

Ni-Co-B-RE(Sm、Dy、Tb)复合电极：化学沉积法 制备及电催化析氢性能研究

景欣欣, 陈必清, 翟佳鑫, 袁美玲

(青海师范大学 化学化工学院, 西宁 810000)

摘要: 开发低成本、高活性的非贵金属电催化剂对电解水的实际应用具有重要意义, 稀土(Rare Earth, RE)元素因其独特的电子结构成为金属催化剂改性的研究热点, 但在泡沫镍(Nickel Foam, NF)基体上制备稀土复合催化剂的方法存在成本高、工艺复杂和耗时长等问题。本研究采用一步化学沉积法, 在 NF 基体上制备了三种稀土复合电极 Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF, 对催化电极的结构和形貌进行了表征, 并研究其在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的析氢性能。结果表明, 添加 Sm、Dy 和 Tb 可使电极的电子结构发生改变, 改善催化剂材料的本征性质, 进而提高析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)的催化性能。其中, Ni-Co-B-Tb/NF 表现出最佳的析氢性能, 达到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度仅需 58 mV 的过电位, Tafel 斜率为 $65\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 析氢反应由 Volmer-Heyrovsky 步骤控制。进一步研究发现稀土浓度对电催化性能影响较大, 当 Tb 浓度为 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Ni-Co-B-Tb/NF 表面颗粒尺寸较小且分布均匀, 暴露出更多的活性位点, 有利于 HER 的电荷转移, 析氢性能最佳。此外, 经过 100 h 长期稳定性测试和 2000 次循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)测试后, 该催化剂表现出良好的电化学稳定性。

关键词: 稀土; 化学沉积; 析氢反应; 泡沫镍

中图分类号: TQ151 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)05-0467-10

Ni-Co-B-RE (Sm, Dy, Tb) Composite Electrodes: Preparation by Chemical Deposition Method and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance

JING Xinxin, CHEN Biqing, ZHAI Jiaxin, YUAN Meiling

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810000, China)

Abstract: Developing low-cost, high-activity non-precious metal electrocatalysts is of great significance for the practical application of water electrolysis. Rare earth (RE) elements have become a research hotspot for the modification of metal catalysts due to their unique electronic structures. However, the methods for preparing rare earth composite catalysts on nickel foam (NF) substrates are demanding, presenting issues such as high cost, complex processes, and long production time. This research employed a straightforward chemical deposition technique to fabricate rare earth composite electrodes on NF substrates. The structure and morphology of the catalytic electrodes were characterized, and their hydrogen evolution performances in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution were investigated. The results revealed that adding Sm, Dy, and Tb could alter the electronic structure of the electrodes, improve the intrinsic

收稿日期: 2023-10-23; 收到修改稿日期: 2024-01-03; 网络出版日期: 2024-01-31

基金项目: 国家自然科学基金(22062020)

National Natural Science Foundation of China (22062020)

作者简介: 景欣欣(1998-), 女, 硕士研究生. E-mail: 470375822@qq.com

JING Xinxin (1998-), female, Master candidate. E-mail: 470375822@qq.com

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

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

properties of the catalyst materials, and enhance the catalytic performance for hydrogen evolution reaction (HER). Ni-Co-B-Tb/NF displayed superior hydrogen evolution performance with an overpotential of only 58 mV at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and a Tafel slope of $65 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. HER was controlled by the Volmer-Heyrovsky step. It was found that the variation of rare earth concentration had great effect on the electrocatalytic performance. When the Tb concentration was $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, smaller size and uniform distribution of particles on the surface of Ni-Co-B-Tb/NF exposed more active sites, which was favorable for HER charge transfer, and the best performance of hydrogen evolution was achieved. Furthermore this catalyst exhibited remarkable electrochemical stability following an extensive 100 h stability test and 2000 cyclic voltammetry (CV) testing.

Key words: rare earth; chemical deposition; hydrogen evolution reaction; nickel foam

过度使用化石燃料会导致能源耗竭和环境污染,为了解决这些问题并推动可持续发展,研究人员积极探索氢能作为替代化石燃料的清洁能源^[1-2]。这是因为氢气具有能量密度高、转化效率高、污染小等优点^[3-4]。传统的制氢方法包括生物制氢法、矿物燃料制氢法和电解水制氢法等^[5-6]。其中电解水制氢法具有纯度高、来源广泛和可再生等优势,前景广阔^[7]。铂族金属常被用作电解水制氢的析氢阴极催化剂^[8-9],如 Pt/C 和 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$, 其具有活性高、效率高且析氢过电位低的优点,但由于成本高、长期使用易失活等缺点,难以实现工业化生产。因此,开发一种高效、低成本且稳定的非贵金属催化剂十分必要。过渡金属(Transition Metal, TM, 如 Ni, Co, Fe, Mo 和 W)与非金属元素(如 B, P, S 和 Se)复合后可以增强固有活性,展现出较强的稳定性和电催化活性,有望替代贵金属催化剂^[10]。其中过渡金属硼化物(Transition Metal Borides, TMBs), 如 Co-B^[11]、Ni-B^[12]、Co-Fe-B^[13]和 Ni-Mo-B^[14]等两元或多元合金,因具有高导电性、长期稳定性和丰富的活性位点等优势,受到了广泛关注^[15]。

稀土(Rare Earth, RE)元素可以调节和提升各种过渡金属基催化剂的电催化性能,21 世纪以来已经成为电催化领域的热点^[16-17]。根据 Brewer-Engel 价键理论,当具有空或半空 d 轨道的过渡金属与拥有成对 d 电子的过渡金属结合时,产生的协同作用有益于析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)的进行,从而可以提高催化剂的 HER 活性。RE 元素有许多空或半空的 d 轨道和独特的 4f 轨道,可以与 TM 之间形成强烈的电子协同作用,有利于优化反应中间体的吸附和解吸^[18-19]。Cardoso 等^[20]制备了 RE 含量为原子分数 5%和 10%的 Ni-Dy 和 Ni-Sm 合金,其电催化活性均优于纯镍,这与金属间的相互作用有关^[21]。此外,较大的原子半径和镧系收缩导致合金化后催化剂表面出现压缩效应,优化了催

化过程中结合能的变化。由于 RE 元素具有超低的还原电位,且容易形成稳定的氧化物,对 RE 合金的制备条件有较高的要求。目前常用的制备方法主要包括溶剂热法^[22]、煅烧法^[23]和溶胶-凝胶法^[24]等。溶剂热法需要高温、高压和高耐腐蚀性的封闭系统,制备成本相对较高。煅烧法可以高效合成 RE 合金材料,且成本较低。然而,该反应条件独特,容易导致组成不均匀、颗粒易团聚和粒径分布较宽等问题。溶胶-凝胶法具有成本低、易于实施、可批量生产等优点,但同时存在对原料相容性要求高、生产工艺复杂、耗时长等缺点。因此,需要寻找一种简单的催化剂制备方法。

化学沉积法因其生产工艺简单、成本低在商业和工业领域受到广泛关注。研究表明化学沉积法是一种制备高效、稳定、无黏结剂的新型催化剂的简单方法。该方法不需要外接电流,可使镀层均匀地覆盖在复杂结构的表面,在镀层附着性和镀层均匀性方面具有优势。同时,可在多种基底上创建具有多组分化合物的镀层。本研究以三维结构泡沫镍(Nickel Foam, NF)为基体,采用一步化学沉积法制备了非晶态 Ni-Co-B-Sm/NF、Ni-Co-B-Dy/NF 和 Ni-Co-B-Tb/NF 复合电极,研究 Sm、Dy 和 Tb 对 Ni-Co-B/NF 结构形貌和析氢性能的影响。此外,以 Ni-Co-B-Tb/NF 为例,进一步研究 RE 浓度对电极析氢性能的影响。

1 实验方法

1.1 电极的制备

切割尺寸为 $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的 NF 样品,置于质量分数 10%的盐酸溶液中超声 10 min 去除氧化层,用无水乙醇清洗 5 min 去除表面水分,之后置于丙酮中清洗 5 min 脱去油脂,最后在 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ PdCl_2 的乙醇溶液中活化 30 s,提高镀层与基体间的结合能

力, 以便反应时得到连续的镀层。将活化后的 NF 基体用无水乙醇洗净后储存在新的无水乙醇中备用, 避免表面残留造成阻镀, 影响镀层质量。镀液配方如表 S1 所示, 镀液中加入适量 NaOH, 调节镀液的 pH 为 4, 完全溶解后加入还原剂。在 35 °C 恒温条件下, 将 NF 置于 10 mL 的镀液中。反应完全后出现分层现象, 取出催化剂样品, 用无水乙醇洗净。

稀土硝酸盐浓度固定为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 改变镀液中稀土硝酸盐的种类, 分别制备 Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 复合电极, 并制备 Ni-Co-B/NF 作为对照。以硝酸铽($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$)浓度为 (1, 2, 3, 4 和 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 为变量, 控制镀液组成及沉积时间保持一致, 制备的稀土复合电极标记为 $x\text{-TNCB/NF}$ ($x=1, 2, 3, 4, 5$)。

1.2 样品表征

采用日立公司 SU8010 型扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 表征材料的微观形貌。采用 X 射线能谱仪 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 分析复合电极材料的化学组成和元素含量分布。采用日本理学公司的 Ultima IV-85 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffractometer, XRD) 测试样品的晶体结构。采用 FEI Tecnai G2 F30 系统的透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 表征样品的微观形态和晶格信息。通过 Thermo Fisher Scientific K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析样品的电子结构。采用美国安捷伦 7700 型号的电感耦合等离子体质谱仪 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS) 测试样品的金属含量。

1.3 电催化性能测试

采用电化学工作站 (辰华 CHI660E) 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

KOH 溶液中测试样品的电催化性能, 制备的电极作为工作电极, 碳棒电极为对电极, 汞/氧化汞电极为参比电极, 形成三电极测试体系。在扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下, 分别测试催化电极的线性伏安 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 曲线; 在不同扫描速率 ($10 \sim 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) 下测试催化电极的循环伏安 (Cyclic Voltammetry, CV) 曲线; 在频率范围为 $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$, 扰动电位幅值为 5 mV 的条件下测试电化学阻抗图谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)。电化学活性表面积 (ECSA) 的计算公式如下:

$$\text{ECSA} = C_{\text{dl}} / C_s \quad (1)$$

其中, C_{dl} 为催化电极的双电层电容, C_s 为对应实际比表面积为 1 cm^2 样品的比电容 (根据文献 [25-26], $C_s = 40 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

2 结果与讨论

2.1 形貌、结构与组成分析

图 1 为 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的 SEM 照片。低倍率 SEM 照片 (图 1(a~d)) 显示, 加入 RE 元素可以显著降低催化电极表面颗粒的平均尺寸, 电极表面均生成少量裂纹, 这可能是由于加入 RE 形成了较厚的镀层, 其中 Ni-Co-B-Tb/NF 裂纹较少, 镀层较均匀平整。高倍率 SEM 照片 (图 1(e~h)) 显示, Ni-Co-B-Tb/NF 表面均匀分布直径 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 的球状颗粒, 这些颗粒可以有效增大电极的催化表面积。图 2(a) 为所制电极的 XRD 谱图, 样品的衍射峰很弱, 结晶度较差, 这归因于含硼的过渡金属合金具有独特的非晶态结构 [27]。 $2\theta = 44^\circ$ 和 51° 的衍射峰分别对应 Ni 的 (111) 和 (200) 晶面, 通过与 PDF 卡片进行对比, 发现 $2\theta = 31^\circ$

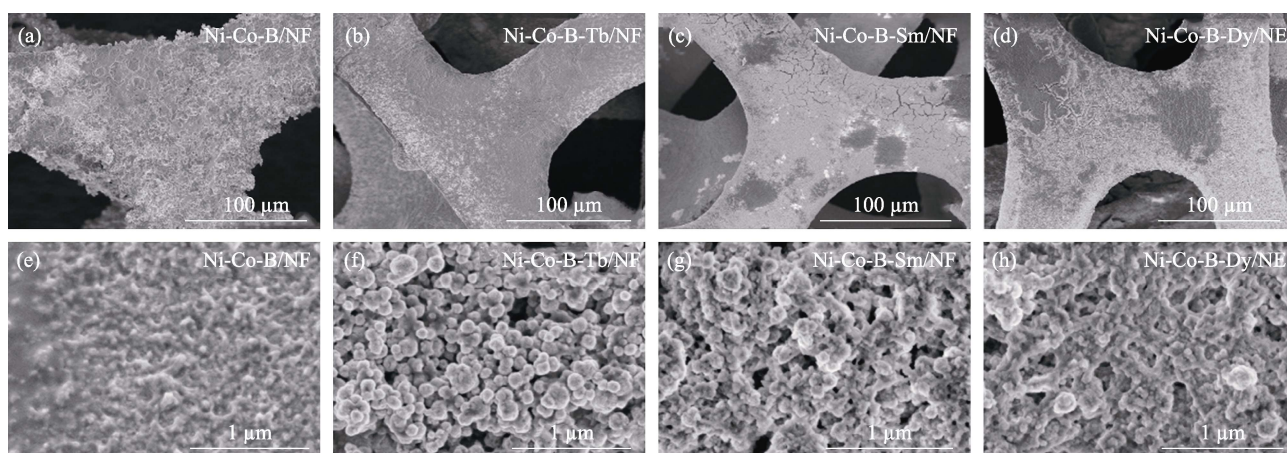


图 1 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的 (a~d) 低倍率和 (e~h) 高倍率 SEM 照片

Fig. 1 (a-d) Low-magnification and (e-h) high-magnification SEM images of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF, and Ni-Co-B-Dy/NF

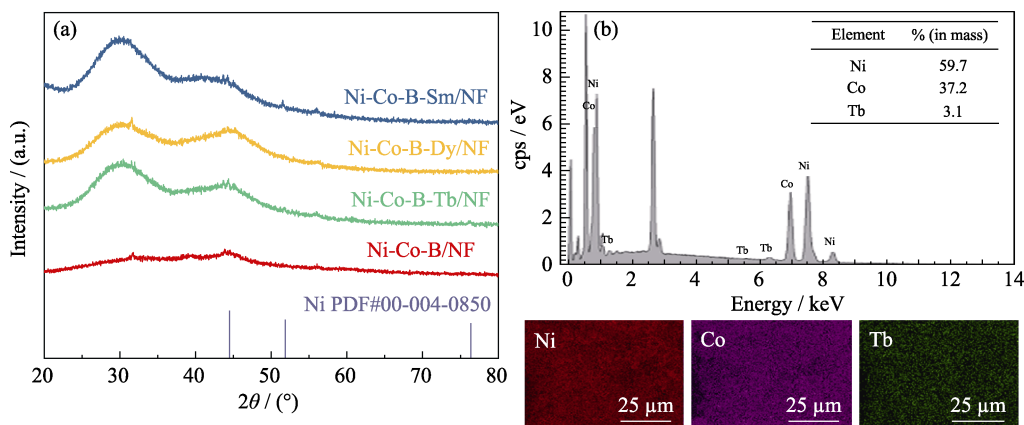


图 2 (a) Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 样品粉末的 XRD 谱图; (b) Ni-Co-B-Tb/NF 的 EDS 谱图

Fig. 2 (a) XRD patterns of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF and Ni-Co-B-Dy/NF powders, and (b) EDS mappings of Ni-Co-B-Tb/NF

和 56° 的尖锐峰为 C 的衍射峰。C 元素来源十分广泛,可能来自于无水乙醇、还原剂和镀液中的有机酸等^[28]。Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 在 $2\theta=30^\circ$ 处出现的宽峰对应无定形物质,其可以有效提高催化活性,改善电极的催化性能^[27, 29]。

由 EDS 图像(图 2(b)和图 S1)可知, Tb、Sm 和 Dy 在电极上分布均匀。由于 EDS 检测 B 含量不准确,无法提供 B 的元素分布图。进一步采用 ICP-MS 测定样品中各元素的实际含量,由表 S2 可知 Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 成功

负载了化学镀液中的所有元素。

根据上述结果,以 Ni-Co-B-Tb/NF 为例,考察 Tb 浓度对电极表面形貌的影响。图 S2 为 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$) 的 SEM 照片,随着 Tb 浓度提高,镀层表面的颗粒尺寸逐渐减小,3-TNCB/NF 表面较光滑平整。当 Tb 浓度为 $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时纳米颗粒出现团聚现象,导致颗粒尺寸增大,电催化表面积减小。为了进一步研究 Ni-Co-B-Tb/NF 的组成及价态,进行了 XPS 表征。由 XPS 全谱图(图 3(a))可知, Tb 成功加入到 Ni-Co-B/NF 催化剂中。图 3(b) 为 Ni2p 的高分辨率 XPS 谱图, 855.9 和 874.4 eV 处

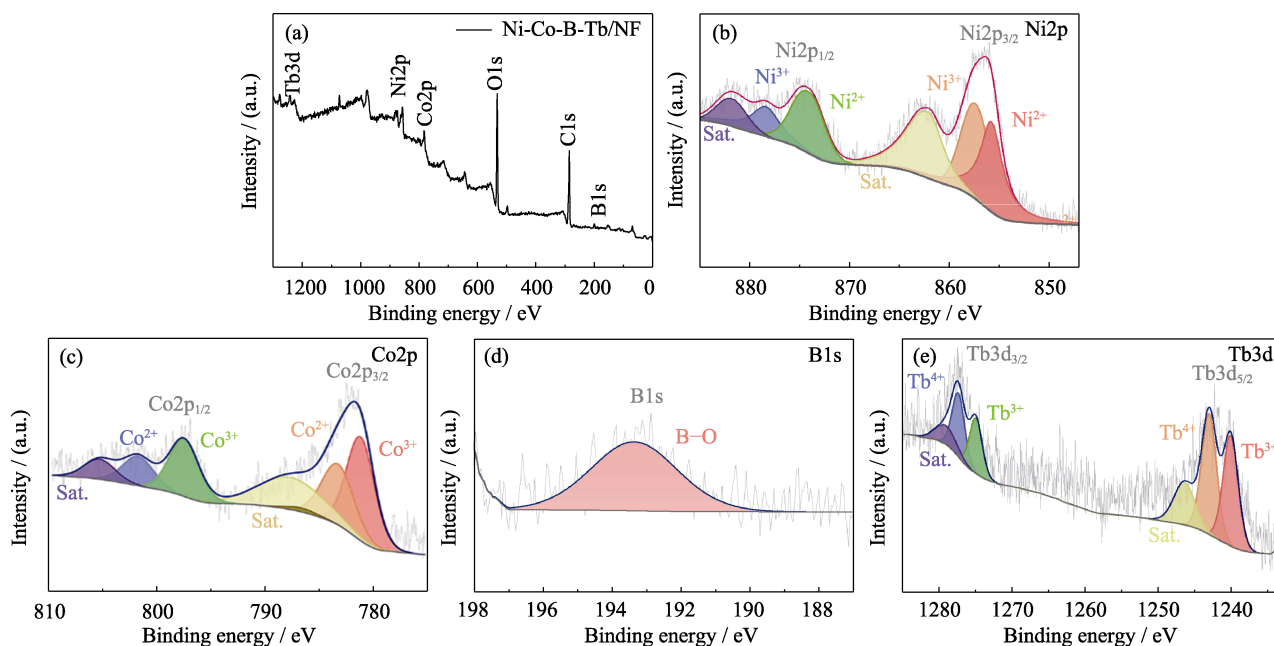


图 3 Ni-Co-B-Tb/NF 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of Ni-Co-B-Tb/NF

(a) Total survey; (b) Ni2p; (c) Co2p; (d) B1s; (e) Tb3d

的两个结合能峰对应 $\text{Ni}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^{2+}2p_{1/2}$, 857.6 和 878.4 eV 处的两个峰对应 $\text{Ni}^{3+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni}^{3+}2p_{1/2}$, 862.5 和 881.9 eV 处为两个卫星峰(Sat.)。在 Co2p 的高分辨率 XPS 谱图(图 3(c))中, 781.3 和 797.7 eV 处的结合能峰为 $\text{Co}^{3+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{3+}2p_{1/2}$, 783.5 和 802.0 eV 处的结合能峰为 $\text{Co}^{2+}2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}^{2+}2p_{1/2}$, 788.1 和 805.5 eV 处为卫星峰^[30-31]。图 3(d)中, 193.3 eV 处的结合能峰对应 B 元素, 其大部分以氧化物形式存在, 这是因为硼在空气中易被氧化^[32]。Tb3d 的高分辨率 XPS 谱图(图 3(e))中出现了两组自旋轨道峰, 1240.3 和 1274.9 eV 处的结合能峰为 $\text{Tb}^{3+}3d_{5/2}$ 和 $\text{Tb}^{3+}3d_{3/2}$, 1243.2 和 1277.4 eV 处的结合能峰为 $\text{Tb}^{4+}3d_{5/2}$ 和 $\text{Tb}^{4+}3d_{3/2}$, 1246.5 和 1279.2 eV 处为两个卫星峰^[33]。将以上元素光谱的结合能与标准结合能进行对比, 发现 Ni2p 和 Co2p 的结合能分别正位移~4 和~3 eV, 这是由于 B 电负性较大使 Ni 和 Co 的电子发生迁移。同时发现 B1s 的结合能正移~1 eV, Tb3d 的结合能负移~1 eV, 表明加入 Tb 使得 Ni-Co-B 的电子密度发生变化并诱导 B 的电子发生反电子转移。这是由于 Ni-Co-B-Tb/NF 中的无定形物质造成了电子重新分布^[12]。

为了获得更详细的微观形貌和晶格信息, 采用透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)进一步表征样品。HRTEM 照片(图 4)中大量的非晶态结构为无定形物质。图中晶格间距 $d=0.237$ nm 的晶格条纹对应 Ni 的(111)晶面, $d=0.271$ 和 0.280 nm 的晶格条纹归属于 C 的晶面。这说明该镀层主要为非晶态, 混有少量纳米晶体结构。研究表明化学镀 Ni-B 合金镀层的晶体结构与硼含量有关, 随硼含量增加, 镀层由晶态转变成非晶态^[34], 说明该镀层为非晶-纳米晶过渡态^[35]。

2.2 电化学性能分析

在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中测试样品的 HER 电

催化性能, 在相同的电流密度下, 析氢过电位越低的电极表现出更显著的电催化活性。图 5(a)为样品电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 LSV 曲线, 在 $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的析氢过电位分别为 147、58、122 和 106 mV, 加入 RE 元素使得析氢过电位减小, 这是由于 RE 元素与合金之间的相互作用可以增加更多的活性位点, 从而提高反应速率, 增强催化剂电极的析氢性能^[20]。其中, Ni-Co-B-Tb/NF 具有更低的过电位, 表现出优异的电催化活性。4f 电子增加以及相应的镧系收缩效应导致镧系元素的电子结构相似, 但离子半径不同使得 Sm、Dy、Tb 的催化性质存在差异。由于 4f 能级比 5s 和 5p 能级埋得更深, 4f 电子受到 5s 和 5p 能级的屏蔽作用, 对环境产生化学惰性。Sm 和 Dy 典型的氧化态为+3 价, 均可形成稳定的三价化合物。而 Tb 具有丰富的电子结构, Tb^{4+} 的 4f 轨道为半充满稳定结构, 因此 Tb^{4+} 和 Tb^{3+} 之间可以快速转变并形成丰富的氧空位, 促进中间产物发生电荷转移和特异性吸收, 从而提高催化剂材料的析氢性能^[21,36]。

Tafel 斜率是 HER 动力学的度量, Tafel 斜率越小, 表明电流强度变化越大, 附加电位变化越小, 电催化剂表面 HER 速率越快^[37]。通过极化曲线数据绘制的 Tafel 曲线如图 5(b)所示, Ni-Co-B-Tb/NF 的 Tafel 斜率($65 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)小于 Ni-Co-B/NF ($161 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)、Ni-Co-B-Sm/NF ($130 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)和 Ni-Co-B-Dy/NF ($116 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 表明 Ni-Co-B-Tb/NF 具有较高的电催化活性和明显的 HER 动力学活性。HER 的催化机理包括 Volmer、Heyrovsky 和 Tafel 反应, 对应的 Tafel 梯度分别为 120、40 和 $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ ^[34]。本研究中各电极的 Tafel 斜率均大于 $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 为 Volmer-Heyrovsky 反应机理。电极材料对反应速率的影响可分为电子结构效应和表面

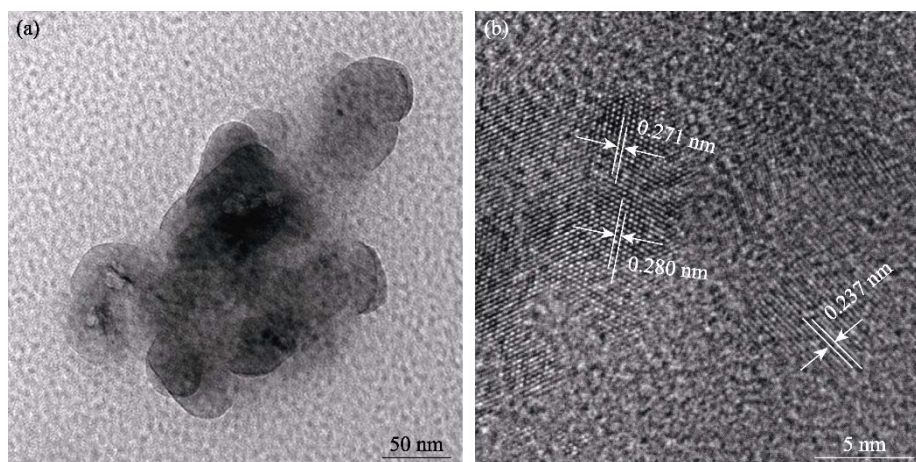


图4 Ni-Co-B-Tb/NF 的(a)TEM 和(b)HRTEM 照片

Fig. 4 (a) TEM and (b) HRTEM images of Ni-Co-B-Tb/NF

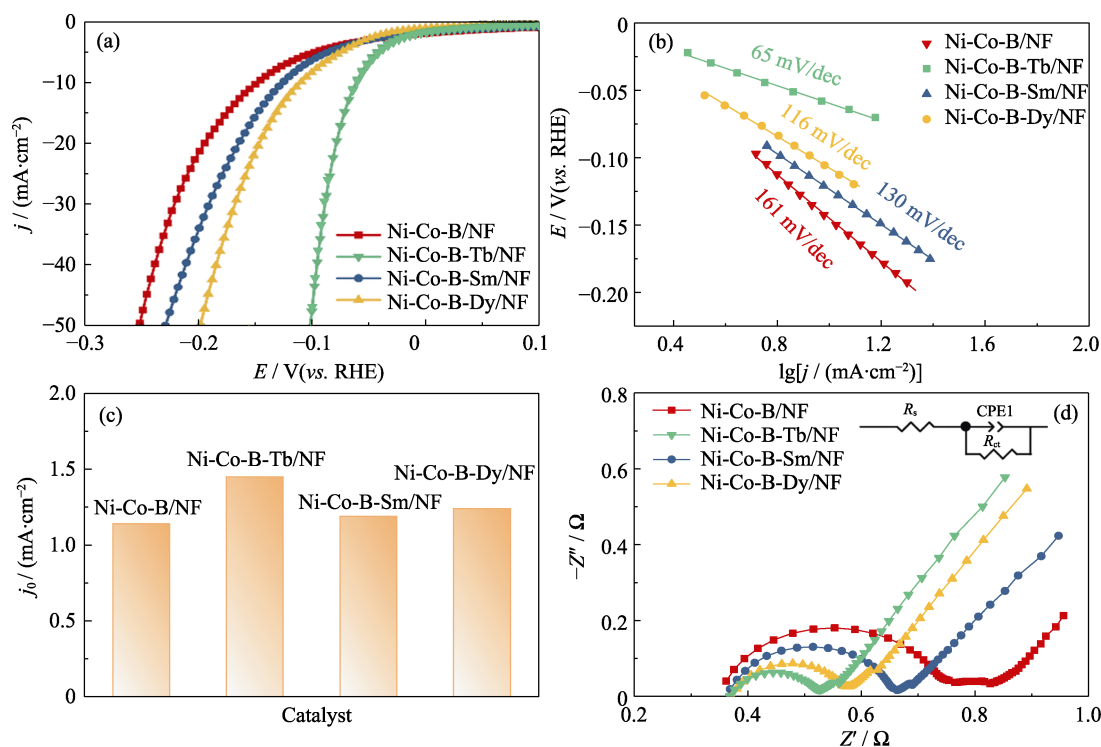


图 5 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 电极的(a)LSV 曲线,

(b) Tafel 曲线, (c) Tafel 曲线外推得到的交换电流密度(j_0)和(d)EIS 图谱(插图为等效电路图)

Fig. 5 (a) LSV curves, (b) Tafel curves, (c) exchange current densities (j_0) extrapolated from Tafel plots and (d) EIS spectra with inset showing equivalent circuit of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF, and Ni-Co-B-Dy/NF electrodes

Colorful figures are available on website

结构效应, 且两种效应相互影响。其中 Ni-Co-B-Tb/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的 Tafel 斜率在 $40\sim 120\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 之间, 说明电子在电极表面的转移速率是决定反应速率的关键因素, 而 Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B/NF 的 Tafel 斜率大于 $120\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 可能是 HER 受到反应物到催化剂表面的传质限制^[38]。通过 Tafel 曲线外推得到交换电流密度(j_0), 该值反映电极材料的固有动力学特性。由图 5(c)可知 Ni-Co-B-Tb/NF 的 $j_0(1.45\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2})$ 大于 Ni-Co-B/NF ($1.14\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)、Ni-Co-B-Sm/NF ($1.19\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 和 Ni-Co-B-Dy/NF ($1.24\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), 表明 Ni-Co-B-Tb/NF 的反应得失电子能力较强, 具有优异的电催化活性。通过 EIS 图谱进一步评价电极的析氢动力学。Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的 EIS 图谱(图 5(d))和相应曲线拟合参数(表 S3)中, Ni-Co-B-Tb/NF 的弧半径较小, 电荷转移电阻(R_{ct})较小, 导电性较高, 电解质与电极界面之间的电阻较小, 有利于 HER 的进行。

为了进一步探究稀土复合电极的 HER 过程机理, 通过变温实验分析电极材料的活化能(E_a)^[39]。图 6(a~d)为 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 在不同温度下的 LSV 和 Tafel 曲线, 根据 Tafel 曲线估算出电极在不同温度下的动力

学参数(表 S4)。结果可知随着温度升高, 电极的 j_0 均增大。通常采用阿伦尼乌斯曲线来估算电极本征催化活性 HER 的 E_a ^[40]。根据阿伦尼乌斯曲线(图 6(e))计算出 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的 E_a 分别为 32.2 、 11.5 、 19.7 和 $16.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, RE 元素复合电极的 E_a 均小于 Ni-Co-B/NF, 说明加入 RE 元素可以有效降低反应 E_a , 其中 Ni-Co-B-Tb/NF 的 E_a 最小, 与 EIS 测试结果一致。

如前所述, 表面形貌可以影响电极材料的电催化性能。除 SEM 照片外, 电化学测试也可以评价样品的电化学活性比表面积(ECSA)^[41]。图 7(a~d)为不同催化电极在无法拉第电流区域、 $10\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下获得的 CV 曲线。根据 CV 测试结果绘制不同催化电极的充电双电层电容(C_{dl})曲线(图 7(e)), 其中 Ni-Co-B-Tb/NF 的 C_{dl} 最高($60.7\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$), 具有更多的催化活性位点, 可以有效提高 ECSA。根据式(1)计算各催化电极的 ECSA(表 S5), 其中 Ni-Co-B-Tb/NF 的 ECSA 较大, 表明其具有优良的 HER 性能。用 ECSA 对极化曲线进行归一化处理, 分析催化剂的本征性能^[42]。如图 7(f)所示, 在 $-0.02\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的析氢过电位分别为 167 、 122 、 161

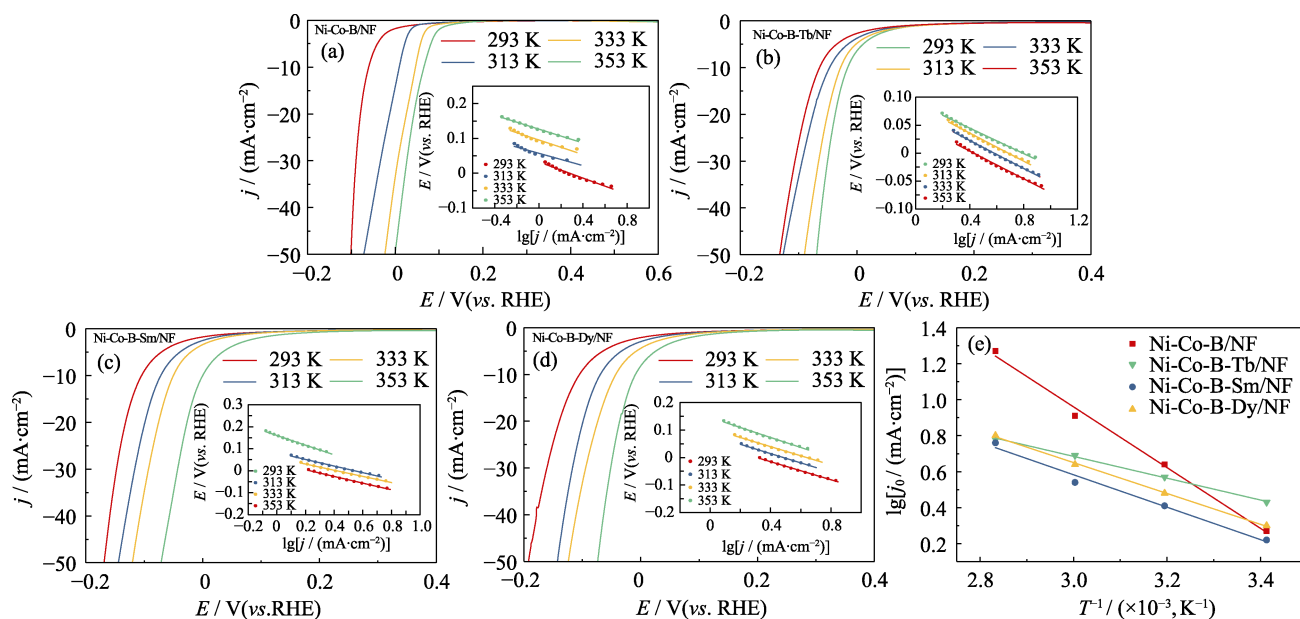


图 6 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF(a~d)在不同温度下的 LSV 曲线(插图为相应的 Tafel 曲线)和(e)阿伦尼乌斯曲线

Fig. 6 (a-d) LSV curves at different temperatures with insets showing corresponding Tafel curves and (e) Arrhenius plots of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF and Ni-Co-B-Dy/NF

Colorful figures are available on website

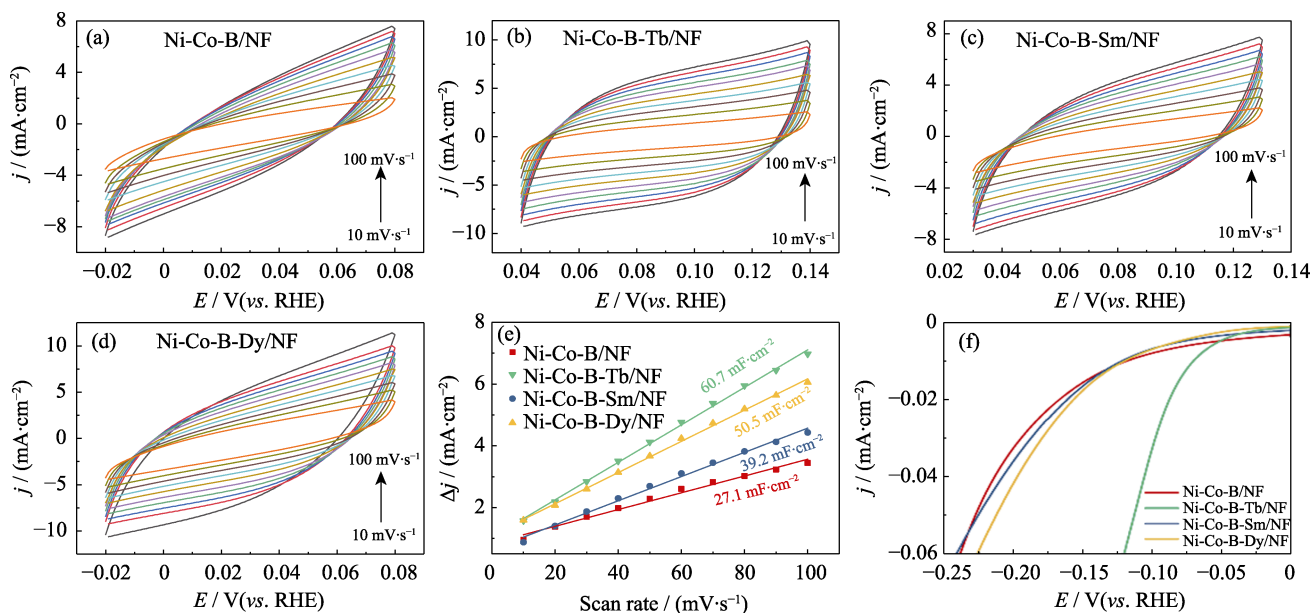


图 7 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 电极(a~d)在不同扫描速率下的 CV 曲线, (e)充电双电层库仑曲线和(f)ECSA 归一化后的 LSV 曲线

Fig. 7 (a-d) CV curves at different scan rates, (e) charge double-layer voltammetry, and (f) ECSA-normalized LSV curves of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF, and Ni-Co-B-Dy/NF electrodes

Colorful figures are available on website

和 156 mV。与其他 RE 催化剂相比, Ni-Co-B-Tb/NF 的析氢过电位较低, 说明其具有较好的内在催化活性。综上所述, Ni-Co-B-Tb/NF 具有优异的电催化性能, 这归因于 Tb 与其他金属元素产生相互作用, 改变了催化剂的电子结构和催化性能, 提升了材料的固有催化活性。同时改善催化剂的微观形貌和相组

成, 可增大电极材料的比表面积, 使其暴露更多的活性位点, 从而提升材料的催化活性。

比较 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$) 的电催化性能, 以进一步研究 RE 浓度对 HER 性能的影响。由图 8(a) 可知不同浓度下制备的 Ni-Co-B-Tb/NF 对 HER 有显著影响, 在 $-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下 3-TNCB/NF 的过

电位为 60 mV, 低于 1-TNCB/NF(148 mV)、2-TNCB/NF(93 mV)、4-TNCB/NF(84 mV)和 5-TNCB/NF(131 mV)。当 Tb 浓度为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电极材料的析氢性能达到最优; Tb 浓度继续增加, 析氢性能逐渐变差。研究表明, 金属纳米颗粒的尺寸效应对催化剂材料具有重要的影响, 浓度改变使得电极的几何结构发生变化, 随着金属颗粒尺寸减小, 逐渐暴露更多的低配位原子, 提供更多活性位点^[43]。而 1-TNCB/NF 和 5-TNCB/NF 的表面颗粒尺寸较大且分布不均匀, 并伴随明显的团聚现象, 活性位点减少, 阻碍了 H_2 在催化剂上的解吸。图 8(b)显示 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$)的 Tafel 斜率分别为 145、119、63、100 和 143 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, Tafel 斜率的变化趋势和极化曲线一致。各电极的 Tafel 斜率均大于 40 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 为 Volmer-Heyrovsky 反应机理。其中 1-TNCB/NF 和 5-TNCB/NF 的 Tafel 斜率大于 120 $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 这是由于催化剂材料纳米尺寸改变的同时伴随着几何结构和电子结构的同步变化, 电极表面颗粒尺寸较大, 使电子能级发生变化, 进而限制催化剂和反应物间的电荷转移^[44]。其中 3-TNCB/NF 的 Tafel 斜率最小, 表明 3-TNCB/NF 的电流密度增加更快, 过电位变化更小, 具有更好的 HER 动力学性能。这是由于

3-TNCB/NF 的颗粒尺寸较小且分布均匀, 同时形成了部分孔洞, 暴露出更多的活性位点。

同时 3-TNCB/NF 的 j_0 ($1.49 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 大于 1-TNCB/NF ($1.07 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)、2-TNCB/NF ($1.16 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)、4-TNCB/NF ($1.43 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和 5-TNCB/NF ($1.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) (图 8(c)), 说明 3-TNCB/NF 具有良好的电催化活性。在不同扫描速率下对样品进行 CV 测试(图 S3), 得到样品的 C_{dl} (图 S4(a)), 其中 3-TNCB/NF 的 C_{dl} 较大 ($60.2 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$)。进而计算(式(1))各样品的 ECSA (表 S6), 其中 3-TNCB/NF 的 ECSA 较大, 为 $1505.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 这表明 3-TNCB/NF 暴露的活性位点数量最多, 具有优异的析氢活性。ECSA 归一化后的 LSV 曲线(图 S4(b))显示, 在 $-0.02 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$)的析氢过电位分别为 176、135、89、125 和 164 mV, 3-TNCB/NF 的析氢过电位最小, 具有更好的本征活性。通过 EIS 图谱, 进一步评估电极的反应动力学。如图 8(d)所示, 3-TNCB/NF 的圆弧半径最小, 对应的 R_{ct} 最小(表 S7), 具有较高的催化效率。此外, 采用变温实验测试电极材料的活化能。图 S5(a~e)为 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$)在不同温度下的 LSV 和 Tafel 曲线, 并估算出电极在不同温度下的动力学参

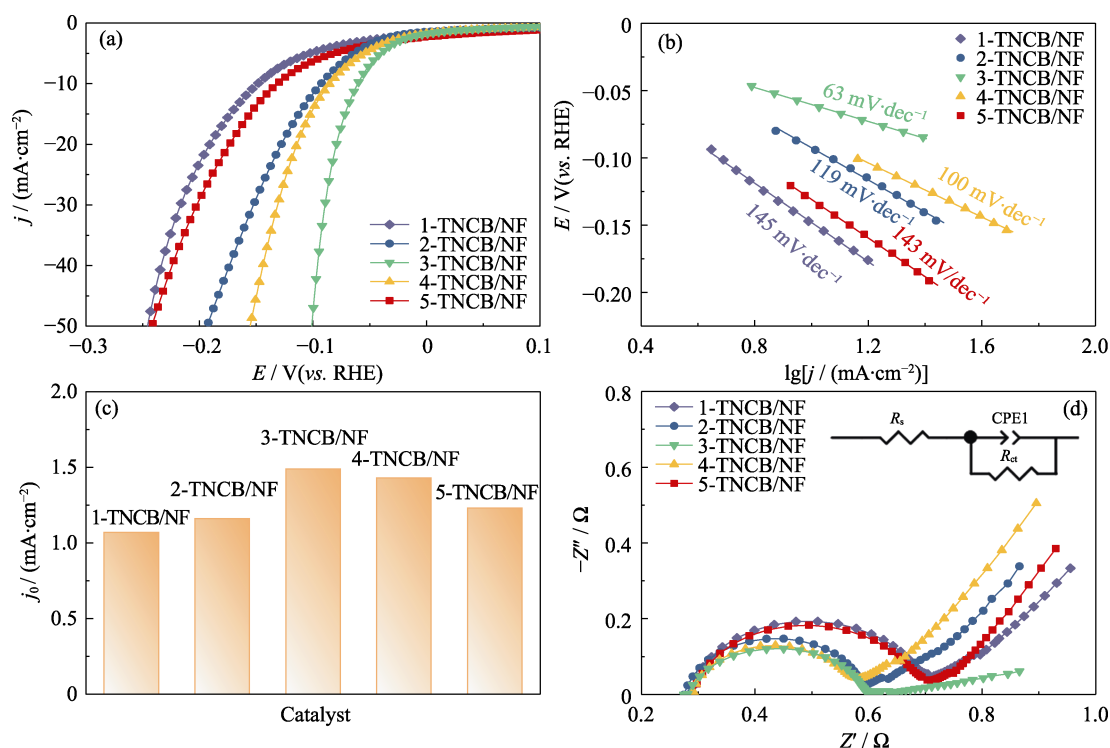


图 8 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$)电极的(a)LSV 曲线, (b) Tafel 曲线, (c) Tafel 曲线外推得到的交换电流密度(j_0)和(d)EIS 图谱(插图为等效电路图)

Fig. 8 (a) LSV curves, (b) Tafel curves, (c) exchange current densities (j_0) extrapolated from Tafel plots, and (d) EIS spectra with inset showing equivalent circuit of x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$) electrodes

Colorful figures are available on website

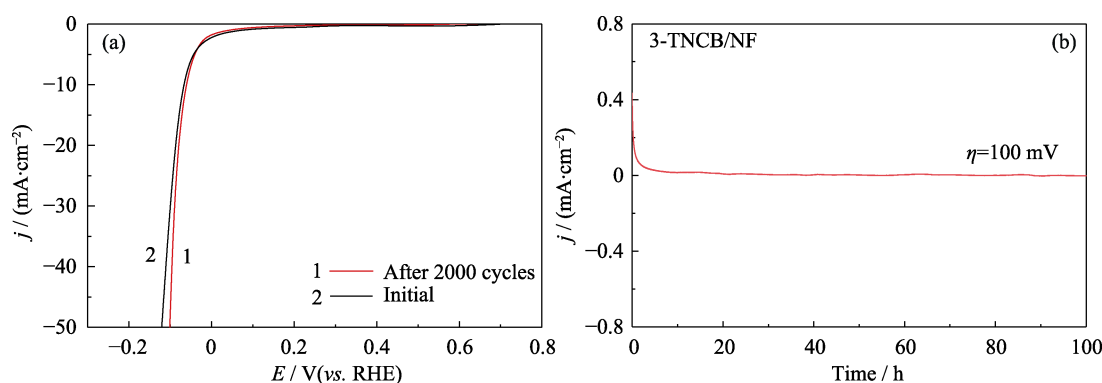


图9 3-TNCB/NF 电极(a)在 2000 圈 CV 扫描前后的 LSV 曲线和(b)在 100 mV 电位下电解 100 h 的电流-时间曲线

Fig. 9 (a) LSV curves before and after 2000 CV sweeps, and (b) $I-t$ curve under 100 mV static overpotential for 100 h electrolysis of 3-TNCB/NF electrode

数(表 S8)。根据 j_0 与 $1/T$ 的回归线斜率(图 S5(f))计算出 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$)的 E_a 。结果表明 3-TNCB/NF 的 E_a 最小, 为 $11.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与 EIS 测试结果一致。

法拉第效率可以描述电催化反应过程中产物的选择性, 是评估催化剂性能的一个关键指标。本研究采用排水法确定 Ni-Co-B-Tb/NF 的产氢量, 比较 H_2 的理论产量和实际产量。由图 S6 可知 Ni-Co-B-Tb/NF 的法拉第效率为 97.1%, 说明 Ni-Co-B-Tb/NF 具有较好的选择性, 电解水反应比较完全。

电催化稳定性是电极电催化性能的重要参数^[45]。本研究采用 CV(图 9(a))和计时电流法(图 9(b)) 测试 3-TNCB/NF 的稳定性。2000 圈 CV 循环前后, 3-TNCB/NF 的 LSV 曲线基本保持恒定, 且在 100 mV 恒电位下电解 100 h, 电流密度无明显波动, 表明该电极材料稳定性较高。

3 结论

本研究通过简单的化学沉积法, 在 NF 基体上制备了 Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 三种 RE 复合电极。通过结构表征和在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的析氢性能分析, 研究了 RE 元素种类和浓度对电极性能的影响, 结果如下。1)与 Ni-Co-B/NF 对比后发现, 加入 RE 元素可以改变催化剂的纳米结构, 减小表面颗粒的平均直径。当 Tb 浓度为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 催化剂表面颗粒分布均匀, 但浓度继续增大, 颗粒易发生团聚。2) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液的析氢性能分析结果表明添加 RE 元素显著提高了催化剂的本征活性, 增大了电催化活性表面积。其中, Ni-Co-B-Tb/NF 的催化性能最佳, 析氢

过电位为 58 mV, Tafel 斜率为 $65 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。经过进一步研究, 可知当 Tb 浓度为 $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 制备的 Ni-Co-B-Tb/NF 析氢性能最佳。3)经过 2000 圈 CV 循环或 100 h 持续电解后, 3-TNCB/NF 的 HER 性能无明显变化, 展示出优异的稳定性。本研究进一步丰富了 RE 元素在电催化剂方面的应用。为有效利用 RE 基材料的特殊电子结构来提高其本征电催化活性, 需要构建合适的 RE 种类与其他活性金属之间的电子协同作用, 然而在实验中 RE 元素 4f 轨道在调节过渡金属价电子方面的作用有待进一步研究。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230491> 查看。

参考文献:

- [1] MIDILLI A, KUCUK H, TOPAL M E, *et al.* A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(50): 25385.
- [2] SHI P D, ZHANG Y, ZHANG G L, *et al.* A crystalline/amorphous CoP@CoB hierarchical core-shell nanorod array for enhanced hydrogen evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(35): 19719.
- [3] HOU Z M, XIONG Y, LUO J S, *et al.* International experience of carbon neutrality and prospects of key technologies: lessons for China. *Petroleum Science*, 2023, **20**(2): 893.
- [4] LI H, GUO J, LI Z, *et al.* Research progress of hydrogen production technology and related catalysts by electrolysis of water. *Molecules*, 2023, **28**(13): 5010.
- [5] YANG J S, LI J, WANG Y, *et al.* Tailoring the pore structure of porous Ni-Sn alloys for boosting hydrogen evolution reaction in alkali solution. *Metals*, 2022, **12**(12): 2123.
- [6] GAO Y C, JIANG J G, MENG Y, *et al.* A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. *Energy Conversion and Management*, 2018, **171**: 133.

- [7] YAN S, PAN W, CHUN W, *et al.* Electrodeposition of amorphous Ni-Fe-Mo composite as a binder-free and high-performance electrocatalyst for hydrogen generation from alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(85)**: 33130.
- [8] LI H, LU X L, DING H H, *et al.* Copper-doped NiC₂S₄ nanosheets grown on Ni foam efficient hydrogen evolution catalyst in alkaline solution. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2023, **12(6)**: 063004.
- [9] RAFAEL C, CARMEN N. Chemicals from alkynes with palladium catalysts. *Chemical Reviews*, 2014, **114(3)**: 1783.
- [10] XU Y, FENG T, WANG Y, *et al.* Constructing bifunctional Fe₇S₈/CoS heterostructures for efficient water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(1)**: 113.
- [11] KADREKAR R, PATEL N, ARYA A. Understanding the role of boron and stoichiometric ratio in the catalytic performance of amorphous Co-B catalyst. *Applied Surface Science*, 2020, **518**: 146199.
- [12] LONG H Y, GAO D D, WANG P, *et al.* Amorphization-induced reverse electron transfer in NiB cocatalyst for boosting photocatalytic H₂ production. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2024, **340**: 123270.
- [13] WANG Y, REN J, MA J, *et al.* Co-Fe-B@g-C₃N₄/Cu sheet for promoting hydrolytic dehydrogenation from the hydrolysis of NaBH₄ solution. *Materials Letters*, 2023, **351**: 135099.
- [14] LIU H X, LI X Y, CHEN L L, *et al.* Monolithic Ni-Mo-B bifunctional electrode for large current water splitting. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32(4)**: 21107308.
- [15] CHEN Z J, DUAN X G, WEI W, *et al.* Boride-based electrocatalysts: emerging candidates for water splitting. *Nano Research*, 2020, **13(2)**: 293.
- [16] DOMINIC J, KARTHIKEYAN M, KUMAR K K S. Polyaniline-rare earth metal chloride composites as an adsorbent cum electrode material for supercapacitor performance investigation. *Journal of Energy Storage*, 2022, **48**: 103971.
- [17] CHEN H, HUANG H B, LI H H, *et al.* Self-supporting Co/CeO₂ heterostructures for ampere-level current density alkaline water electrolysis. *Inorganic Chemistry*, 2023, **62(7)**: 3297.
- [18] ZHU Y N, CHEN B Q, CHENG T S, *et al.* Amorphous Nd-Ni-B/NF rare earth composites: preparation and her electrocatalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(6)**: 637.
- [19] LI Y F, YUAN X L, WANG P, *et al.* Rare earth alloy nanomaterials in electrocatalysis. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **83**: 574.
- [20] CARDOSO D S P, AMARAL L, SANTOS D M F, *et al.* Enhancement of hydrogen evolution in alkaline water electrolysis by using nickel-rare earth alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40(12)**: 4295.
- [21] WANG X, TANG Y W, LEE J M, *et al.* Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis. *Chem Catalysis*, 2022, **2(5)**: 967.
- [22] XIA B Y, WU H B, WANG X, *et al.* One-pot synthesis of cubic PtCu₃ nanocages with enhanced electrocatalytic activity for the methanol oxidation reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134(34)**: 13934.
- [23] RYOO R, KIM J, JO C, *et al.* Rare-earth-platinum alloy nanoparticles in mesoporous zeolite for catalysis. *Nature*, 2020, **585(7824)**: 221.
- [24] ZHANG G D, DAI J Q, LIANG X L. Enhanced ferroelectric properties in La-doped BiFeO₃ films by the sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2023, **105(2)**: 489.
- [25] LI L, WANG X R, GUO Y, *et al.* Synthesis of an ultrafine CoP nanocrystal/graphene sandwiched structure for efficient overall water splitting. *Langmuir*, 2020, **36(8)**: 1916.
- [26] ANASTASIADOU D, LIGHT B, HE Y Y, *et al.* Carbon dioxide and nitrate co-electroreduction to urea on CuO_xZnO_y. *Communications Chemistry*, 2023, **6(1)**: 199.
- [27] LEWANDOWSKI M, BARTOSZEWICZ M, JAROSZEWSKA K, *et al.* Transition metal borides of Ni-B (Co-B) as alternative non-precious catalytic materials: advances, potentials, and challenges. Short review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, **116**: 75.
- [28] ZHANG S M, CHEN B Q, GAO L X, *et al.* Exploration of electrocatalytic preparation of sodium borohydride with sodium metaborate based on Eu-Ni-B rare earth-composite electrode. *Journal of Functional Materials*, 2020, **51(4)**: 4207.
- [29] LIU W K, CHEN R F, LIU L J, *et al.* Amorphous NiB/carbon nanohybrids: synthesis and catalytic enhancement induced by electron transfer. *RSC Advances*, 2016, **6(97)**: 94451.
- [30] LI D X, GUO Z M, ZHAO R H, *et al.* An efficient cerium dioxide incorporated nickel cobalt phosphide complex as electrocatalyst for all-pH hydrogen evolution reaction and overall water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **653**: 1725.
- [31] WANG X, ZHANG J, WANG P, *et al.* Terbium-induced cobalt valence-band narrowing boosts electrocatalytic oxygen reduction. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16(11)**: 5500.
- [32] JOKAR A, TOGHRAEI A, MALEKI M, *et al.* Facile electrochemical synthesis of Ni-Co-B film on Cu sheet for dual-electrocatalysis of hydrogen and oxygen evolution reactions. *Electrochimica Acta*, 2021, **389**: 10.
- [33] YU S, YANG S, CAI D, *et al.* Regulating f orbital of Tb electronic reservoir to activate stepwise and dual-directional sulfur conversion reaction. *InfoMat*, 2023, **5(1)**: e12381.
- [34] CHEN R J, WU C L, PAN J X, *et al.* Microstructure of electrodeless Ni-B alloy deposits. *Heat Treatment of Metals*, 2011, **36(7)**: 88.
- [35] LI X S, ZHOU J, SHEN L Q, *et al.* Exceptionally high saturation magnetic flux density and ultralow coercivity via an amorphous-nanocrystalline transitional microstructure in an FeCo-based alloy. *Advanced Materials*, 2022, **35(50)**: 2205863.
- [36] 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.
- [37] ASGARI M, DARBAND G B, MONIRVAGHEFI M. Electroless deposition of Ni-W-Mo-Co-P films as a binder-free, efficient, and durable electrode for electrochemical hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*, 2023, **446**: 142001.
- [38] XU Y F, YANG H W, CHANG X X, *et al.* Introduction to electrocatalytic kinetics. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, **39(4)**: 2210025.
- [39] LIU B, HE J B, CHEN Y J, *et al.* Phytic acid-coated titanium as electrocatalyst of hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38(8)**: 3130.
- [40] LIN T W, LIU C J, DAI C S. Ni₃S₂/carbon nanotube nanocomposite as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte and enzyme-free glucose detection. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, **154**: 213.
- [41] PANG Y, ZHU S L, CUI Z D, *et al.* Self-supported amorphous nanoporous nickel-cobalt phosphide catalyst for hydrogen evolution reaction. *Progress in Natural Science-Materials International*, 2021, **31(2)**: 201.
- [42] WANG A Q, CHEN J, ZHANG P F, *et al.* Relation between NiMo(O) phase structures and hydrogen evolution activities of water electrolysis. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, **39(4)**: 2301023.
- [43] WANG H W, GU X K, ZHENG X S, *et al.* Disentangling the size-dependent geometric and electronic effects of palladium nanocatalysts beyond selectivity. *Science Advances*, 2019, **5(1)**: eaat6413.
- [44] GUAN Q Q, ZHU C W, LIN Y, *et al.* Bimetallic monolayer catalyst breaks the activity-selectivity trade-off on metal particle size for efficient chemoselective hydrogenations. *Nature Catalysis*, 2021, **4(10)**: 840.
- [45] WANG J, SHAO H T, REN S R, *et al.* Fabrication of porous Ni-Co catalytic electrode with high performance in hydrogen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 2021, **539**: 148045.

补充材料:

Ni-Co-B-RE(Sm、Dy、Tb)复合电极: 化学沉积法制备及电催化析氢性能研究

景欣欣, 陈必清, 翟佳鑫, 袁美玲
(青海师范大学 化学化工学院, 西宁 810000)

表 S1 化学沉积镀液配方
Table S1 Chemical deposition plating solution formula

Composition of plating solution	Concentration/(g·L ⁻¹)
Anhydrous nickel chloride (NiCl ₂)	10.0
Anhydrous cobalt chloride (CoCl ₂)	5.0
Borane dimethylamine	1.0
Samarium nitrate [Sm(NO ₃) ₃]	3.0
Terbium nitrate [Tb(NO ₃) ₃]	1.0–5.0
Dysprosium nitrate [Dy(NO ₃) ₃]	3.0
Succinic acid	1.5
Citric acid	1.5
Malic acid	1.5

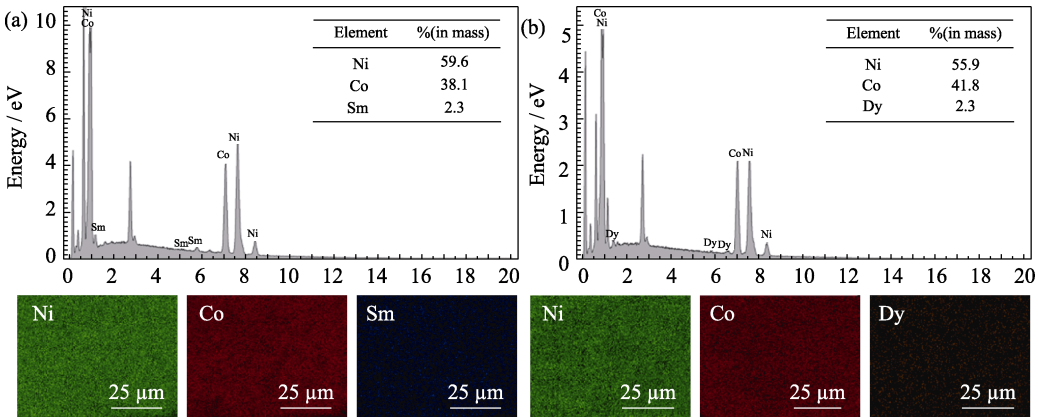


图 S1 (a) Ni-Co-B-Sm/NF 的 EDS 元素分布图; (b) Ni-Co-B-Dy/NF 的 EDS 元素分布图
Fig. S1 (a) EDS mappings of Ni-Co-B-Sm/NF; (b) EDS mappings of Ni-Co-B-Dy/NF

表 S2 Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 电极的 ICP-MS 数据
Table S2 ICP-MS data of Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF and Ni-Co-B-Dy/NF electrodes

Catalyst	Element	Content/%(in mass)
Ni-Co-B-Tb/NF	Ni	49.08
	Co	22.20
	B	2.71
	Tb	1.57
Ni-Co-B-Sm/NF	Ni	39.48
	Co	9.41
	B	2.16
	Sm	1.35
Ni-Co-B-Dy/NF	Ni	53.89
	Co	21.66
	B	2.49
	Dy	1.94

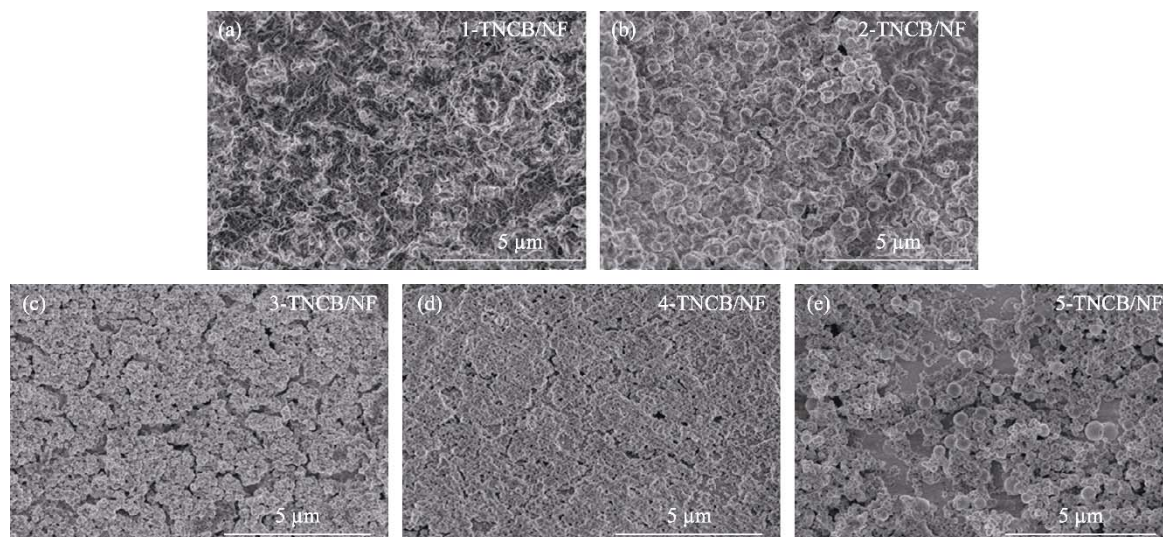
图 S2 x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$)样品的 SEM 照片Fig. S2 SEM images of x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$)

表 S3 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 电极的 EIS 参数

Table S3 EIS parameters of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF and Ni-Co-B-Dy/NF electrodes

Catalyst	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni-Co-B/NF	0.379	0.171
Ni-Co-B-Tb/NF	0.376	0.144
Ni-Co-B-Sm/NF	0.390	0.251
Ni-Co-B-Dy/NF	0.393	0.357

表 S4 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 的动力学参数

Table S4 Kinetic parameters of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF and Ni-Co-B-Dy/NF

Catalyst	T/K	Tafel slope/($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	$j_0/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Ni-Co-B/NF	298	115	1.86	32.2
	313	88	4.36	
	323	104	8.12	
	333	99	18.6	
Ni-Co-B-Tb/NF	298	123	2.69	11.5
	313	125	3.71	
	323	125	4.89	
	333	114	6.02	
Ni-Co-B-Sm/NF	298	152	1.65	19.8
	313	140	2.57	
	323	150	3.46	
	333	219	6.30	
Ni-Co-B-Dy/NF	298	164	1.99	17.2
	313	168	3.01	
	323	165	4.36	
	333	187	6.30	

表 S5 Ni-Co-B/NF、Ni-Co-B-Tb/NF、Ni-Co-B-Sm/NF 和 Ni-Co-B-Dy/NF 催化剂的 ECSA 数据

Table S5 ECSA of Ni-Co-B/NF, Ni-Co-B-Tb/NF, Ni-Co-B-Sm/NF and Ni-Co-B-Dy/NF catalysts

Catalyst	ECSA/(cm ² ·g ⁻¹)
Ni-Co-B/NF	677.5
Ni-Co-B-Tb/NF	1517.5
Ni-Co-B-Sm/NF	980
Ni-Co-B-Dy/NF	1262.5

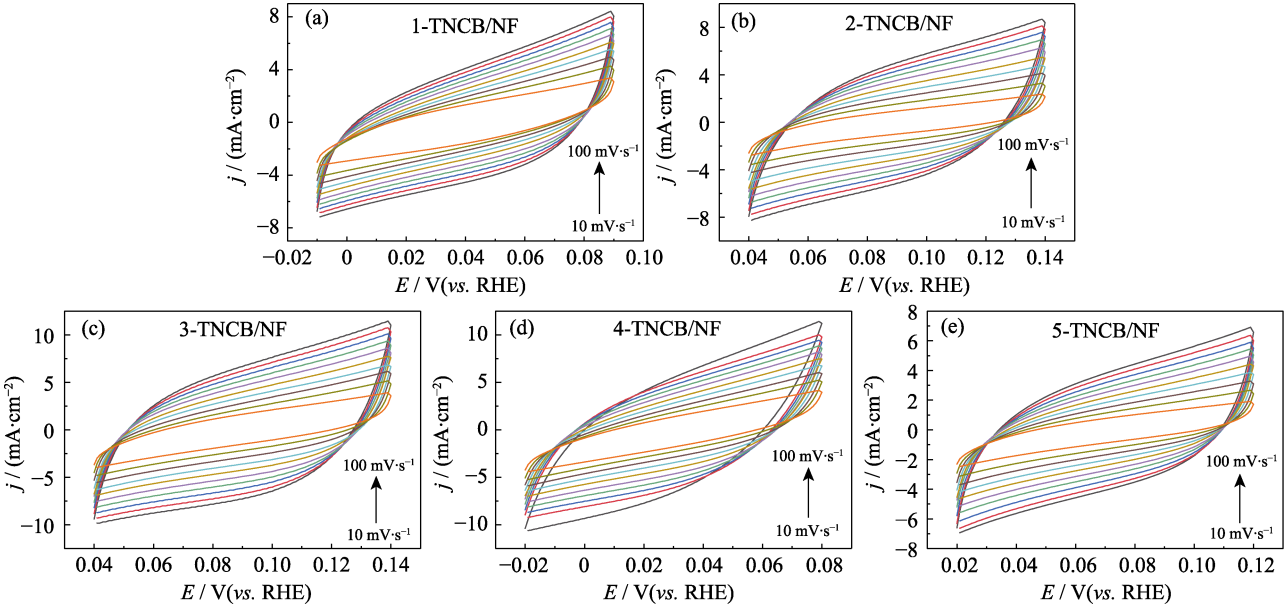


图 S3 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$)电极在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. S3 CV curves at different scan rates for x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$)

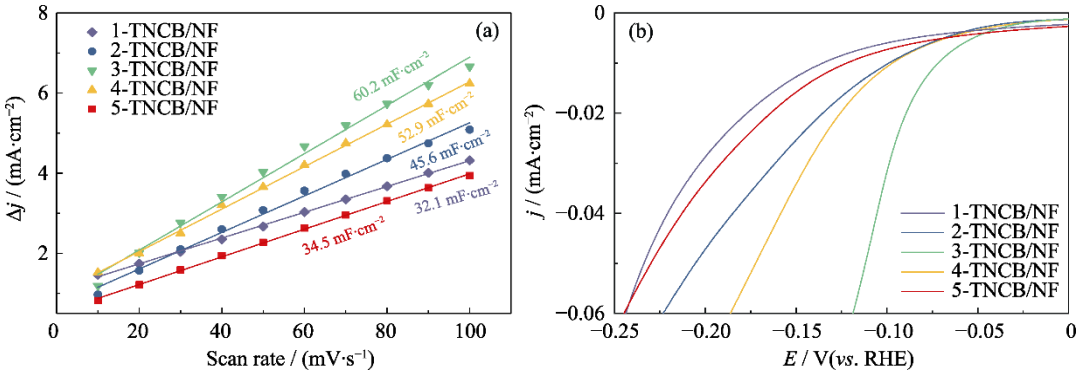


图 S4 x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$)电极的(a)充电双电层库仑曲线和(b)ECSA 归一化后 LSV 曲线

Fig. S4 (a) Charge double-layer voltammetry and (b) LSV curves with normalized ECSA of x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$) electrodes

表 S6 x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$)催化剂的 ECSA 数据

Table S6 ECSA of x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$) catalysts

Catalyst	ECSA/(cm ² ·g ⁻¹)
1-TNCB/NF	802.5
2-TNCB/NF	1140.0
3-TNCB/NF	1505.0
4-TNCB/NF	1322.5
5-TNCB/NF	862.5

表 S7 x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$) 电极的 EIS 参数Table S7 EIS parameters of x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$) electrodes

Catalyst	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
1-TNCB/NF	0.307	0.376
2-TNCB/NF	0.299	0.275
3-TNCB/NF	0.320	0.222
4-TNCB/NF	0.306	0.258
5-TNCB/NF	0.315	0.353

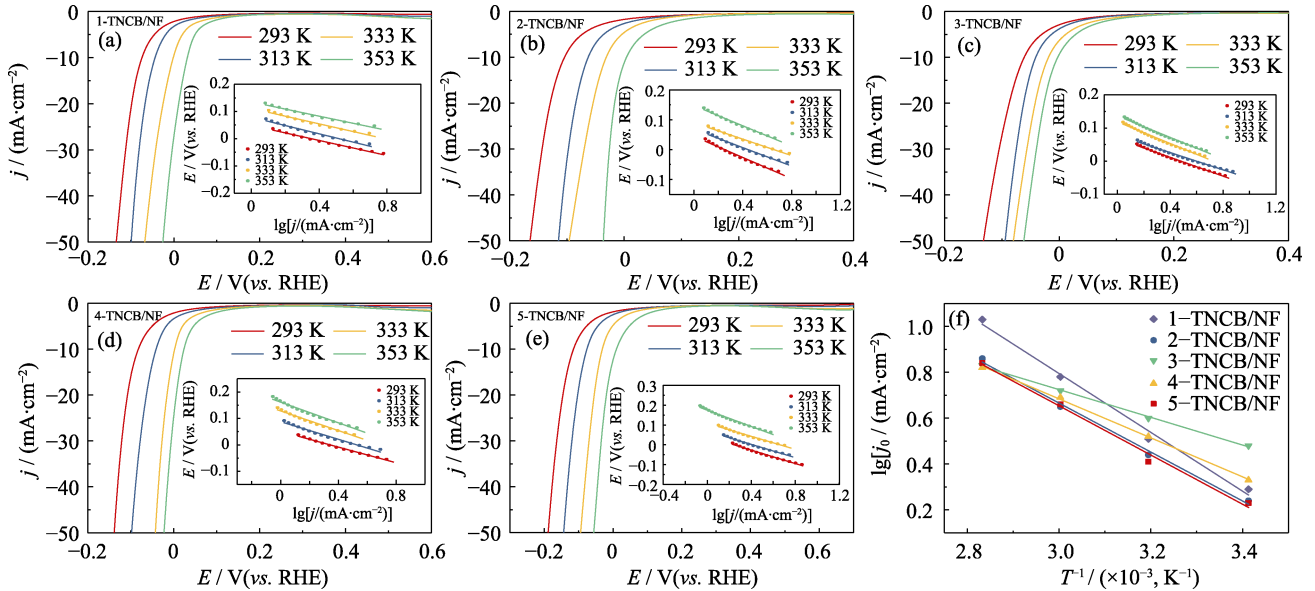


图 S5 x -TNCB/NF($x=1, 2, 3, 4, 5$) 电极(a~e)在不同温度下 LSV 曲线(插图为不同温度下 Tafel 曲线)和(f)阿伦尼乌斯曲线
 Fig. S5 (a-e) LSV curves at different temperatures and (f) Arrhenius plots with inset showing corresponding Tafel curves of x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$)

表 S8 x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$) 的动力学参数Table S8 Kinetic parameters of x -TNCB/NF ($x=1, 2, 3, 4, 5$)

Catalyst	T/K	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	$j_0/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
1-TNCB/NF	298	138	1.94	24.8
	313	152	3.23	
	323	141	6.02	
	333	130	10.71	
2-TNCB/NF	298	177	1.73	19.7
	313	154	2.75	
	323	137	4.46	
	333	130	7.24	
3-TNCB/NF	298	141	3.01	11.5
	313	130	3.98	
	323	163	5.24	
	333	162	6.76	
4-TNCB/NF	298	148	2.13	16.2
	313	128	3.31	
	323	161	4.89	
	333	195	6.60	
5-TNCB/NF	298	169	1.69	19.8
	313	167	2.57	
	323	163	4.57	
	333	205	6.91	

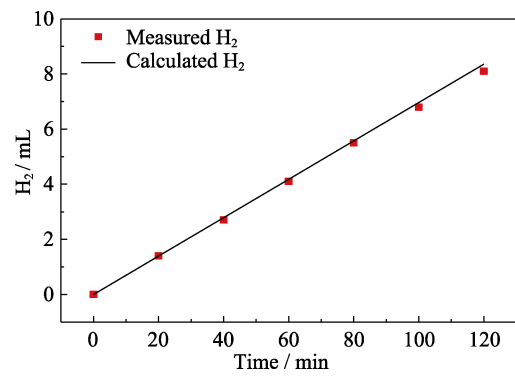


图 S6 3-TNCB/NF 的法拉第效率
Fig. S6 Faradaic efficiency for 3-TNCB/NF