的钒氧化物形式存在。

为进一步确证 V-NiCu 薄膜的微观结构、晶型结构及元素价态, 测定了 V-NiCu 薄膜的 TEM、HRTEM 照片及 XPS 图谱, 结果如图 3 和图 4 所示。

图 3(a)中常规形貌的纳米颗粒结构与 SEM 分析结果相符。对图 3(a)的整个区域进行傅里叶变换(FFT)后得到 SAED 图(插图), 不同直径的衍射环进一步证实了复合薄膜的多晶形态, 其中较暗的离散斑点的晶面间距  $d$  与 Ni(111)、Ni(200)、Ni(220)和 Cu(111)、Cu(200)、Cu(220)六个晶面吻合。图 3(b)  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的高分辨透射电镜照片(HRTEM)中,

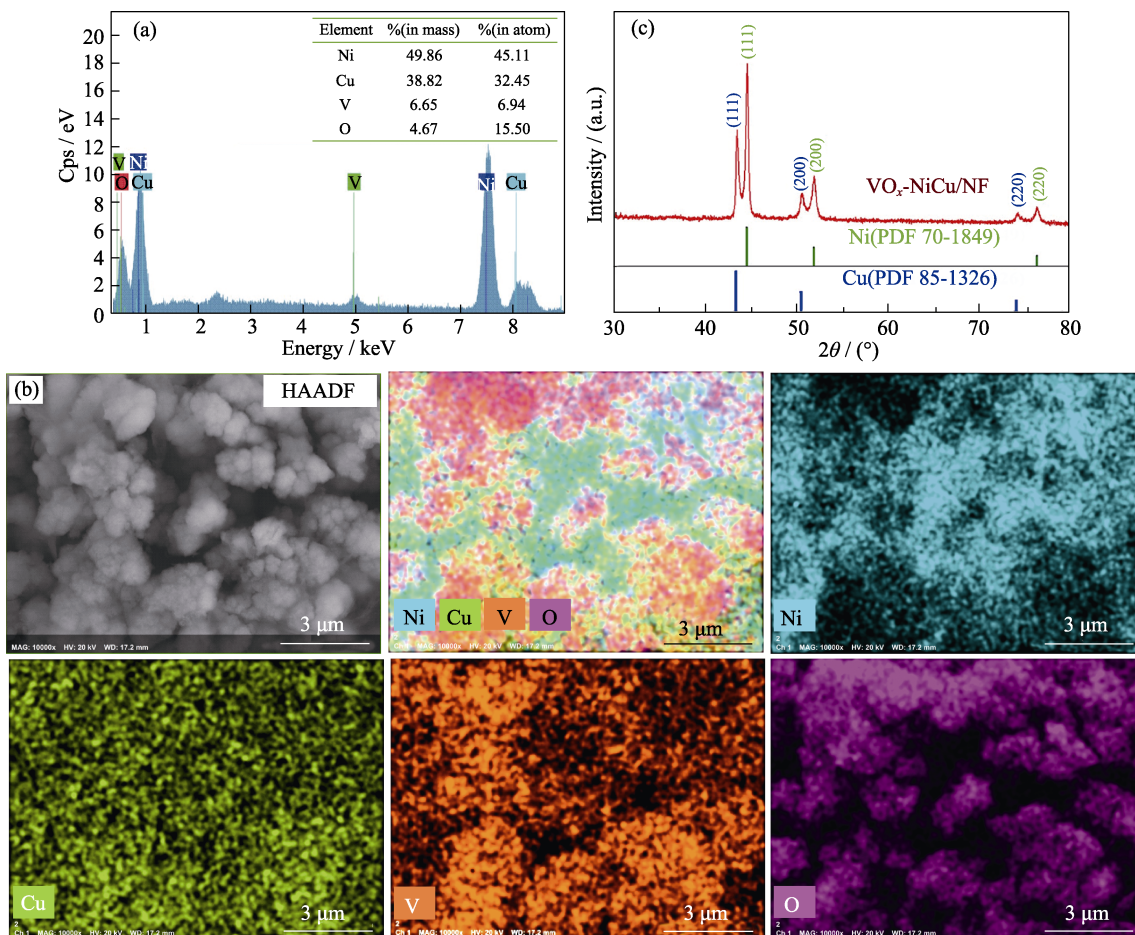


图 2  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的(a)EDX 能谱图、(b)元素分布及(c)XRD 谱图  
Fig.2 (a) EDX, (b) element mappings and (c) XRD patterns of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$

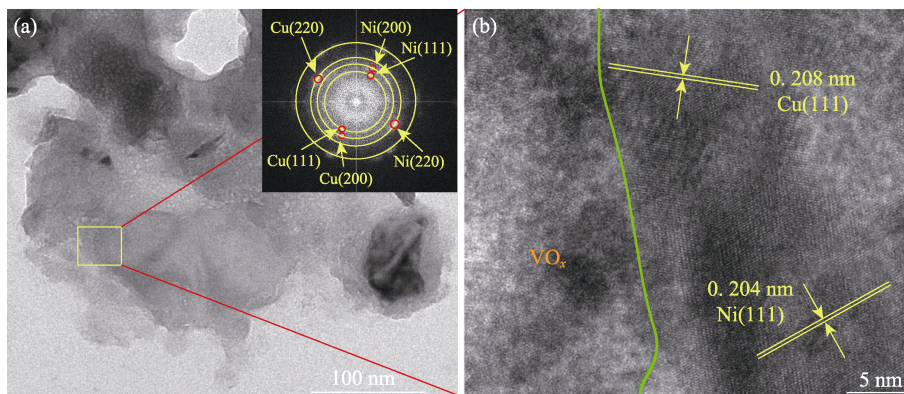


图 3  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的(a)TEM 照片(插图为选区电子衍射图样)及(b)HRTEM 照片  
Fig.3 (a) TEM image with insert showing corresponding SAED image and (b) HRTEM image of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$

亦可以清晰观察到不同方向的晶格条纹, 其中晶面间距为 0.204 和 0.208 nm 的晶格条纹分别对应 Ni(111)和 Cu(111)晶面<sup>[29]</sup>, 进一步证实了 V-NiCu 薄膜中存在金属态 Ni 和 Cu 相。图 3(b)中还出现了一条不太显著的相界面(绿线处), 界面右侧为镍铜合金相, 而左侧  $\text{VO}_x$  区域未出现任何晶格条纹, 佐证了钒氧化物的非晶态结构。

图 4(a)为  $\text{Ni}2p$  的高分辨 XPS 图谱, 在结合能为

853.2 和 870.2 eV 处出现了一对显著的分裂能为 17.0 eV 的自旋轨道峰, 分别对应 Ni(0)的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  轨道<sup>[30]</sup>。在 855.9 和 873.7 eV 处出现了一对分裂能为 17.8 eV 的特征轨道峰, 同时还伴随着一对结合能为 861.9 和 880.2 eV 的卫星峰, 这归属于 Ni(II)的自旋轨道  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ <sup>[31]</sup>, 表明 V-NiCu 薄膜中的镍元素以 Ni(0)和 Ni(II)形式存在, Ni(II)的形成源于循环伏安电沉积过程生成的少量  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。

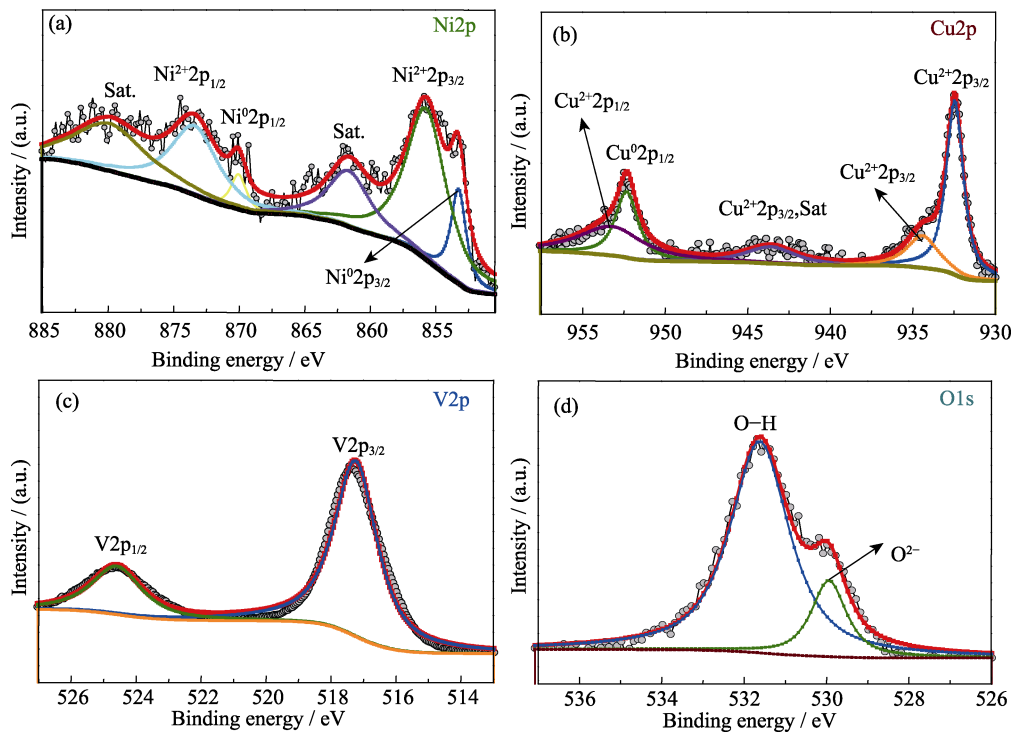


图 4  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的(a)Ni2p, (b)Cu2p, (c)V2p 和(d)O1s 的 XPS 谱图  
Fig. 4 (a) Ni2p, (b) Cu2p, (c) V2p, and (d) O1s XPS spectra of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$

在 Cu2p 的高分辨 XPS 谱图(图 4(b))中, Cu2p 的自旋轨道峰分裂为两个特征峰  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ , 分别出现在 932.5 和 952.5 eV 处, 分裂能达到 20.0 eV, 与金属 Cu 的自旋轨道峰位置相符<sup>[32]</sup>。而在结合能为 934.4 和 953.7 eV 处出现了一对微弱的自旋轨道峰, 分裂能为 19.3 eV, 这归属于 CuO 中 Cu(II) 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  轨道, 同时在 943.6 eV 处还出现了 Cu(II)  $2p_{3/2}$  轨道的卫星峰。这表明催化剂中铜元素主要以金属 Cu 形式存在, 还夹杂有少量的 CuO, 这可能是电沉积过程发生局部氧化所致。

图 4(c)为 V2p 的高分辨 XPS 图谱, 在结合能为 517.3 和 524.6 eV 处出现了归属于  $\text{V}_2\text{O}_5$  中 V(V)  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  轨道分裂峰, 表明薄膜中钒元素主要以 +5 价的形式存在<sup>[33]</sup>。在图 4(d)中, O1s 的高分辨 XPS 谱图出现了两个光电子发射峰, 对应氧元素的两种键合形式。结合能为 529.8 eV 的光电子发射峰属于  $\text{V}_2\text{O}_5$  中的 V-O 键<sup>[34]</sup>, 结合能为 531.6 eV 的发射峰归因于氧化过程中形成的少量  $\text{Ni(OH)}_2$  中的羟基氧。XPS 谱图进一步证实了催化剂薄膜中镍铜合金的形成, 同时还表明薄膜中钒元素主要以  $\text{V}_2\text{O}_5$  相存在, 只是在循环伏安电沉积过程形成了少量的  $\text{Ni(OH)}_2$  相和 CuO 相。

## 2.2 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 电极在析氢反应中的电催化性能

为评价目标催化剂在电催化过程的电催化活性,

以  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  为工作电极, 在标准三电极体系中采用线性扫描伏安法测定其在析氢反应中的极化(LSV)曲线及塔菲尔(Tafel)曲线, 同时对比空白泡沫镍(NF)和商用玻碳电极(Pt/C/NF)的电化学性能, 测试结果如图 5 所示。

图 5(a)和图 S5 为 NF、NiCu/NF、 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  以及 Pt/C/NF 电极在析氢反应中的极化曲线及相应析氢过电位。图 S5 中,  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的  $\eta_{10}$  为 35 mV, 稍高于同条件下 Pt/C/NF 贵金属催化剂(29 mV), 但显著低于同条件下 NiCu/NF(105 mV)和空白 NF(224 mV), 表明泡沫镍上成功负载了钒氧化物与镍铜合金, 大幅提升了其在析氢反应中的催化性能, 表现出类铂的催化活性, 优于目前文献报道的大多数非贵金属析氢电极材料(表 1)。图 5(b)为 NF、NiCu/NF、 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  以及 Pt/C/NF 电极在析氢过程的塔菲尔(Tafel)曲线及斜率。如图所示,  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极在析氢过程中的 Tafel 斜率仅为  $36.9 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 其动力学特性极为接近同条件下的 Pt/C/NF ( $27.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ), 显著优于 NiCu/NF( $88.9 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )和空白 NF( $118.2 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ),  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在析氢反应中展现出优良动力学特性, 仅次于商业铂碳催化剂。

电催化剂的耐用性及长效稳定性是评价其工业应用的重要依据。本研究分别采用多电流阶跃、循环伏安法和计时电位法测试其稳定性和耐用性。图 5(c)为多电流阶跃过程的响应曲线, 每个递增的电流阶段

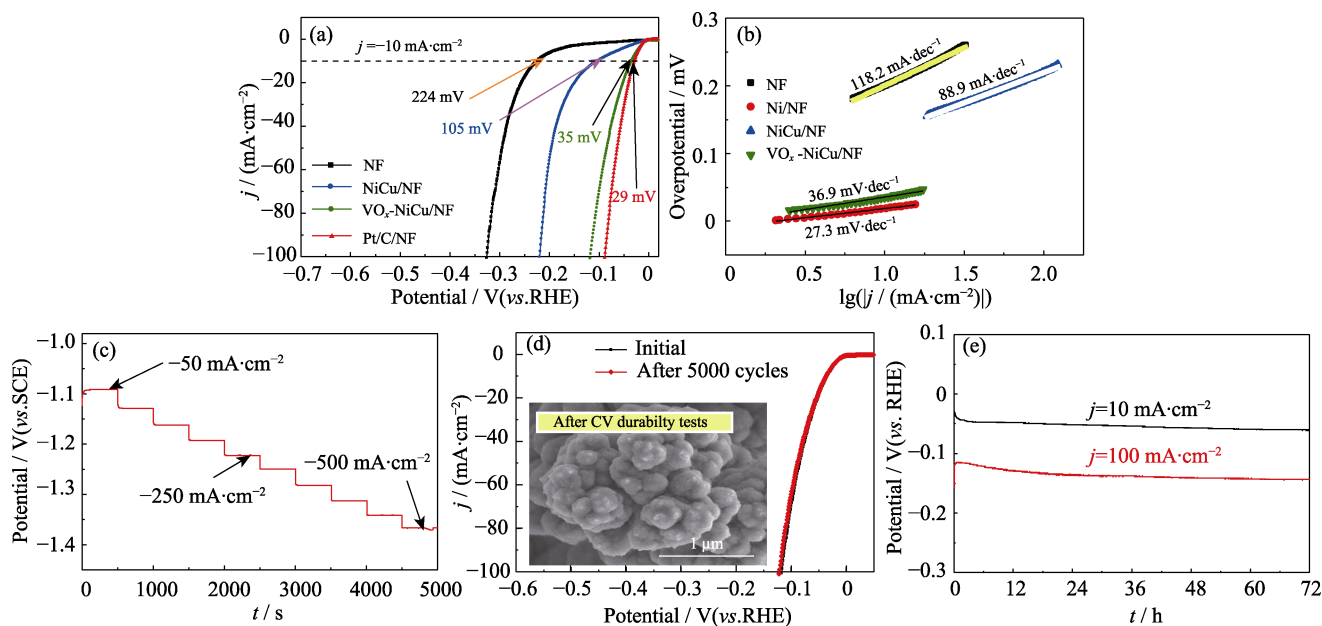


图 5  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的(a)析氢极化曲线, (b)Tafel 曲线及以(c)多电流阶跃法, (d)循环伏安法, (e)计时电位法测试的 72 h 催化稳定性结果

Fig. 5 (a) LSV curves and (b) Tafel plots of electrodes towards HER, (c, d) durability and stability tests of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  towards the HER by (c) multistep, (d) CV curves before and after 5000 cycles with insert showing SEM image after 5000 cycles, and (e) chronopotentiometry of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  for 72 h

Colorful figures are available on website

表 1  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  与近期文献报道的析氢催化剂( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液)性能

Table 1 HER activities of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  with recently reported electrocatalysts in  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH alkaline solution

Material	Tafel slope/ ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$\eta_{10}/\text{mV}$	Ref.
$\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$	36.9	35	This work
Co@N-CNT	94.0	44	[35]
FeCoNi-HNTAs	37.5	58	[36]
NiFeV/NF	62.0	125	[37]
Ni-Ce-Pr-Ho/NF	121.6	78	[38]
N/C/MoP	51.3	169	[39]
$\text{Co}_x\text{Py}/\text{Ni}_x\text{P}_y\text{-NPC}$	84.0	126	[40]
Ni/Mo <sub>2</sub> C/NC	63.0	180	[41]
Ni-B/graphene	148	187	[42]
$\text{CoS}_2/\text{MoS}_2/\text{NC}$	80.0	215	[43]

都呈现平稳状态, 甚至在 $-500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  也仅出现极小的电位波动, 表明  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在析氢过程快速充电、物质传递及气体消散均表现良好<sup>[44]</sup>。图 5(d) 为循环伏安法耐用性测试前后的 LSV 极化曲线。对比发现, 测试前后的两条曲线几乎重合, 表明循环 5000 圈后  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的催化活性几乎没有衰减, 且耐用性测试后仍由纳米颗粒形成团簇结构(图 5(d)插图)。图 S6 中样品的晶型结构及元素组成几乎没有变化, 进一步证实其在催化析氢中的机械强度及

耐用性良好。图 5(e)为  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极在电流密度 10 和  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下催化 72 h 的时间电位响应曲线, 催化过程中其析氢过电位波动均不超过 40 mV, 表明  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在析氢反应中具有优异的长效稳定性。对比长效稳定性测试前后的析氢极化曲线(图 S7(a)), 电流密度  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下的析氢过电位仅增加了 34 mV, 并且长效催化后电极材料中由团簇交织形成的多孔结构仍保存完好, 进一步证实电极材料良好的机械强度及催化稳定性。随着催化时间延长(图 S7(b)), 泡沫镍微孔边缘处因电流的趋肤效应所形成的毛刺结构会逐渐脱落, 从而导致催化剂的活性快速衰减, 难以保持 72 h 内的催化效率。

### 2.3 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 的电催化性能参数

$\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在碱性( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH)介质中表现出类铂的电化学析氢活性。为探究其高电催化活性及动力学特性的根源, 分别测定了  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在析氢过程的电催化活性面积(ECSA)、电荷转移电阻以及本征析氢活性, 结果如图 6 所示。

电极材料的 ECSA 越大, 在催化反应中暴露的催化活性位点就越多, 催化反应越充分, 产氢效率越高。基于电催化活性面积(ECSA)与双电层电容( $C_{dl}$ )的正比关系<sup>[45]</sup>, 采用循环伏安法测定  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在析氢过程的 CV 曲线及充电双电层库仑曲线, 结果如图 6(a, b)和图 S8 所示。依据 CV 曲线

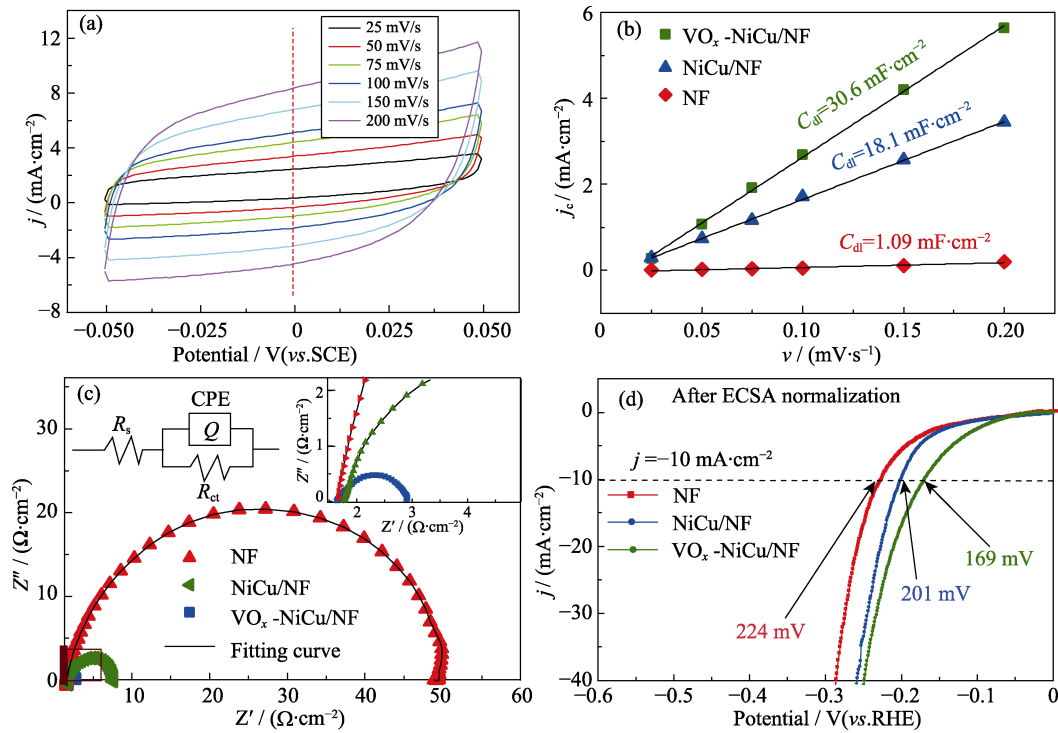


图 6  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的(a)循环伏安曲线, (b)双电容曲线, (c)交流阻抗谱图(插图为等效电路)及(d)归一化的 LSV 曲线

Fig. 6 (a) CV curves, (b) double-layer capacitance curves, (c) Nyquist plots with insert showing equivalent circuit and LSV curves by ECSA normalization of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  towards HER

Colorful figures are available on website

中 0 电位时充电电流( $j_c$ )与扫描速率( $v$ )的线性关系, 换算求得  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极的  $C_{dl}$  为  $30.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ECSA 为  $765 \text{ cm}^2$ , 较空白泡沫镍的  $1.09 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $27.25 \text{ cm}^2$  增大了 28 倍。究其根由, 由纳米颗粒聚集形成的团簇结构交织互联后形成了  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  独特的三维多孔结构, 使材料的比表面积大幅提升。多级微纳结构使催化剂活性相与电解液充分浸润, 物料传输更加快速, 催化剂表面的气体泡沫快速消散, 从而在析氢反应中呈现出优异的催化活性。

图 6(c)是空白 NF、NiCu/NF 和  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在析氢过程的奈奎斯特(Nyquist)曲线。根据等效电路图的拟合结果, 电极在自高频区向低频区的扫描过程均呈现清晰的圆弧特征, 说明固液两相界面上的电荷传递过程为析氢反应的决速步骤, 也表明电极表面的析氢动力学均受电化学反应控制<sup>[46]</sup>。根据拟合数据(图 S9),  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )仅为  $2.56 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ , 显著低于 NiCu/NF( $5.82 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 更远低于空白泡沫镍( $48.8 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 表明  $\text{VO}_x\text{-NiCu}$  与 NF 基底复合, 使材料的导电性逐步增强, 电荷传输速率也随之增大, 进一步加快析氢反应的动力学速率, 使其呈现优异的催化动力学特性。

除了活性位点的数量, 单位催化位点的本征活性是决定电催化材料析氢性能的关键。为实现析氢

活性的归一化<sup>[30]</sup>, 本研究通过 ECSA 校正了  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的析氢极化曲线, 结果如图 6(d)所示。经过校正, NiCu/NF 电极的析氢过电位( $\eta_{10}$ )为 201 mV, 较空白 NF 降低了 23 mV, 这归因于负载镍铜合金显著提升了材料的固有活性。引入 Cu 原子能改善 Ni 原子对活性 H 原子的吸附性能<sup>[17]</sup>, 从而提升材料的本征析氢活性。校正后  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极的  $\eta_{10}$  仅为 169 mV, 相比 NiCu/NF 下降了 32 mV, 这是源于  $\text{VO}_x$  相对材料固有活性的贡献。根据本课题组的研究<sup>[47]</sup>, 复合 V 不仅促进了高度无序金属态 Ni 的形成, 还导致电子从 Ni 原子向  $\text{VO}_x$  转移, 加速活性氢原子吸附及氢分子脱附, 从而显著改善了固有析氢活性。总之, 三维多孔结构的特性, NiCu 合金与  $\text{VO}_x$  相的协同析氢效应, 共同提升了  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的催化性能, 其中多孔微纳结构对改进催化活性起主导作用。

## 2.4 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 的析氢反应机理分析

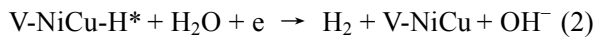
根据两电子反应模型, 碱性介质中的析氢反应通常包括了三个基元反应:

1) 电化学吸附步骤—Volmer 反应, 这是析氢反应的必经步骤。当 Volmer 反应为析氢过程的决速步骤时, HER 反应遵循“迟缓放电机理”, Tafel 斜率约为  $118.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

2) 化学脱附步骤—Tafel 反应。当 Tafel 反应为析氢过程的决速步骤时, HER 反应遵循“复合脱附机理”, Tafel 斜率约为  $29.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。

3) 电化学脱附步骤—Heyrovsky 反应。当 Heyrovsky 反应为析氢过程的决速步骤时, HER 反应遵循“电化学脱附机理”, 此时 Tafel 斜率约为  $39.4 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。

依据 Tafel 斜率可以推测析氢过程可能的反应历程<sup>[48]</sup>。VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 在析氢过程中的 Tafel 斜率为  $36.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ , 表明其催化动力学过程遵循 Volmer-Heyrovsky 两步基元反应的路径, Heyrovsky 反应即电极表面的活性氢原子的电化学脱附为决速步骤。在 Volmer 步骤, H<sub>2</sub>O 分子吸附在 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 表面 Ni 原子的活性位点上, 发生电化学还原形成吸附的 H\* 和 OH<sup>-</sup>。在 Heyrovsky 步骤, 吸附在电极表面 Ni 活性位点上的一个氢原子与一个水分子直接结合, 生成 H<sub>2</sub> 分子从电极表面逸出, 发生的反应方程式如下:



### 3 结论

采用一步循环伏安法成功制备了具有多孔微纳结构、能高效析氢的 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 电催化剂。研究发现: 以  $7.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaVO}_3$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiSO}_4$ 、 $12.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$  作为电解质溶液, 设置电位窗口为  $-2.1 \sim -1.0 \text{ V}$ , 扫描速度为  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 沉积 8 圈, 采用循环伏安法获得了多孔结构的 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF。纳米颗粒、团簇交织形成的微米孔以及泡沫镍的一级微孔共同构成了 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 的多孔微纳结构。表征结果发现, 催化剂复合薄膜由 Ni、Cu、V、O 四元素组成, 镍铜合金相构成薄膜的主晶相, 钒元素以非晶态 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 形式存在复合薄膜中。VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 在析氢反应中表现出优异的催化活性及动力学特性,  $\eta_{10}$  仅为  $35 \text{ mV}$ , 且长效稳定性及耐用性突出, 为其在电解水产氢领域的工业化应用奠定基础。纳米颗粒交织构成多孔结构的特性, 使其电催化活性面积增加了 28 倍, 为催化过程提供了大量活性位点, 再加上 V、Ni、Cu 三者的协同析氢效应, 共同提升了 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 的催化性能。

### 补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220625> 查看。

### 参考文献:

- [1] WANG J, FENG X C, HEDMAN D, *et al.* Enhancing the hydrogen evolution reaction on MoS<sub>2</sub> flakes by cold plasma treatment. *Electrochemistry Communications*, 2022, **137**: 107250.
- [2] HA T D C, DO H H, LEE H, *et al.* A GO/CoMo<sub>3</sub>S<sub>13</sub> chalcogel heterostructure with rich catalytic Mo-S-Co bridge sites for the hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 2022, **14(26)**: 9331.
- [3] CHANDRASEKARAN S, YAO L, DENG L B, *et al.* Recent advances in metal sulfides: from controlled fabrication to electrocatalytic, photocatalytic and photoelectrochemical water splitting and beyond. *Chemical Society Reviews*, 2019, **48(15)**: 4178.
- [4] ZHANG J Q, ZHAO Y F, XIN G, *et al.* Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Nature Catalysis*, 2018, **1(12)**: 985.
- [5] WANG D L, LI H P, DU N, *et al.* Single platinum atoms immobilized on monolayer tungsten trioxide nanosheets as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31(23)**: 2009770.
- [6] GONG M, WANG D Y, CHEN C C, *et al.* A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research*, 2016, **9(1)**: 28.
- [7] PLETCHER D, LI X H. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(23)**: 15089.
- [8] SYMES D, TAYLOR-COX C, HOLYFIELD L, *et al.* Feasibility of an oxygen-getter with nickel electrodes in alkaline electrolyzers. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2014, **3(2)**: 27.
- [9] LI Y P, WANG W T, CHENG M Y, *et al.* Environmentally benign general synthesis of nonconsecutive carbon-coated RuP<sub>2</sub> porous microsheets as efficient bifunctional electrocatalysts under neutral conditions for energy-saving H<sub>2</sub> production in hybrid water electrolysis. *Catalysis Science & Technology*, 2022, **12(13)**: 4339.
- [10] SUN Y T, DING S, XU S S, *et al.* Metallic two-dimensional metal-organic framework arrays for ultrafast water splitting. *Journal of Power Sources*, 2021, **494**: 229733.
- [11] KONKENA B, MASA J, XIA W, *et al.* MoSSe@reduced graphene oxide nanocomposite heterostructures as efficient and stable electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 2016, **29**: 46.
- [12] FABER M S, DZIEDZIC R, LUKOWSKI M A, *et al.* High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS<sub>2</sub>) micro- and nanostructures. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136(28)**: 10053.
- [13] CHEN S, WANG C L, LIU S, *et al.* Boosting hydrazine oxidation reaction on CoP/Co Mott-Schottky electrocatalyst through engineering active sites. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, **12(20)**: 4849.
- [14] GONG M, ZHOU W, KENNEY M J, *et al.* Blending Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into NiO-Ni electrocatalyst for sustained water splitting. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54(41)**: 11989.
- [15] LI Y B, TAN X, CHEN S, *et al.* Processable surface modification of nickel-heteroatom (N, S) bridge sites for promoted alkaline hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58(2)**: 461.
- [16] GONG M, ZHOU W, TSAI M C, *et al.* Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. *Nature Communications*, 2014, **5**: 4695.
- [17] SUN Q Q, DONG Y J, WANG Z L, *et al.* Synergistic nanotubular copper-doped nickel catalysts for hydrogen evolution reactions. *Small*, 2018, **14(14)**: 1704137.
- [18] FLEISCHMANN S, JACKEL N, ZEIGER M, *et al.* Enhanced



- electrochemical energy storage by nanoscopic decoration of endohedral and exohedral carbon with vanadium oxide via atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 2016, **28(8)**: 2802.
- [19] CONCEPCION P, KNOZINGER H, LOPEZ NIETO J M, *et al.* Characterization of supported vanadium oxide catalysts. nature of the vanadium species in reduced catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106(10)**: 2574.
- [20] CHEN J L, CHANG C C, HO Y K, *et al.* Behind the color switching in gas ochromic VO<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17(5)**: 3482.
- [21] LIU J N, CUI J S, SUN J H, *et al.* Hierarchical nickel-vanadium nanohybrid with strong electron transfer for accelerated hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 2020, **528**: 146982.
- [22] PENG X Y, HUANG C, ZHANG B, *et al.* Vanadium carbide nanodots anchored on N doped carbon nanosheets fabricated by spatially confined synthesis as a high-efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 2021, **490**: 229551.
- [23] WEN L L, YU J, XING C C, *et al.* Flexible vanadium-doped Ni<sub>2</sub>P nanosheet arrays grown on carbon cloth for an efficient hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*, 2019, **11(10)**: 4198.
- [24] HE D Y, CAO L Y, HUANG J F, *et al.* In-situ optimizing the valence configuration of vanadium sites in NiV-LDH nanosheet arrays for enhanced hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, **47**: 263.
- [25] DEY K K, JHA S, KUMAR A, *et al.* Layered vanadium oxide nanofibers as impressive electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta*, 2019, **312**: 89.
- [26] JIANG L L, XU S S, XIA B K, *et al.* Defect engineering of graphene hybrid catalysts for oxygen reduction reactions. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(2)**: 215.
- [27] PENG Y H, GENG Z G, ZHAO S T, *et al.* Pt single atoms embedded in the surface of Ni nanocrystals as highly active catalysts for selective hydrogenation of nitro compounds. *Nano Letters*, 2018, **18(6)**: 3785.
- [28] LIANG J, FAN Z Y, CHEN S, *et al.* Hierarchical NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosheets@halloysite nanotubes with ultrahigh capacitance and long cycle stability as electrochemical pseudocapacitor materials. *Chemistry of Materials*, 2014, **26(15)**: 4354.
- [29] HAO J H, YANG W S, HUANG Z P, *et al.* Superhydrophilic and superaerophobic copper phosphide microsheets for efficient electrocatalytic hydrogen and oxygen evolution. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, **3(16)**: 1600236.
- [30] SURYANTO B H R, WANG Y, HOCKING R K, *et al.* Overall electrochemical splitting of water at the heterogeneous interface of nickel and iron oxide. *Nature Communications*, 2019, **10**: 5599.
- [31] LUO P, ZHANG H J, LIU L, *et al.* Targeted synthesis of unique nickel sulfide (NiS, NiS<sub>2</sub>) microarchitectures and the applications for the enhanced water splitting system. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9(3)**: 2500.
- [32] XU H, FENG J X, TONG Y X, *et al.* Cu<sub>2</sub>O-Cu hybrid foams as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media. *ACS Catalysis*, 2017, **7(2)**: 986.
- [33] FAN K, JI Y F, ZOU H Y, *et al.* Hollow iron-vanadium composite spheres: a highly efficient iron-based water oxidation electrocatalyst without the need for nickel or cobalt. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56(12)**: 3289.
- [34] MANILEVICH F D, KOZIN L F, MASHKOVA N V, *et al.* Regularities of hydrogen evolution on steel cathodes covered with galvanic nickel coatings containing vanadium-pentoxide inclusions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, **50**: 178.
- [35] KUMAR M, JEONG D I, SARWAR N, *et al.* Cobalt supported nitrogen-doped carbon nanotube as efficient catalyst for hydrogen evolution reaction and reduction of 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 2022, **572**: 151450.
- [36] LI H Y, CHEN S M, ZHANG Y, *et al.* Systematic design of superaerophobic nanotube array electrode comprised of transition-metal sulfides for overall water splitting. *Nature Communications*, 2018, **9**: 2452.
- [37] DINH K N, ZHENG P L, DAI Z F, *et al.* Ultrathin porous NiFeV ternary layer hydroxide nanosheets as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *Small*, 2018, **14(8)**: 1703257.
- [38] LIU W, TAN W Y, HE H W, *et al.* One-step electrodeposition of Ni-Ce-Pr-Ho/NF as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *Energy*, 2022, **250**: 123831.
- [39] WANG C, LI W, WANG X D, *et al.* Open N-doped carbon coated porous molybdenum phosphide nanorods for synergistic catalytic hydrogen evolution reaction. *Nano Research*, 2022, **15(3)**: 1824.
- [40] ZHU L, HUANG Y H, WANG B L, *et al.* N-doped porous carbon-supported Co<sub>x</sub>Py/Ni<sub>x</sub>P<sub>3</sub> catalyst with enhanced catalytic activity for hydrogen evolution reaction in alkaline solution and neutral seawater. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2022, **26(1)**: 233.
- [41] YUAN Q, CHEN W H, HU R F, *et al.* Metal-polydopamine derived N-doped carbon nanorod wrapping Ni and Mo<sub>2</sub>C nanoparticles for efficient hydrogen evolution reaction. *Materials Letters*, 2022, **307**: 130989.
- [42] WANG S, ZHAO R, XUE W D. Rapid synthesis of nickel boride/graphene by microwave thermal shock and its application in hydrogen evolution reaction. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, **2160**: 012007.
- [43] JI K, MATRAS-POSTOLEK K, SHI R X, *et al.* MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> heterostructures embedded in N-doped carbon nanosheets towards enhanced hydrogen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **891**: 161962.
- [44] LU X Y, ZHAO C. Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities. *Nature Communications*, 2015, **6**: 6616.
- [45] BOLAR S, SHIT S, KUMAR J S, *et al.* Optimization of active surface area of flower like MoS<sub>2</sub> using V-doping towards enhanced hydrogen evolution reaction in acidic and basic medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 432.
- [46] WANG L Y, LI Y B, SUN Q Q, *et al.* Ultralow Fe(III) ion doping triggered generation of Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> ultrathin nanosheet for enhanced oxygen evolution reaction. *ChemCatChem*, 2019, **11(7)**: 2011.
- [47] LI Y B, TAN X, HOCKING R K, *et al.* Implanting Ni-O-VO<sub>x</sub> sites into Cu-doped Ni for low-overpotential alkaline hydrogen evolution. *Nature Communications*, 2020, **11**: 2720.
- [48] SUN T T, ZHANG C W, CHEN J F, *et al.* Three-dimensionally ordered macro-/mesoporous Ni as a highly efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3(21)**: 11367.

补充材料:

# 金属镍铜负载钒氧化物的高效电解产氢性能

孙强强, 陈子璇, 杨子玥, 王毅梦, 曹宝月

(商洛学院 化学工程与现代材料学院, 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 商洛市石墨烯技术与应用研究中心, 商洛 726000)

## S1 试剂与仪器

试剂: 偏钒酸钠( $\text{NaVO}_3$ , AR, 上海吉至生化科技有限公司), 硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )、无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )及氢氧化钾(KOH)均产自国药集团试剂有限公司, 分析纯(AR)。用水均采用 Millipore 超纯水系统净化后使用。

仪器: 电化学工作站(CHI 760E), 上海辰华仪器有限公司; 高分辨 X 射线衍射仪(Bruker D8 Discover), 德国布鲁克科技有限公司; 冷场发射扫描电镜(SU-8020), 日立高新技术公司; 透射电子显微镜(FEI Tecnai G2 F20), 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; 扫描式 X 射线光电子能谱分析仪(PHI-5000), ULVAC-PHI 科技有限公司。

## S2 物理表征

采用冷场发射扫描电镜(FESEM)测定催化剂的形貌及结构(二次电子成像, 加速电压 10 kV), 并借助附带的 EDX 能谱仪分析元素组成及分布(加速电压 20 kV); 以冷场发射透射电子显微镜(TEM)测试其常规形貌及高分辨图像(加速电压 200 kV)。采用高分辨 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相结构(测试电压 40 kV, 管电流 40 mA,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射源,  $\lambda=0.15418$  nm, 扫描范围  $2\theta=30^\circ\sim 80^\circ$ , 扫速  $5^\circ/\text{min}$ )。利用扫描式 X-射线光电子能谱分析仪(XPS)测试样品的元素价态。

## S3 电化学测试

在室温下, 以面积为  $0.70\text{ cm}^2$  的  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  为工作电极, 饱和甘汞电极(饱和 KCl, SCE)为参比电极, 石墨棒为对电极, 在标准的三电极体系中进行电化学性能测试, 测试介质为  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH。采

用线性扫描伏安法在电位窗口  $-0.8\sim 1.5\text{ V}$  测定  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的 HER 活性, 所有极化曲线均经过 95%电阻补偿。按  $E_{\text{RHE}}=E_{\text{SCE}}+0.242\text{ V}+0.059\text{ pH}$  校正电位。

为了定量评价  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的活性位点, 采用循环伏安法测定其电化学活性面积(ECSA)<sup>[26]</sup>。长效稳定性及耐用性是评价电极材料工业应用的重要参数。分别采用多电流阶跃( $-50\sim 500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/5000\text{ s}$ , 每次递减  $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/500\text{ s}$ )、循环伏安法(CV 法,  $-0.8\sim 1.5\text{ V}/5000$  圈, 扫速  $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )和计时电位法(CP 法, 10 和  $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}/72\text{ h}$ )测试  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的稳定性。为探究  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  在 HER 中的界面动力学机制, 采用电化学交流阻抗法(EIS)测定其在催化过程的溶液电阻( $R_s$ )、电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}$ ), 解析电极表面的动力学行为。为排除目标催化剂结构特性对催化活性的影响, 对  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  析氢极化曲线按文献报道<sup>[19]</sup>校正 ECSA, 揭示材料本征活性的影响机制。

## S4 $\text{NaVO}_3$ 浓度对 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 电极析氢性能的影响

通过调控  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  中 V 组分含量, 进而影响其催化析氢性能。为研究  $\text{NaVO}_3$  浓度对析氢性能的影响, 控制电位窗口为  $-2.1\sim 1.0\text{ V}$ , 扫描速度为  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 沉积圈数为 2 圈, 调整镀液中  $\text{NaVO}_3$  浓度分别为  $5.0$ 、 $7.0$ 、 $10.0$ 、 $12.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 获得不同的  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极, 测定了不同电极相应的析氢极化曲线。

由图 S1 可知, 随着  $\text{NaVO}_3$  浓度由  $5.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  增大到  $12.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极的析氢活性并未随浓度增大呈现递变趋势, 而是在  $7.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  处出现拐点。随着  $\text{NaVO}_3$  浓度继续增大, 析氢活性反而减小。故制备  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  复合电极的  $\text{NaVO}_3$  浓度以  $7.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  为宜。

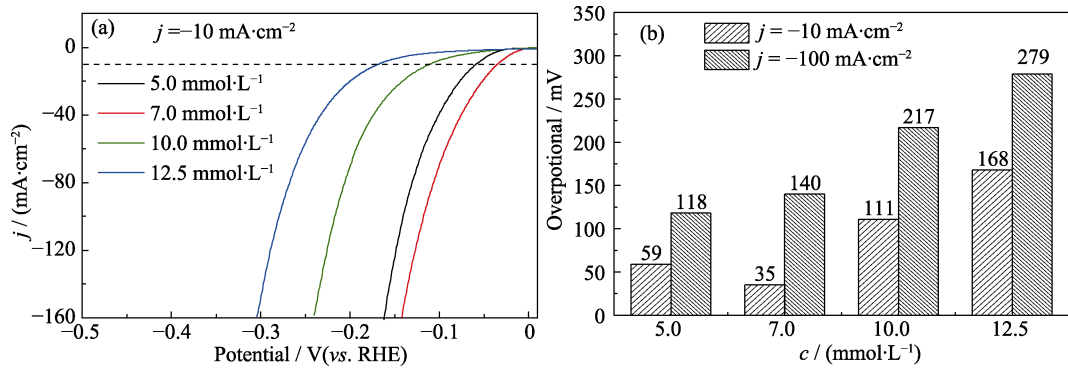


图 S1 不同 NaVO<sub>3</sub> 浓度下 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 的(a)析氢极化曲线及(b)过电位

Fig. S1 (a) LSV curves and (b) overpotentials of VO<sub>x</sub>-NiCu/NF at different concentrations of NaVO<sub>3</sub>

### S5 扫描速度对 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 电极析氢性能的影响

在电化学沉积过程中, 扫描速度会直接影响复合催化剂薄膜的形貌及微观结构, 进而影响催化性能。配制 12.5 mmol·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>、7.0 mmol·L<sup>-1</sup> NaVO<sub>3</sub>、0.5 mol·L<sup>-1</sup> NiSO<sub>4</sub>、0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的电解质溶液, 控制电位窗口为-2.1~1.0 V, 沉积圈数为 2 圈, 分别探究了扫速为 2、5、10、12 mV·s<sup>-1</sup> 时所得电催化剂的极化曲线, 结果见图 S2。

由图 S2 可知, 当扫描速度由 2 mV·s<sup>-1</sup> 增至 10 mV·s<sup>-1</sup> 时, VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 电极的析氢活性先逐步

提高, 然后逐渐减小, 并趋于稳定。因此, 循环伏安法制备 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 时的扫描速度选择 5 mV·s<sup>-1</sup>。

### S6 沉积圈数对 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 电极析氢性能的影响

循环伏安沉积过程的沉积圈数直接决定了金属合金沉积物薄膜的厚度, 也决定电极材料的催化活性。比较沉积不同圈数时所制得 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 电催化剂的析氢性能。保持其他参数不变, 改变不同圈数(1、2、4、6、8、10 圈), 测定相应 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 电极的析氢极化曲线, 结果如图 S3 所示。

由图 S3 可知, 随着沉积圈数从 1 圈增加到 10 圈,

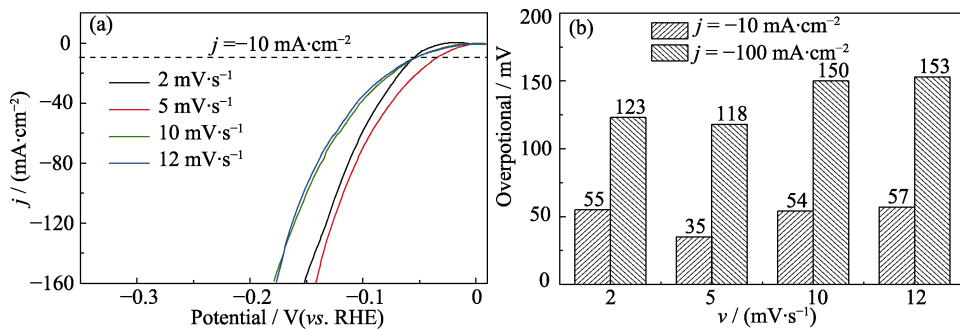


图 S2 不同扫速下 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 的(a)析氢极化曲线及(b)过电位

Fig. S2 (a) LSV curves and (b) overpotentials of VO<sub>x</sub>-NiCu/NF with different scan rates

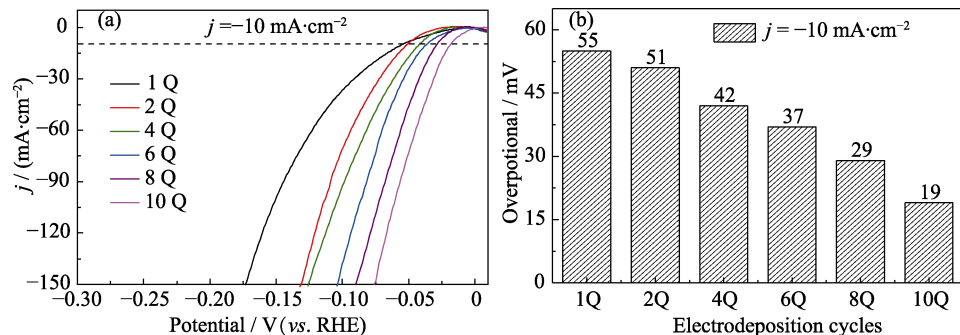


图 S3 不同沉积圈数所得 VO<sub>x</sub>-NiCu/NF 的(a)析氢极化曲线及(b)过电位

Fig. S3 (a) LSV curves and (b) overpotentials of VO<sub>x</sub>-NiCu/NF for different cycles of electrodeposition

电极的析氢活性出现的递增趋势,增至 10 圈时,析氢活性最优。此时制得的  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  具有最小析氢过电位( $\eta_{10}=19\text{ mV}$ ),但反应周期过长,不利于生产应用;沉积 8 圈时所制备的  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电催化剂同样具有较小的析氢过电位( $\eta_{10}=29\text{ mV}$ ),且反应时间较合理,故选择 8 圈为复合电极  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的沉积圈数。

## S7 电位窗口对 $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$ 电极析氢性能的影响

循环伏安法沉积的电位范围会直接影响镀液离子的氧化还原产物,决定复合沉积物的组成,进而影响材料的催化性能。因此,保持其他参数不变,研究不同电位窗口下沉积所得  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极的析氢性能,如图 S4 所示。

实验选择了三种电位窗口  $-1.8\sim 1.0\text{ V}$ 、 $-2.1\sim 1.0\text{ V}$ 、 $-2.4\sim 1.0\text{ V}$ ,沉积圈数均为 4 圈,保持其他参数不变。由图 S4 可知,在电位窗口范围设置为  $-2.1\sim 1.0\text{ V}$  时  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电催化剂展现了较好的析氢活性。因此, $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  电极制备时电位窗口优选  $-2.1\sim 1.0\text{ V}$ 。

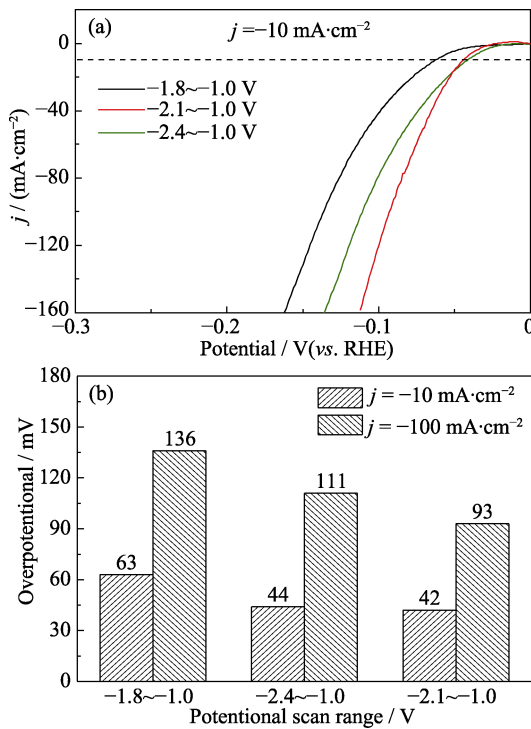


图 S4 不同电位窗口所得  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的(a)析氢极化曲线及(b)过电位

Fig. S4 (a) LSV curves and (b) overpotentials of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  for different potential scan ranges

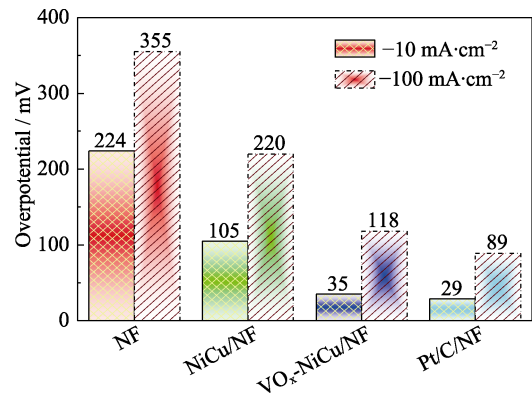


图 S5 不同电极的析氢过电位

Fig. S5 Overpotentials of different electrodes

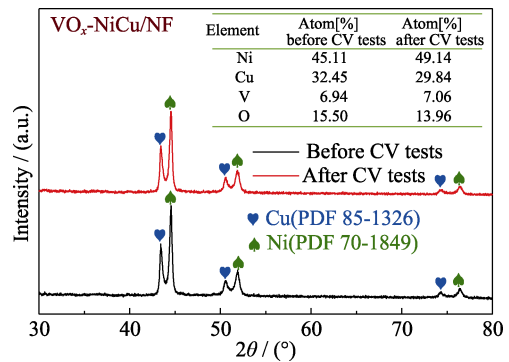


图 S6 5000 圈 CV 测试前后  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的物相及组成对比  
Fig. S6 XRD patterns and compositions of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  before and after 5000 cycles CV tests

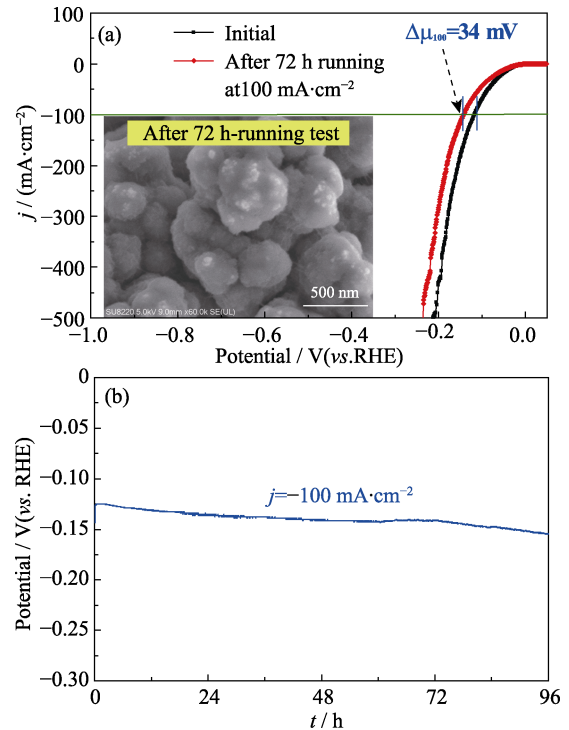


图 S7 (a)经过 72 h 长效稳定测试  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  的析氢活性及微观结构, (b)96 h 的长时稳定性测试

Fig. S7 (a) Chemical activity and microstructure of  $\text{VO}_x\text{-NiCu/NF}$  after a 72-h unintermittent running for HER, and (b) a 96-h unintermittent running for HER.

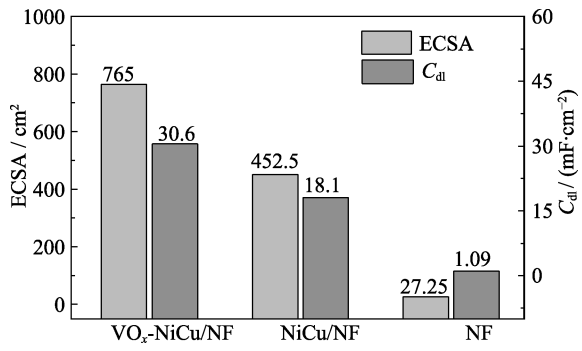


图 S8 不同测试电极在析氢反应中的双电层电容和电催化活性面积

Fig. S8 ECSA and  $C_{dl}$  of different electrodes towards HER

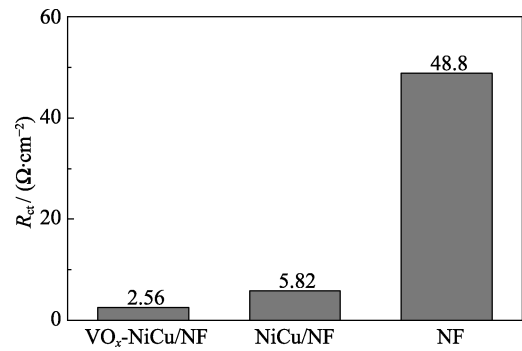


图 S9 不同电极在析氢过程的电荷转移电阻

Fig. S9 Charge transfer resistances ( $R_{ct}$ ) of different electrodes towards HER