

镍铁氢氧化物-磷化钴复合电极电催化分解水研究

杨 博^{1,2,3}, 吕功煊¹, 马建泰³

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 兰州大学 化学化工学院, 兰州 730000)

摘 要: 本研究采用水热-磷化-电化学沉积法在磷化钴表面构筑了金属氢氧化物层, 制备了 NiFeOH/CoP/NF 复合电极, 考察了复合电极电解水制氢的性能。在 1.0 mol/L 的 KOH 介质中, NiFeOH/CoP/NF 复合电极表现出良好的催化电解水性能。在电流密度为 100 mA/cm² 时, NiFeOH/CoP/NF 复合电极电催化析氢(HER)和析氧反应(OER)所需的过电势分别为 141 和 372 mV。在电流密度为 10 mA/cm² 时, NiFeOH/CoP/NF 同时用作阴极和阳极电解水所需电压仅为 1.61 V。NiFeOH 保护层增强了 CoP 在电解水反应中的活性和稳定性, NiFeOH/CoP/NF 复合电极在恒电流电解中表现出高的 HER 和 OER 稳定性, 活性可维持 60000 s, 性能未见明显衰减。将 NiFeOH/CoP/NF 两电极电解池与 GaAs 太阳能电池组成光伏-电解水系统, 该系统在 100 mW/cm² 模拟光照条件下, 太阳能至氢能转化效率达到 18.0%, 并可稳定运行 200 h。

关 键 词: 磷化钴; 金属氢氧化物保护层; 电催化水分解; 稳定性

中图分类号: O646; O643 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)04-0374-09

Electrocatalytic Water Splitting over Nickel Iron Hydroxide-cobalt Phosphide Composite Electrode

YANG Bo^{1,2,3}, LÜ Gongxuan¹, MA Jiantai³

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: NiFeOH/CoP/NF composite electrode was fabricated by constructing a metal hydroxide layer on the surface of cobalt phosphide *via* hydrothermal, phosphating, and electrodeposition methods. The electrolytic water splitting to hydrogen performance by as-prepared electrode was investigated in 1.0 mol/L KOH medium. NiFeOH/CoP/NF composite electrode exhibited excellent water electrolysis performance, and the required overpotentials for HER and OER at 100 mA/cm² current density were 141 and 372 mV, respectively. When NiFeOH/CoP/NF electrode served as both cathode and anode for water splitting, only 1.61 V voltage was required to reach current density of 10 mA/cm². Because NiFeOH protection layer enhanced the electrocatalytic activity and stability of CoP for water splitting, NiFeOH/CoP/NF composite electrode exhibited high stability during the galvanostatic electrolysis in the HER and OER, and its activity could maintain 60000 s without significant

收稿日期: 2023-09-22; 收到修改稿日期: 2023-11-23; 网络出版日期: 2023-12-04

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3803600); 国家自然科学基金(22272189, 22102200)

National Key R&D Program of China (2022YFB3803600); National Natural Science Foundation of China (22272189, 22102200)

作者简介: 杨 博(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: yangbo18@licp.cas.cn

YANG Bo (1989-), male, PhD candidate. E-mail: yangbo18@licp.cas.cn

通信作者: 吕功煊, 教授. E-mail: gxlu@lzb.ac.cn

LÜ Gongxuan, professor. E-mail: gxlu@lzb.ac.cn

performance degradation. The photovoltaic-electrolytic water cell constructed with two NiFeOH/CoP/NF electrodes and GaAs solar cell showed 18.0% efficiency of solar to hydrogen under 100 mW/cm^2 simulated solar irradiation and worked stably for 200 h.

Key words: cobalt phosphide; metal hydroxide protection layer; electrocatalytic water splitting; stability

近年来, 环境污染和能源短缺促使人们开发利用新型清洁能源, 利用光、电耦合技术实现新的能源和物质转化成为科学界的研究热点。光催化反应能有效利用太阳能, 被广泛用于除碳、制氢等各类反应^[1-18]。电催化水分解也是可再生能源(如风能、太阳能)向绿色、清洁氢能转变的重要步骤^[19-20]。开发高效、稳定、来源丰富的催化剂是实现大规模电催化析氢(HER)和析氧(OER)的关键。Pt 和 Ir 是优异的 HER 和 OER 催化剂, 但其含量稀少、价格高昂, 大规模应用受到限制^[21]。过渡金属磷化物具有类贵金属的活性, 近年来在催化水分解领域引起了科学家广泛的研究兴趣。磷化钴作为一种典型的过渡金属磷化物, 表现出优秀的 HER 和 OER 活性。研究表明 Ti 片表面负载 CoP 纳米颗粒催化剂具有优异的电催化 HER 活性, 在 20 mA/cm^2 下的过电势仅为 85 mV, 且催化活性可维持 24 h^[22]。Sun 等^[23]制备的 CoP 纳米晶/碳纳米管催化剂在 HER 极化电流密度为 10 mA/cm^2 时的过电势为 122 mV, 催化稳定性可达 18 h。Ge 等^[24]指出表面氧化的 CoP 纳米颗粒具有优异的电催化 OER 活性, 在 10 mA/cm^2 电流密度下的过电势为 320 mV。Ma 等^[25]用 N、P 双元素掺杂多孔碳包裹 Co_2P , 用于 OER 反应, 其在 10 mA/cm^2 电流密度下的过电势达到 280 mV。

尽管 CoP 具有优异的 HER 和 OER 活性, 但一些研究也指出 CoP 在反应过程中稳定性较差。Bard 等^[26]发现 CoP 在酸性 HER 过程中表面 Co-P 被氧化和酸刻蚀溶解进入溶液中, 导致催化剂活性下降。Zhang 等^[27]发现 Co_2P 在酸性介质中能按化学计量比溶出 Co 和 P, 而在碱性介质中 Co 溶出较少, 主要为磷物种。Ha 等^[28]指出 CoP 纳米颗粒在 HER 反应中 P/Co 比下降, 主要是由于 CoP 中 P 转化为磷酸根离子溶于反应后的溶液中。Brock 等^[29]研究表明 MnCoP 催化剂在 OER 反应中的活性下降是由于其中 P 的溶出。为了提高 CoP 在电催化反应中的稳定性, 研究人员提出了很多策略。例如, Chai 等^[30]在 CoP 表面负载了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 层, CoP/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在大电流下具有较高的稳定性, 既促进了 H_2O 的分解, 又保护了 CoP 内核。Xia 等^[31]通过原位电化学方法构建了 $\text{Co}(\text{OH})_x@\text{CoP}$ 的核壳结构, 同时提升了催化剂的活

性和稳定性。Hu 等^[32]设计了 NiFeLDH 包裹 CoMoP 的多级结构, 同时提升了催化活性和稳定性, NiFeLDH 层可以防止 CoMoP 被腐蚀, 从而减缓 P 溶出。

目前, 提升 CoP 在水介质中电催化活性和稳定性仍是具有挑战的课题, 研究提高 CoP 稳定性的策略具有重要意义。本工作在泡沫镍(NF)表面水热生长了 Co 前驱体化合物, 而后通过低温磷化法将其转变为 CoP, 最后在 CoP 表面电沉积 NiFeOH 层制备 NiFeOH/CoP/NF 电极。通过比较复合电极在电催化分解水的催化活性, 发现表面氧化物层对提升电极的稳定性有显著作用。该研究对于发展可长周期应用的电催化分解水体系具有重要意义。

1 实验方法

1.1 电极制备

Co 前驱体/NF 电极 采用水热法制备 Co 前驱体/NF 电极^[24]。0.27 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.57 g 尿素溶解于 30 mL 去离子水中, 形成粉红色均相溶液, 转移至 50 mL 水热釜中。NF($2.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$)依次采用丙酮、3 mol/L 盐酸溶液、去离子水和乙醇超声清洗, 真空干燥后浸泡于上述含 Co^{2+} 溶液中。反应釜密封后置于 120°C 烘箱中反应 16 h, 自然降温。采用去离子水、乙醇洗涤表面负载 Co 前驱体的 NF, 干燥备用。

CoP/NF 电极 将 Co 前驱体/NF 电极片置于瓷舟中, 2.0 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 经过研磨后覆盖于 Co 前驱体/NF 表面。混合物转移至石英管反应器中, 在 Ar 气氛管式炉中以 2°C/min 的速率升至 300°C , 维持 120 min 后, 自然降温至室温。磷化后的电极片经过去离子水和乙醇洗涤, 真空干燥, 得到 CoP/NF 电极。

NiFeOH/CoP/NF 电极 以 CoP/NF 作为工作电极, Ag/AgCl 作为参比电极, Pt 网作为对电极, 30 mL 3 mmol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 3 mmol/L $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液为电解液, 组成三电极体系。在 -1.0 V (vs. Ag/AgCl) 恒电压下沉积不同时间(x)制备 NiFeOH/CoP/NF 电极, 标记为 NiFeOH/CoP/NF-x(x=150、200、600、900、1200)。采用去离子水、乙醇洗涤电沉积后的电极,

真空干燥。

1.2 电化学测量

采用上海辰华 CHI 660E 电化学工作站测量电极的电化学性能, 电解液为 1.0 mol/L KOH 溶液, Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 网电极为对电极, 制备的自支撑电极为工作电极, 电极比表面积为 1.0 cm^2 。线性扫描伏安曲线(LSV)扫描速率为 10 mV/s 。HER 中的电化学阻抗谱(EIS)的起始电位为 -0.20 V (vs. RHE), 频率范围为 $0.01 \sim 100000 \text{ Hz}$ 。OER 中的 EIS 的起始电位为 1.60 V (vs. RHE), 频率范围为 $0.01 \sim 100000 \text{ Hz}$ 。电极的电化学双层电容采用循环伏安法(CV)在 $0.10 \sim 0.20 \text{ V}$ (vs. RHE)电势区间测量, CV 扫描速率分别为 20 、 40 、 60 、 80 、 100 、 120 、 140 、 160 、 180 及 200 mV/s 。采用恒电流计时电势法测试电极的 HER 和 OER 稳定性。NiFeOH/CoP/NF-200s 同时用作阴、阳极在两电极体系中测试其电催化全水分解性能, LSV 曲线的扫描速率为 10 mV/s 。采用恒电流计时电位法评估 NiFeOH/CoP/NF-200s 作为电解水双功能电极的稳定性。将电化学电解池连接至自制的密封体系, 计算反应过程中产生的 H_2 和 O_2 , 测量双电极的法拉第效率。NiFeOH/CoP/NF-200s 同时作为阴、阳极的水电解装置与 GaAs 太阳能电池相连接组成光伏-电催化水分解体系, 采用 Xe 灯(300 W)配 420 nm 截止滤光片模拟太阳光为光源, 测量太阳能至氢能的转化效率。

1.3 表征方法

采用粉末 X 射线衍射仪(Powder X-ray Diffractometer, XRD, Smartlab-SE, Cu 靶 $\lambda=0.1542 \text{ nm}$, 工作电压 40 kV , 工作电流 40 mA , 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$)测试所制备电极的晶相组成。采用场发射透射电子显微镜(Field Emission Transmission Electron Microscope, FETEM, Tecnai-G2-TF20, 电子束加速电压 200 kV)表征所制备电极的形貌和微观结构。采用场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, JEOL JSM 6701, 电子束加速电压 5 kV)观测电极的形貌。采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 Xi, 辐射源: 单色 Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.6 \text{ eV}$))表征电极的表面元素组成及化学价态, 元素结合能采用 C1s (284.8 eV)校正。

2 结果与讨论

2.1 电极的制备及结构表征

采用简单的水热-磷化-电沉积三步法制备了

NiFeOH/CoP/NF 电极, 合成过程示意如图 1(a)所示。SEM 照片(图 1(b))和 TEM 照片(图 S1(a))显示 Co 前驱体具有纳米线状形貌, 而且在 NF 表面均匀分布^[33]。磷化后 CoP 则变为不规则的纳米颗粒状(图 1(c)和图 S1(b)), 这证明磷化处理过程改变了 Co 前驱体的形貌。CoP/NF 表面包裹 NiFeOH 层制备的 NiFeOH/CoP/NF-200s 的形貌(图 1(d)和图 S1(c))与 CoP/NF 相似, 这表明电化学沉积的 NiFeOH 薄层并未改变 CoP/NF 的基本形貌^[34-36]。

Co 前驱体/NF 的 XRD 谱图(图 1(e))显示制备的 Co 前驱体为正交相水合氢氧化碳酸钴($\text{Co}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH}) \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ (PDF 48-0083))^[37]。CoP/NF 的 XRD 谱图(图 1(f))中 $2\theta=31.6^\circ$ 、 36.3° 、 46.3° 和 48.3° 的衍射峰分别归属于正交相 CoP 的(011)、(111)、(112)和(211)晶面(PDF 29-0497)^[38], 表明磷化过程成功将钴前驱体转化为 CoP。NiFeOH/CoP/NF-200s 的 XRD 谱图与 CoP/NF 相似, 无额外 NiFeOH 的衍射峰, 表明电化学沉积的 NiFeOH 层为无定型态(图 1(g))。

Co 前驱体的 HRTEM 照片(图 S1(d))中的 0.293 nm 的晶格条纹归属于正交相水合氢氧化碳酸钴的(300)晶面^[39]。CoP 的 HRTEM 照片(图 S1(e))中间距为 0.247 nm 的晶格条纹属于正交相 CoP 的(111)晶面^[40]。而在 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 HRTEM 照片中出现了明显的晶相区和无定型相区的界面, 其中晶相区的晶格条纹归属于结晶 CoP, 而无定型相区则归属于 NiFeOH 物种(图 S1(f))。NiFeOH/CoP/NF-200s 在结晶区的选区电子衍射(图 S1(g))出现了属于多晶 CoP 的衍射环^[41]。而在无定型区域的电子衍射(图 S1(h))为非晶衍射环, 对应于 NiFeOH 层^[42]。NiFeOH/CoP/NF-200s 的 HAADF-STEM 及元素面扫图显示 Ni、Fe、Co、P、O 均匀分布于所选区域, 表明 CoP 表面完全被 NiFeOH 层所包裹(图 S1(i, j))。

采用 XPS 表征制备样品的表面元素组成和化学状态。图 2(a)为 Co 前驱体/NF、CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 Ni2p XPS 谱图。Co 前驱体/NF 的 XPS 谱图中 856.3 和 873.9 eV 的结合能峰归属于氧化镍, 861.9 和 880.0 eV 处则为卫星峰, 这表明水热反应后 NF 表面被氧化为氧化镍。进一步磷化使表面的部分 Ni 物种转化为磷化镍, 因此 CoP/NF 的 Ni2p XPS 谱图中增加了 Ni-P 物种的 Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 结合能峰(853.0 和 869.7 eV)^[43]。材料表面包覆 NiFeOH 后, NiFeOH/CoP/NF-200s 的 Ni2p XPS 谱图中氧化态的 Ni 物种的结合能峰(856.5 eV)相对于 CoP/NF (856.4 eV)向高结合能移动。Co 前驱体/NF 的 Co2p XPS 谱图

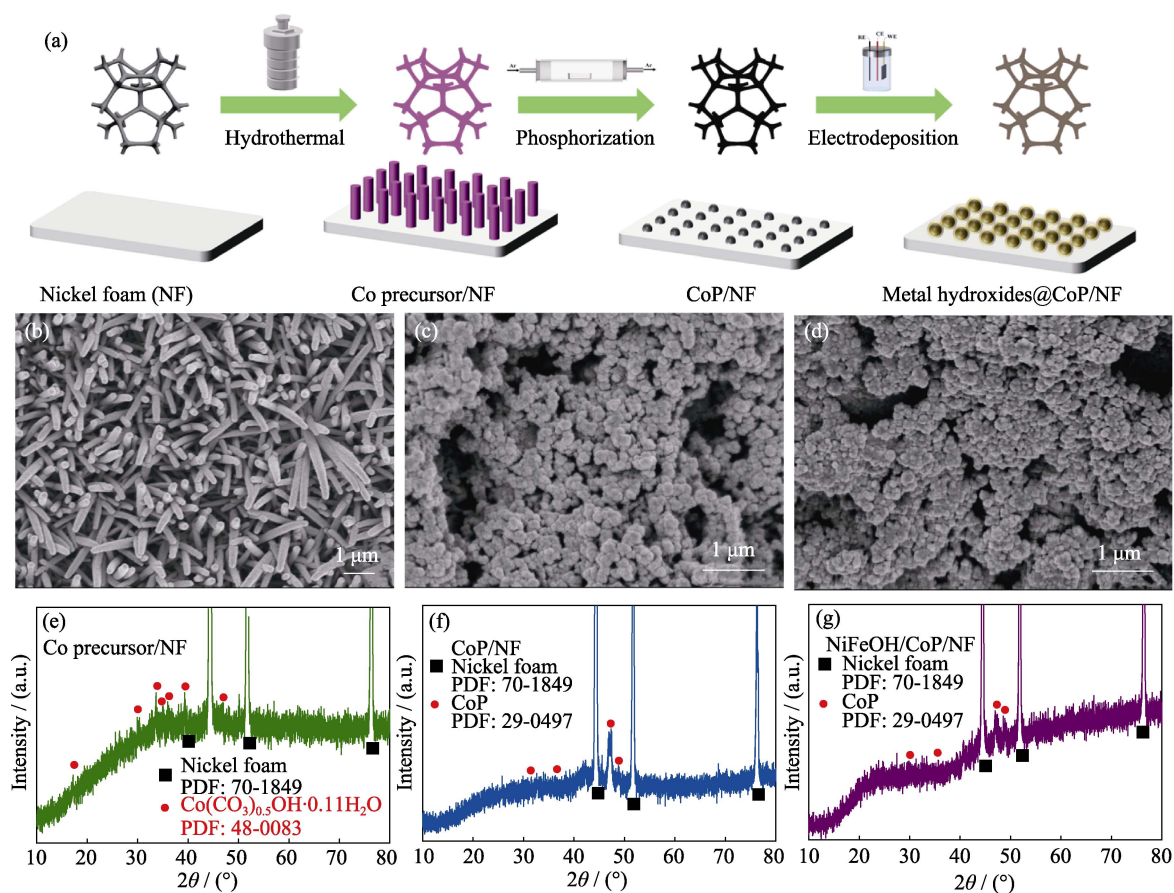


图1 电极制备过程示意图(a)及 Co 前驱体/NF(b, e)、CoP/NF(c, f)和 NiFeOH/CoP/NF-200s(d, g)的 SEM 照片(b~d)和 XRD 谱图(e~g)

Fig. 1 Synthesis diagram of electrodes (a), SEM images (b-d) and XRD patterns (e-g) of Co precursor/NF (b, e), CoP/NF (c, f), and NiFeOH/CoP/NF-200s (d, g)

(图 2(b))中位于 781.7 和 797.6 eV 的峰为氧化态钴物种, 而 787.1 和 803.6 eV 的峰则为卫星峰。材料磷化为 CoP/NF 后 Co2p XPS 谱图中新增的 778.2 和 793.1 eV 的结合能峰对应于 Co-P 物种的 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 轨道^[44]。在 Co2p XPS 谱图中, NiFeOH/CoP/NF-200s 表面被 NiFeOH 层包覆, 因此 Co 氧化态的谱峰(781.8 和 798.1 eV)相对于 CoP/NF 向高结合能移动^[45]。CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 P2p XPS 谱图如图 2(c)所示。在 CoP/NF 的 P2p XPS 谱图中, 位于 129.5 和 130.4 eV 的峰分别对应于 M-P 中的 P2p_{3/2} 和 P2p_{1/2}, 而 133.4 和 134.3 eV 的峰则为磷酸盐物种。与 CoP/NF 相比, NiFeOH/CoP/NF-200s 的 P2p XPS 谱峰向低结合能移动, 这可能是由于 CoP 和 NiFeOH 之间的相互作用^[46]。NiFeOH/CoP/NF-200s 的 Fe2p XPS 谱图(图 2(d))中位于 712.9 和 725.2 eV 的峰分别归属于氧化态铁的 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 轨道, 而在 720.1 和 733.2 eV 处则为 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 的卫星峰, 为在 CoP 表面 NiFeOH 包覆层中 Fe2p 的典型化学状态^[47]。

2.2 HER、EIS 和 OER 性能

采用三电极体系测试制备电极在碱性介质中的 HER 性能。图 3(a)为不同催化剂 NF、Co 前驱体/NF、CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 的阴极极化曲线。其中, NiFeOH/CoP/NF-200s 的催化产氢活性更为优异, 其 HER 电流密度为 -10 mA/cm^2 时, 所需的过电势仅为 40 mV。而 CoP/NF、Co 前驱体/NF 和单独 NF 在相同条件下的过电势分别为 55、140 和 242 mV。同时, NiFeOH/CoP/NF-200s 在大电流密度下也表现出优异的活性, 在 -50 、 -100 、 -150 和 -200 mA/cm^2 电流密度下的过电势分别为 101、141、175 和 204 mV。不同电沉积时间制备的 NiFeOH/CoP/NF-*x*s 的阴极 LSV 曲线(图 S2(a))表明, 电沉积 200 s 制备的 NiFeOH/CoP/NF-200s 电极的阴极 HER 活性最高。电沉积时间短, 得到的表面 NiFeOH 量较少, 而表面沉积过量 NiFeOH 则限制了 CoP 的 HER 活性。进一步采用 Tafel 曲线表征电极在 HER 中的动力学特征。如图 3(b)所示, NiFeOH/CoP/NF-200s 的 Tafel 斜率为 77.9 mV/dec, 低于 CoP/NF (85.5 mV/dec)、

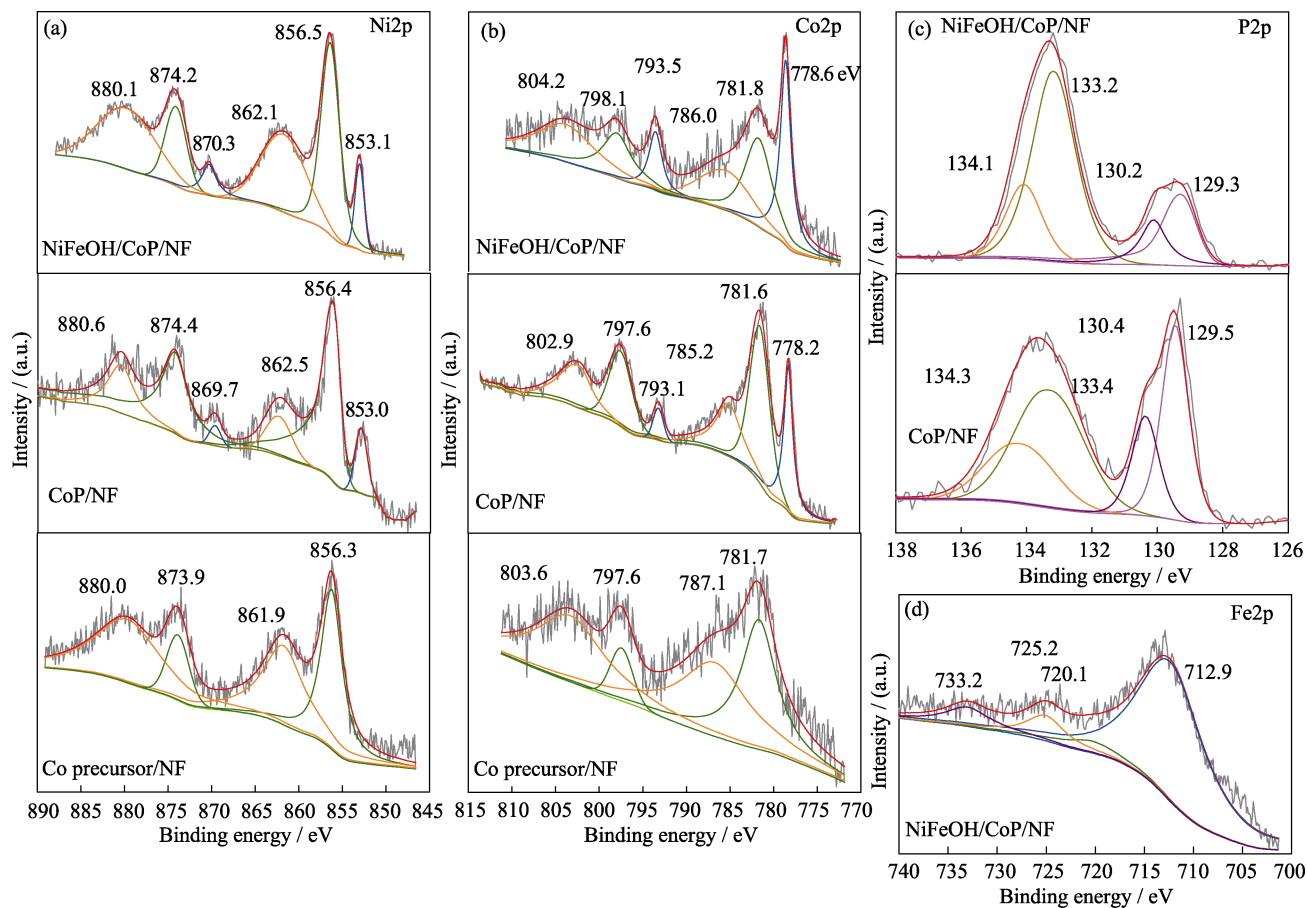


图 2 Co 前驱体/NF、CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 Ni2p(a)、Co2p(b)、P2p(c) 和 Fe2p(d) XPS 谱图
Fig. 2 Ni2p(a), Co2p(b), P2p(c), and Fe2p(d) XPS spectra of Co precursor/NF, CoP/NF, and NiFeOH/CoP/NF-200s

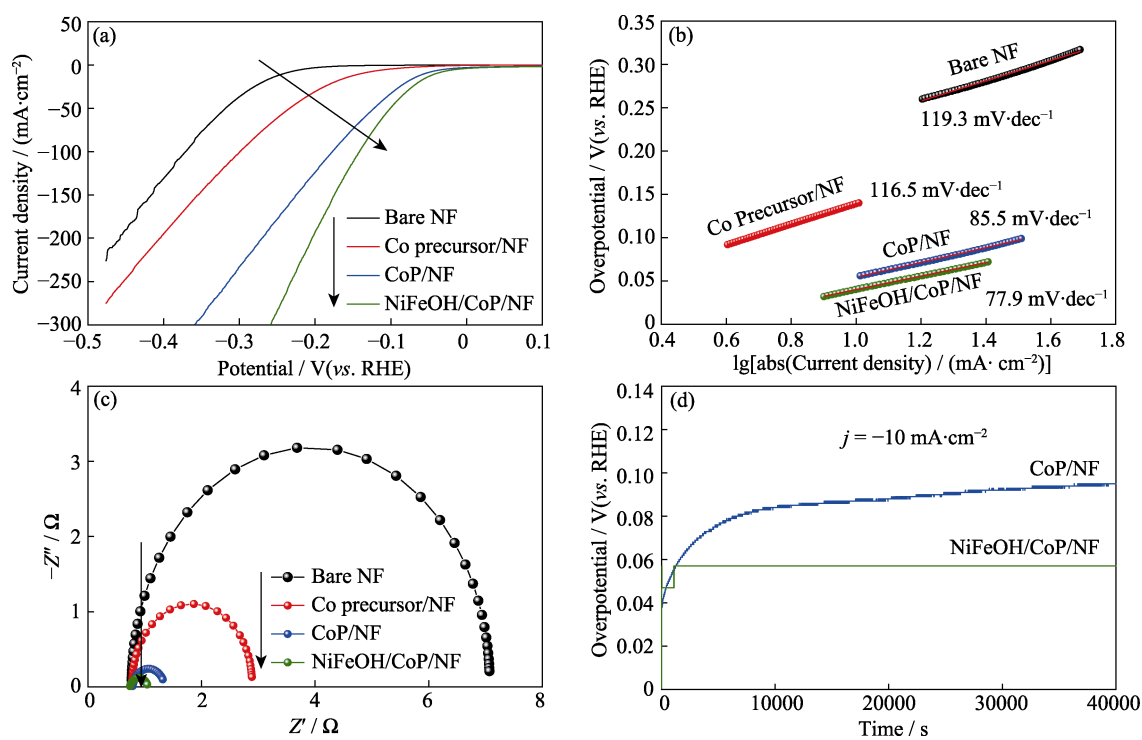


图 3 单独 NF、Co 前驱体/NF、CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 HER 电化学性质
Fig. 3 HER electrocatalytic properties of bare NF, Co precursor/NF, CoP/NF, and NiFeOH/CoP/NF-200s
(a) LSV curves; (b) Corresponding Tafel plots; (c) Nyquist plots at -0.20 V (vs. RHE); (d) Chronopotentiometry plots of CoP/NF and NiFeOH/CoP/NF-200s at the current density of -10 mA/cm²

Co前驱体/NF(116.5 mV/dec)和单独NF(119.3 mV/dec), 表明其 HER 反应动力学速率最快。NiFeOH/CoP/NF-200s 的 Tafel 斜率介于 39~119 mV/dec 之间, 表明催化剂表面的 HER 遵从 Volmer-Heyrovsky 机理^[48]。

采用 EIS 拟合曲线(图 3(c))研究制备电极表面的电荷传递性能。NiFeOH/CoP/NF-200s 的曲率半径最小, 电荷传递阻抗为 0.32 Ω , 低于 CoP/NF (0.57 Ω)、Co 前驱体/NF(2.10 Ω)和单独 NF (6.30 Ω), 表明电荷在 NiFeOH/CoP/NF-200s 表面的传递速率更快, 是其 HER 活性高的重要原因。图 3(d)为 CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 在 10 mA/cm² 下的恒电流计时电势曲线。相比于 CoP/NF, NiFeOH/CoP/NF-200s 的阴极计时电势曲线更平稳, 表明电极的稳定性更高。测试制备电极在非法拉第区不同扫描速率下的 CV 曲线, 并用阳极和阴极扫描的电流密度差对扫描速率作图计算制备电极的双层电化学电容(图 S2(b))。NiFeOH/CoP/NF-200s 的电化学电容为 43.17 mF/cm², 高于 CoP/NF (28.88 mF/cm²)、Co 前驱体/NF (1.43 mF/cm²) 和单独 NF (0.20 mF/cm²)。由于电极的双层电化学电容与电化学表面积成正比, 因此, NiFeOH/CoP/NF-200s 电极具有更大的电化学表面和更丰富的活性位点, 是其 HER 活性更优异的重要原因。

采用阳极 LSV 曲线(图 4(a)), 进一步考察了单独 NF、Co 前驱体/NF、CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-

NF-200s 的 OER 活性, 其中 1.2~1.5 V (vs. RHE) 的氧化还原峰归属于过渡金属。从 LSV 曲线可得, NiFeOH/CoP/NF-200s 在 10 mA/cm² 阳极电流下的过电势为 307 mV, 而 CoP/NF、Co 前驱体/NF 和单独 NF 的过电势分别为 373、441 和 482 mV。这表明 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 OER 活性高于其他催化剂。NiFeOH/CoP/NF-200s 在电流密度为 50、100、150 和 200 mA/cm² 下的过电势分别为 342、372、397 和 420 mV, 表明在大电流密度下的催化剂活性更高。不同电沉积时间制备的 NiFeOH/CoP/NF-*xs* 电极的阳极 LSV 曲线表明, 电沉积时间为 200 s 制备的 NiFeOH/CoP/NF-200s 电极的 OER 活性较高, 延长电沉积时间对其 OER 活性提升效果并不明显(图 S3(a))。采用 Tafel 曲线(图 4(b))研究水氧化动力学特征。其中, NiFeOH/CoP/NF-200s 电极的 Tafel 斜率为 23.1 mV/dec, 低于 CoP/NF(47.7 mV/dec)、Co 前驱体/NF(70.0 mV/dec)和单独 NF(103.0 mV/dec), 显示出较高的 OER 反应速率。利用 EIS(图 4(c))表征在 OER 反应过程中电极的表面电荷传递阻抗。其中, NiFeOH/CoP/NF-200s 具有最小的曲率半径, 其拟合阻抗为 0.33 Ω , 而 CoP/NF、Co 前驱体/NF 和单独 NF 的拟合阻抗分别为 2.16、15.62 和 19.80 Ω 。表明 NiFeOH/CoP/NF-200s 表面的电荷传递阻抗最小, 有利于提高催化剂的 OER 活性。采用计时电势法测

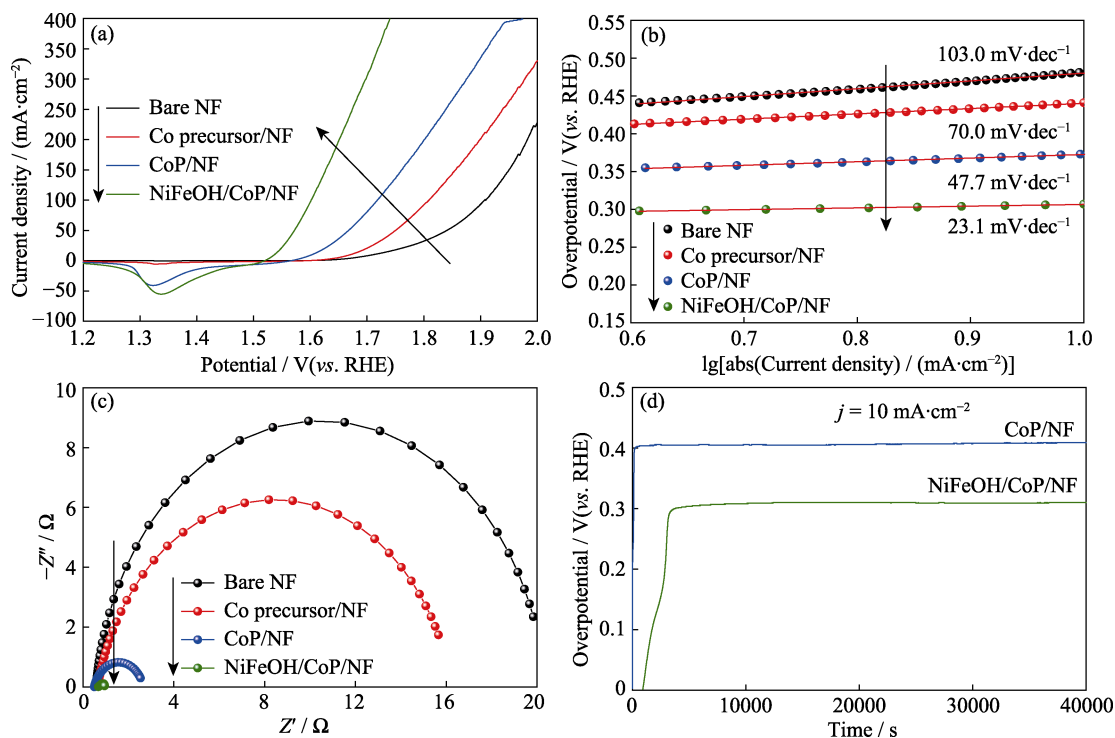


图4 单独NF、Co前驱体/NF、CoP/NF和NiFeOH/CoP/NF-200s的OER电化学性质
Fig. 4 OER electrocatalytic properties of bare NF, Co precursor/NF, CoP/NF, and NiFeOH/CoP/NF-200s
(a) LSV curves; (b) Corresponding Tafel plots; (c) Nyquist plots at the potential of 1.60 V (vs. RHE);
(d) Chronopotentiometry plots of CoP/NF and NiFeOH/CoP/NF-200s at the current density of 10 mA/cm²

试 CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 电极在阳极恒电流 OER 反应中的稳定性, 如图 4(d)所示。NiFeOH/CoP/NF-200s 电极比 CoP/NF 表现出更低的 OER 过电势。同时, NiFeOH/CoP/NF-200s 在恒电流 OER 测试中活性维持稳定, 表明 NiFeOH 保护层提升了 CoP/NF 在 OER 过程中的活性和稳定性。

2.3 电极的稳定性

采用 XRD 和 SEM 表征阴极和阳极恒电流测试后的电极材料。经过 HER 反应后, NiFeOH/CoP/NF-200s 仍旧保留了属于晶体 CoP 的 XRD 衍射峰(图 S3(b)), 表明 HER 反应后 CoP 的晶体结构没有明显变化。SEM 照片显示, HER 反应后 NiFeOH/CoP/NF-200s 的形貌与新制样品相比并无明显变化(图 S3(c))。这些都归因于 NiFeOH 层在 HER 反应中对晶体结构和形貌的保护作用。同样, 对 OER 反应后 NiFeOH/CoP/NF-200s 的晶体结构和形貌进行表征。图 S3(b)显示 OER 反应后 NiFeOH/CoP/NF-200s 中属于晶体 CoP 的衍射峰消失, 这是由于晶体 CoP 在阳极 OER 过程中发生重构, 生成了无定型的 Co 物种, 从而具有高 OER 活性^[49]。NiFeOH/CoP/NF-200s 在 OER 反应后的 SEM 照片与

新制样品相似, 表明阳极氧化重构对催化剂的表面形貌影响较小(图 S3(d))。

阴、阳极反应后 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 XPS 谱图如图 S4 所示。经过阴极恒电流 HER 反应后, NiFeOH/CoP/NF-200s 表面的 Ni-P 物种和 Co-P 物种的峰消失, 仅有金属氢氧化物得以保留。同时, P2p XPS 谱图中金属磷化物的峰消失, 仅剩余磷酸盐物种。这些结果表明, 在长周期 HER 反应后, 材料表面磷化物物种转化为氢氧化物和磷酸盐物种。NiFeOH/CoP/NF-200s 阳极长周期恒电流反应后的 XPS 谱图中, 催化剂表面金属 Ni-P 和 Co-P 的峰消失, 而仅有金属氧化物或者氢氧化物留存。阳极反应后的 P2p XPS 谱图也证明, 材料表面磷化物消失, 仅存在磷酸盐物种。而 Fe2p XPS 谱图中的峰向更高的结合能方向移动。XPS 结果表明, 在阳极 OER 反应过程中 NiFeOH/CoP/NF-200s 表面重构为高价态的金属氢氧化物和磷酸盐物种。

2.4 全电解水性能

将 NiFeOH/CoP/NF-200s 电极同时用作阴极和阳极进行水全分解产氢和氧。从两电极体系电解水的 LSV 曲线(图 5(a))可知, 极化电流密度为 10、50、

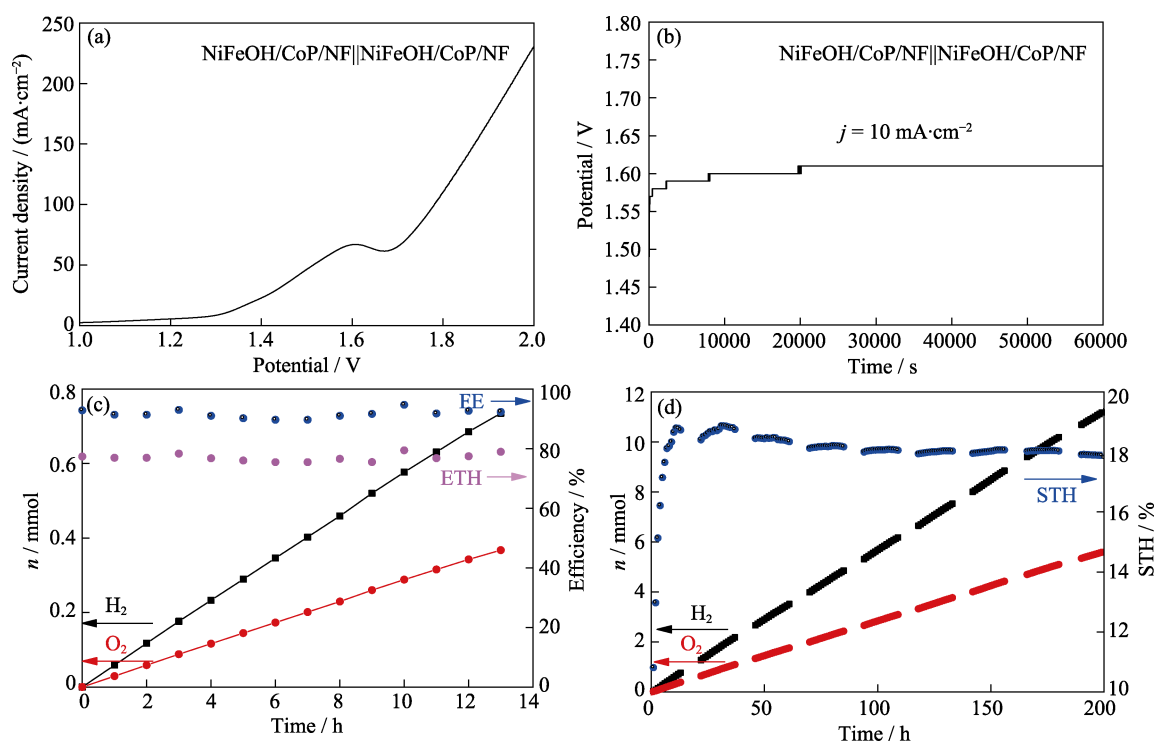


图 5 NiFeOH/CoP/NF-200s||NiFeOH/CoP/NF-200s 两电极全分解水的电化学性质, 以及两电极电解池与 GaAs 太阳能电池组成光伏-电催化系统的太阳能制氢效率

Fig. 5 Electrocatalytic overall water splitting properties of NiFeOH/CoP/NF-200s||NiFeOH/CoP/NF-200s two electrode system and hydrogen production efficiency of the photovoltaic-electrocatalytic system consisting of two electrode cell and GaAs solar cell (a) LSV curve; (b) Long term chronopotentiometry plot at current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) Galvanostatic electrolytic hydrogen and oxygen evolution curves, Faradic efficiency (FE), and electricity to hydrogen efficiency curves (ETH); (d) Hydrogen, oxygen evolution and corresponding solar to hydrogen efficiency curves of a photovoltaic-electrocatalytic system consisting of NiFeOH/CoP/NF-200s||NiFeOH/CoP/NF-200s electrocatalytic cell and GaAs solar cell

100 和 200 mA/cm² 时, 所需电压分别为 1.31、1.52、1.78 和 1.95 V, 表明双电极体系具有高的电解水性能。在恒电流为 10 mA/cm² 下采用计时电势曲线评价两电极体系的长周期稳定性。经过诱导期后, NiFeOH/CoP/NF-200s||NiFeOH/CoP/NF-200s 两电极体系能够实现稳定的电解水制氢和氧, 稳定后的两电极体系在 10 mA/cm² 下所需的电压为 1.61 V, 且在 60000 s 的恒电流测量过程中电压没有明显升高(图 5(b))。

采用自制设备收集恒电流电解过程中所产生的 H₂ 和 O₂, 氢和氧的产量随电解时间延长线性增加, 其产氢和产氧速率分别为 56.5 和 28.3 μmol/h(图 5(c))。在恒电流电解水的条件下, 电解水制氢的平均法拉第效率为 91.68%, 电能至氢能的平均转化率为 76.99%, 表明 NiFeOH/CoP/NF-200s||NiFeOH/CoP/NF-200s 两电极电解水体系具有较高的电能利用效率。

为了实现太阳能驱动的水分解制氢, 将 NiFeOH/CoP/NF-200s||NiFeOH/CoP/NF-200s 两电极电解水装置与 GaAs 太阳能电池组成光伏-电催化水分解系统。GaAs 太阳能电池在 100 mW/cm² 光照下的开路电压为 2.5 V, 短路电流为 9.2 mA/cm², 光电转化效率为 20.4%。GaAs 太阳能电池与两电极电解池组成的光伏-电催化体系平均电压为~1.76 V, 平均电流为~3.19 mA/cm²。图 5(d)显示在 100 mW/cm² 模拟光照条件下, GaAs 太阳能电池驱动 NiFeOH/CoP/NF-200s||NiFeOH/CoP/NF-200s 电解水产氢、产氧的平均速率分别为 55.7 和 27.9 μmol/h。长周期的 GaAs 太阳能电池驱动两电极电解水的太阳能制氢(STH)效率快速升高至最高值 18.8%, 而后略有下降, 工作 200 h 后, 其 STH 效率仍可达到 18.0%。

3 结论

本研究通过水热-磷化-电化学沉积法制备了具有多级结构的 NiFeOH/CoP/NF 电极, 并将其用于电催化水分解产氢、产氧反应。NiFeOH/CoP/NF-200s 在 HER 电流密度为 100 mA/cm² 时的过电势为 141 mV, Tafel 斜率为 77.9 mV/dec; 在 OER 电流密度为 100 mA/cm² 时的过电势为 372 mV, Tafel 斜率为 23.1 mV/dec。NiFeOH/CoP/NF-200s 同时用作 HER 和 OER 电极进行水的全电解, 电流密度为 10 mA/cm² 时所需电压为 1.61 V, 且在 60000 s 的恒电流测试中, 两电极体系的电压保持稳定。利用 GaAs 太阳能电池与两电极电解池组成 PV-EC 全分解水系统可以实现太阳能转化为氢能, 在 100 mW/cm² 光照条件下,

STH 效率可以达到 18.0%。NiFeOH 保护层既增强了 CoP 电催化 HER 和 OER 的活性, 也提升了其稳定性。在过渡金属磷化物表面包裹金属氢氧化物保护层是一种提高其活性和稳定性的方法^[50], 对过渡金属磷化物在能源转化领域的实际应用具有重要意义。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230432> 查看。

参考文献:

- [1] YANG B, ZHEN W L, MA J T, *et al.* Corrosion inhibition and stability enhancement of cobalt phosphide in aqueous solution by coating TiO₂ layer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(94)**: 36784.
- [2] 叶朕, 罗皓霖, 江治, 等. 光催化还原二氧化碳全反应的研究进展. *分子催化*, 2023, **37(2)**: 174.
- [3] ZHEN W L, NING X F, YANG B J, *et al.* The enhancement of CdS photocatalytic activity for water splitting via anti-photocorrosion by coating Ni₂P shell and removing nascent formed oxygen with artificial gill. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, **221**: 243.
- [4] 周飞. 石墨相氮化碳在光催化苯甲醛氧化耦合制氢领域的研究进展. *分子催化*, 2023, **37(4)**: 397.
- [5] MIN S X, LU G X. Dye-sensitized reduced graphene oxide photocatalysts for highly efficient visible-light-driven water reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115(28)**: 13938.
- [6] 李博远, 何凤贵, 张明慧, 等. 金属-有机骨架材料的改性方法及其光催化制氢应用. *分子催化*, 2023, **37(1)**: 94.
- [7] TIAN B, WU Y Q, LU G X. Metal-free plasmonic boron phosphide/graphitic carbon nitride with core-shell structure photocatalysts for overall water splitting. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **280**: 119410.
- [8] KONG C, MIN S X, LU G X. Dye-sensitized NiS_x catalyst decorated on graphene for highly efficient reduction of water to hydrogen under visible light irradiation. *ACS Catalysis*, 2014, **4(8)**: 2763.
- [9] 张志艳, 石琛琛, 张潇, 等. 咪唑基共价有机框架用于光催化析氢. *分子催化*, 2023, **37(4)**: 367.
- [10] JIA M Z, LU G X. 750 nm visible light-driven overall water splitting to H₂ and O₂ over boron-doped Zn₃As₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2023, **338**: 123045.
- [11] ZHANG X Q, LU G X, NING X F, *et al.* Boron substitution enhanced activity of B_xGa_{1-x}As/GaAs photocatalyst for water splitting. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2021, **300**: 120690.
- [12] 侯慧霞, 张靖怡, 蔡平龙, 等. 超声驱动制备 Au/CdS 催化剂及其高效光催化产氢. *分子催化*, 2022, **36(2)**: 129.
- [13] NING X F, LU G X. Photocorrosion inhibition of CdS-based catalysts for photocatalytic overall water splitting. *Nanoscale*, 2020, **12(3)**: 1213.
- [14] 王春艳, 武文慧, 史晓敏, 等. 不同形貌 ZnS 基纳米复合材料的制备及光催化性能. *分子催化*, 2021, **35(2)**: 141.
- [15] DONG J L, ZHANG X Q, LU G X, *et al.* Generation of enhanced stability of SnO/In(OH)₃/InP for photocatalytic water splitting by SnO protection layer. *Frontiers in Energy*, 2021, **15(3)**: 710.
- [16] WU J, YU L B, LIU S S, *et al.* NiNi₄/Cr embedded graphene for electrochemical nitrogen fixation. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(10)**: 1141.

- [17] ZHANG X Q, LU G X, WU Y Q, *et al.* TiO₂ protection layer and well-matched interfaces enhance the stability of Cu₂ZnSnS₄/CdS/TiO₂ for visible light driven water splitting. *Catalysis Science & Technology*, 2021, **11**(16): 5505.
- [18] WANG M, LU G X. Improved light harvesting and efficiency for overall water splitting by embedding TiO₂ transition layer in GaP/Ga₂O₃/Ga₂Se₃ multijunction photocatalyst. *Solar RRL*, 2021, **5**(6): 2000619.
- [19] 赵茂旭, 张天琦, 段婷婷, 等. 电催化醇选择性氧化为醛酮的研究进展. *分子催化*, 2021, **35**(6): 583.
- [20] 乔劲松, 韩苗苗. 多孔二元过渡金属纳米片阵列电极制备及电催化析氢研究. *分子催化*, 2021, **35**(5): 449.
- [21] YU F, ZHOU H Q, HUANG Y F, *et al.* High-performance bifunctional porous non-noble metal phosphide catalyst for overall water splitting. *Nature Communications*, 2018, **9**: 2551.
- [22] POPCZUN E J, READ C G, ROSKE C W, *et al.* Highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by cobalt phosphide nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(21): 5427.
- [23] LIU Q, TIAN J Q, CUI W, *et al.* Carbon nanotubes decorated with CoP nanocrystals: a highly active non-noble-metal nanohybrid electrocatalyst for hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(26): 6710.
- [24] CHANG J F, XIAO Y, XIAO M L, *et al.* Surface oxidized cobalt-phosphide nanorods as an advanced oxygen evolution catalyst in alkaline solution. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(11): 6874.
- [25] LI X Z, FANG Y Y, LI F, *et al.* Ultrafine Co₂P nanoparticles encapsulated in nitrogen and phosphorus dual-doped porous carbon nanosheet/carbon nanotube hybrids: high-performance bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(40): 15501.
- [26] AHNT H S, BARD A J. Assessment of the stability and operability of cobalt phosphide electrocatalyst for hydrogen evolution. *Analytical Chemistry*, 2017, **89**(16): 8574.
- [27] ZHANG Y, GAO L, HENSEN, E J M, *et al.* Evaluating the stability of Co₂P electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction for both acidic and alkaline electrolytes. *ACS Energy Letters*, 2018, **3**(6): 1360.
- [28] HA D H, HAN B H, RISCH M, *et al.* Activity and stability of cobalt phosphides for hydrogen evolution upon water splitting. *Nano Energy*, 2016, **29**: 37.
- [29] LI D, BAYDOUN H, VERANI C N, *et al.* Efficient water oxidation using CoMnP nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(12): 4006.
- [30] WANG F L, ZHOU Y N, LV J Y, *et al.* Nickel hydroxide armour promoted CoP nanowires for alkaline hydrogen evolution at large current density. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(2): 1016.
- [31] SU L, CUI X Z, HE T, *et al.* Surface reconstruction of cobalt phosphide nanosheets by electrochemical activation for enhanced hydrogen evolution in alkaline solution. *Chemical Science*, 2019, **10**(7): 2019.
- [32] 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. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(8): 8075.
- [33] HOSONO E, FUJIHARA S, HONMA I, *et al.* Fabrication of morphology and crystal structure controlled nanorod and nanosheet cobalt hydroxide based on the difference of oxygen-solubility between water and methanol, and conversion into Co₃O₄. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**(19): 1938.
- [34] LI, Q, WANG Y C, ZENG J, *et al.* Phosphating-induced charge transfer on CoO/CoP interface for alkaline H₂ evolution. *Chinese Chemical Letters*, 2021, **32**(11): 3355.
- [35] CHEN L, WANG Y P, ZHAO X, *et al.* Trimetallic oxyhydroxides as active sites for large-current-density alkaline oxygen evolution and overall water splitting. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **110**: 128.
- [36] LIU Y, FENG Q G, LIU W, *et al.* Boosting interfacial charge transfer for alkaline hydrogen evolution via rational interior Se modification. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105641.
- [37] MASIKHWA T M, DANGBEGNON J K, BELLO A, *et al.* Preparation and electrochemical investigation of the cobalt hydroxide carbonate/activated carbon nanocomposite for supercapacitor applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, **88**: 60.
- [38] HUANG G J, LIANG W L, WU Y L, *et al.* Co₂P/CoP hybrid as a reversible electrocatalyst for hydrogen oxidation/evolution reactions in alkaline medium. *Journal of Catalysis*, 2020, **390**: 23.
- [39] ZHANG H, WU J B, ZHAI C X, *et al.* From cobalt nitrate carbonate hydroxide hydrate nanowires to porous Co₃O₄ nanorods for high performance lithium-ion battery electrodes. *Nanotechnology*, 2008, **19**(3): 035711.
- [40] LI Y, LI H X, CAO K Z, *et al.* Electrospun three dimensional Co/CoP@nitrogen-doped carbon nanofibers network for efficient hydrogen evolution. *Energy Storage Materials*, 2018, **12**: 44.
- [41] LI Y, MALIK M A, O'BRIEN P. Synthesis of single-crystalline CoP nanowires by a one-pot metal-organic route. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(46): 16020.
- [42] PENG J H, PENG K. Rational design of amorphous NiFe-LDH/Co₃O₄-P heterostructure bifunctional electrocatalysts for overall water splitting. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, **297**: 127412.
- [43] PAN Y, HU W H, LIU D P, *et al.* Carbon nanotubes decorated with nickel phosphide nanoparticles as efficient nanohybrid electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(24): 13087.
- [44] YOON H, SONG H J, JU B B, *et al.* Cobalt phosphide nanoarrays with crystalline-amorphous hybrid phase for hydrogen production in universal-pH. *Nano Research*, 2020, **13**(9): 2469.
- [45] ZHANG H J, LI X P, HÄHNEL A, *et al.* Bifunctional heterostructure assembly of NiFe LDH nanosheets on NiCoP nanowires for highly efficient and stable overall water splitting. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(14): 1706847.
- [46] WANG X B, WANG J L, LIAO J, *et al.* Surface engineering of superhydrophilic Ni₂P@NiFe LDH heterostructure toward efficient water splitting electrocatalysis. *Applied Surface Science*, 2022, **602**: 154287.
- [47] XIAO L, BAO W W, ZHANG J J, *et al.* Interfacial interaction between NiMoP and NiFe-LDH to regulate the electronic structure toward high-efficiency electrocatalytic oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(15): 9230.
- [48] ELADGHAM E H, RODENE D D, SARKAR R, *et al.* Electrocatalytic activity of bimetallic Ni-Mo-P nanocrystals for hydrogen evolution reaction. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3**(8): 8199.
- [49] RYU J, JUNG N, JANG J H, *et al.* In situ transformation of hydrogen-evolving CoP nanoparticles: toward efficient oxygen evolution catalysts bearing dispersed morphologies with co-oxo/hydroxo molecular units. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(7): 4066.
- [50] 鄢维, 李渊. 基于尿素电合成反应的电催化剂研究进展. *分子催化*, 2023, **37**(2): 187.

补充材料:

镍铁氢氧化物-磷化钴复合电极电催化分解水研究

杨 博^{1,2,3}, 吕功煊¹, 马建泰³

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 兰州大学 化学化工学院, 兰州 730000)

1 实验方法

1.1 实验原料

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, 分析纯, 西陇科学), 尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 99.0%, 分析纯, 科隆化学), 盐酸(HCl , 36%~38%, 分析纯, 西陇科学), 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, >99.5%, 分析纯, 利安隆化学), 乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, >99.7% 分析纯, 科隆化学), 一水合次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, >98.0%, 分析纯, 科密欧化学试剂), 六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, >98.0%, 分析纯, 西陇科学), 九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, >98.5%, 分析纯, 科隆化学), 氢氧化钾(KOH , >85%, 分析纯, 利安隆化学)等化学品在实验中直接使用。泡沫镍 (Nickel Foam, >99.9%) 购自广嘉源新材料公司。实验用去离子水采用 Milli-Q 超纯水制水机制得(18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。商用 GaAs 太阳能电池购自华尚光电科技有限公司, 型号为 HGSC-A50B, 有效光照面积为 0.207 cm^2 。

1.2 电化学计算公式

可逆氢电极电势 $E(\text{vs. RHE})$:

$$E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Ag/AgCl}) + 0.197 + 0.059 \times \text{pH} \quad (\text{S1})$$

析氢反应(HER)过电势 η_{HER} :

$$\eta_{\text{HER}} = 0 - E(\text{vs. RHE}) \quad (\text{S2})$$

析氧反应(OER)过电势 η_{OER} :

$$\eta_{\text{OER}} = E(\text{vs. RHE}) - 1.23 \quad (\text{S3})$$

Tafel 曲线通过重新拟合 LSV 极化曲线获得, 过电势 η 对极化电流密度绝对值对数 $\lg(|j|)$ 作图:

$$\eta = a + b \lg(|j|) \quad (\text{S4})$$

其中, η (V): 过电势, j (mA/cm^2): 极化电流密度, b (mV/dec): Tafel 斜率, a : Tafel 常数。

法拉第效率(FE):

$$\text{FE} = \frac{m(\text{mol}) \times n \times F}{Q(\text{C})} \times 100\% \quad (\text{S5})$$

其中, m : 产生 H_2 的摩尔数(mol), n : 电子转移数, F : 法拉第常数($96485 \text{ C}/\text{mol}$), Q : 总电荷数(C)。

电能至氢能转化效率(ETH):

$$\text{ETH} = \frac{n(\text{mol}) \times \Delta H_f^0 (\text{J}/\text{mol})}{UIt(\text{J})} \times 100\% \quad (\text{S6})$$

其中, $\Delta H_f^0 = 2.838 \times 10^5 \text{ J}/\text{mol}$, n : H_2 摩尔数(mol), U : 电极电压(V), I : 电流密度(A), t : 测量时间(s)。

太阳能至氢能效率(STH):

$$\text{STH} = \frac{r_{\text{H}_2} (\text{mmol}/\text{s}) \times \Delta G_0 (\text{J}/\text{mol})}{P_{\text{total}} (\text{mW}/\text{cm}^2) \times S (\text{cm}^2)} \times 100\% \quad (\text{S7})$$

其中, r_{H_2} : 产氢速率, mmol/s , ΔG_0 : 水分解 Gibbs 自由能, $2.372 \times 10^5 \text{ J}/\text{mol}$, P_{total} : 输入太阳光功率 mW/cm^2 , S : GaAs 太阳能电池光照面积, 0.207 cm^2 。

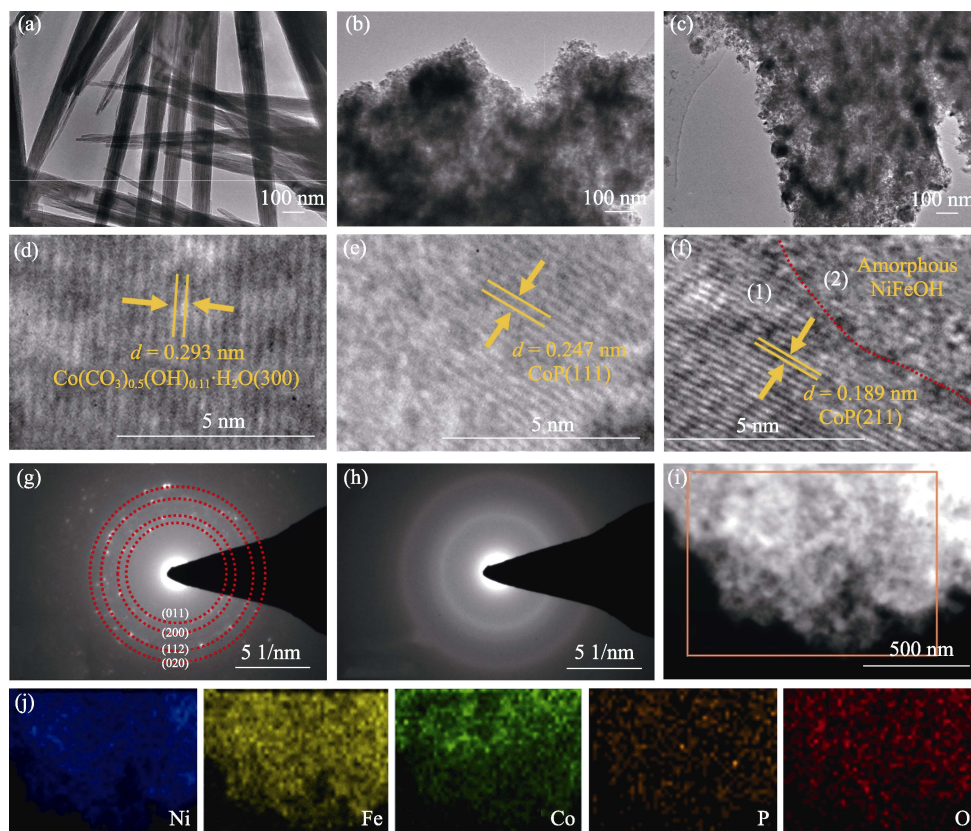


图 S1 Co 前驱体/NF、CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 的 TEM 表征

Fig. S1 TEM characterization of Co precursor/NF, CoP/NF, and NiFeOH/CoP/NF-200s

(a-c) TEM images of (a) Co precursor/NF, (b) CoP/NF, and (c) NiFeOH/CoP/NF-200s; (d-f) HRTEM images of (d) Co precursor/NF, (e) CoP/NF, and (f) NiFeOH/CoP/NF-200s; (g, h) SAED images in crystalline (1) and amorphous (2) areas of (f); (i) HAADF-STEM image and (j) Ni, Fe, Co, P, O element mappings of NiFeOH/CoP/NF-200s

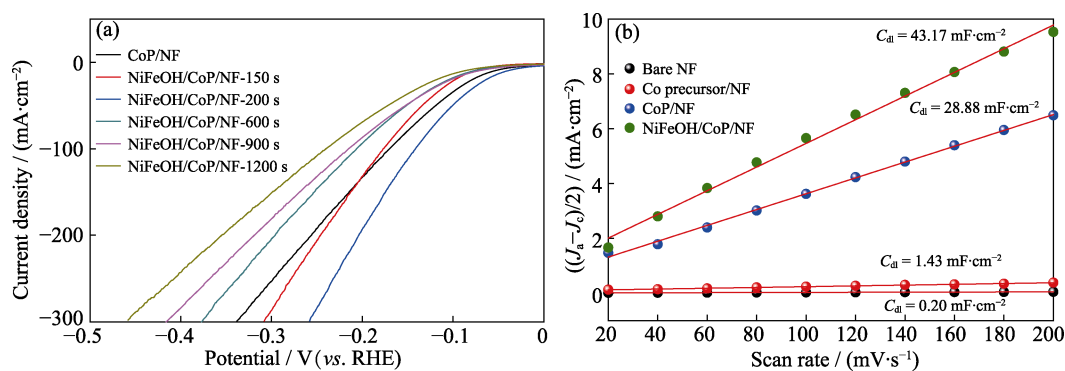


图 S2 CoP/NF 和不同电沉积时间制备的 NiFeOH/CoP/NF-*x*s 的阴极 LSV 曲线(a), 电流密度差对扫描速率作图计算单独 NF、Co 前驱体/NF、CoP/NF 和 NiFeOH/CoP/NF-200s 的双层电化学电容(b)

Fig. S2 Cathode LSV curves of CoP/NF, and NiFeOH/CoP/NF-*x*s prepared with different electrodeposition time (a), and current density difference *versus* scan rate to calculate the double layer capacitances (C_{dl}) of bare NF, Co precursor/NF, CoP/NF, and NiFeOH/CoP/NF-200s (b)

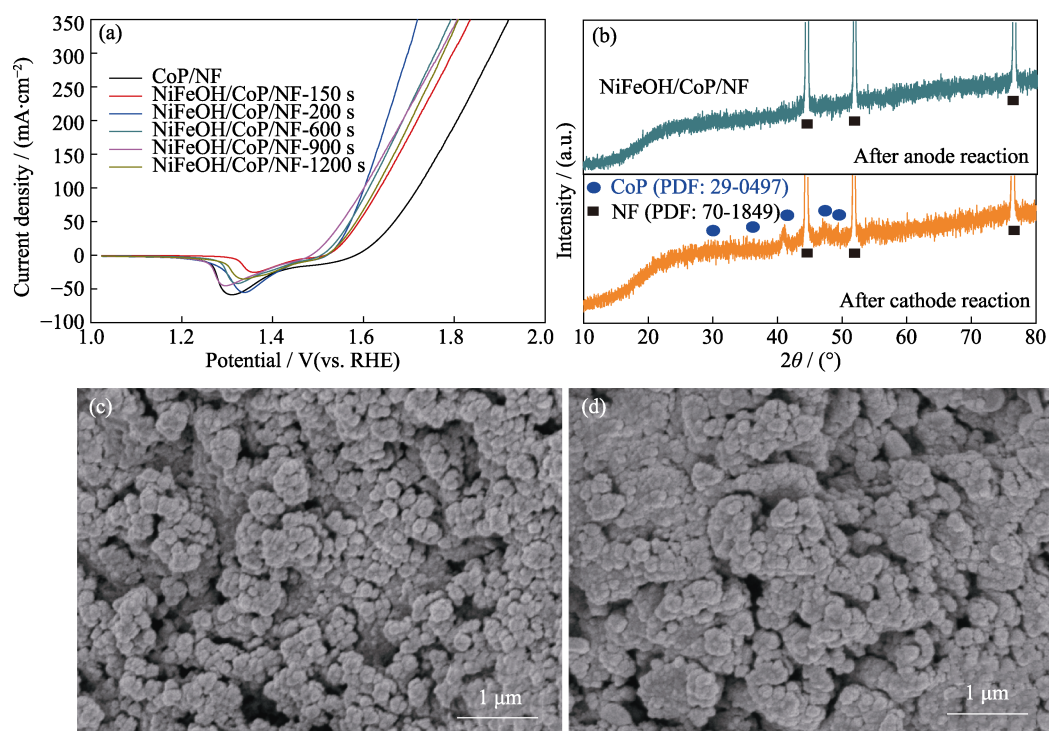


图 S3 CoP/NF 和不同电沉积时间制备的 NiFeOH/CoP/NF-*x*s 电极的阳极 LSV 曲线(a)及 NiFeOH/CoP/NF-200s 阴、阳极恒电流反应后的 XRD 和 SEM 表征(b~d)

Fig. S3 Anode LSV curves of CoP/NF and NiFeOH/CoP/NF-*x*s prepared with different electrodeposition time (a), XRD and SEM characterization of NiFeOH/CoP/NF-200s after cathode and anode chronopotentiometry test (b-d)
(b) XRD spectra after HER and OER; (c) SEM image after HER; (d) SEM image after OER

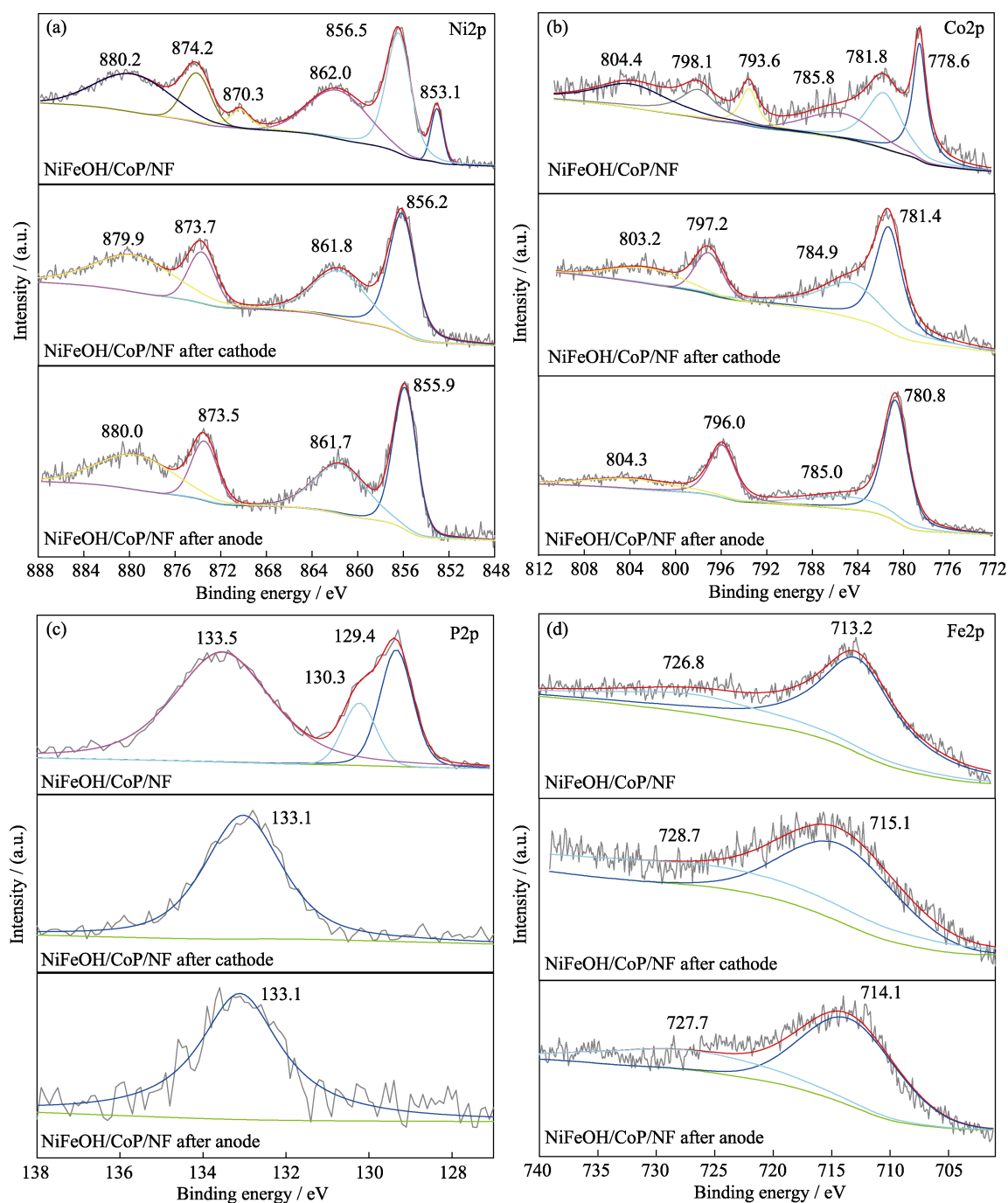


图 S4 NiFeOH/CoP/NF-200s 电极在 HER 和 OER 恒电流反应前后的 XPS 表征

Fig. S4 XPS characterization of NiFeOH/CoP/NF-200s before and after HER and OER chronopotentiometry test

(a) Ni2p; (b) Co2p; (c) P2p; (d) Fe2p