

碱性电解水大电流密度电催化剂的制备及经济性研究

于泽龙¹, 唐 春^{1,2,3}, 饶家豪¹, 郭 恒^{1,2,3}, 周 莹^{1,2}

(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 氢能绿色制储与高效利用川渝共建重点实验室, 成都 610500; 3. 天府永兴实验室, 成都 610213)

摘 要: 碱性电解水(Alkaline Water Electrolysis, AWE)制氢由于其较低的电流密度而面临效率低和成本高的挑战, 需要开发大电流密度下稳定的高效非贵金属电催化剂。本研究在泡沫镍(Nickel Foam, NF)骨架上采用水热法结合磷化技术制备了非晶 NiMoOP/NF 电催化材料, 非晶针状形貌可以有效增加活性位点数量并提升电解水制氢稳定性, 在 10 和 1000 mA·cm⁻² 的电流密度下, 析氢过电位达到 31 和 370 mV, 并且在 1 A·cm⁻² 的大电流密度下可以稳定运行 1100 h。将 NiMoOP/NF 材料应用于全水解与晶硅异质结太阳能电池耦合, 太阳能到氢能的理论转换效率高达 18.60%。在工业模拟条件(温度 60 °C, 30%(质量分数) KOH 电解液)下, 电解电压在 1.77 V 可实现 400 mA·cm⁻² 的电流密度, 其制氢能耗为 4.19 kWh·Nm⁻³(Nm³: 标准立方米)。结合光伏电解制氢经济性研究表明, 光伏离网非储能制氢系统的最低制氢成本为¥28.52 kg⁻¹。本研究开发的非晶纳米针状结构材料有效提高了电解水制氢活性和稳定性, 为设计大电流密度下制氢催化材料提供了思路, 结合光伏电解水制绿氢经济性分析为绿氢产业发展提供了支撑。

关 键 词: 电解水制氢; 非晶化设计; 大电流密度; 经济性分析; 平准化制氢成本

中图分类号: TQ116 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)12-1405-09

Preparation and Economic Analysis of High-current-density Electrocatalysts for Alkaline Water Electrolysis

YU Zelong¹, TANG Chun^{1,2,3}, RAO Jiahao¹, GUO Heng^{1,2,3}, ZHOU Ying^{1,2}

(1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Sichuan-Chongqing Joint Key Laboratory of Green Hydrogen Production & Storage and Efficient Utilization, Chengdu 610500, China; 3. Tianfu Yongxing Laboratory, Chengdu 610213, China)

Abstract: Alkaline water electrolysis (AWE) faces challenges of low efficiency and high costs due to its relatively low current density. It is necessary to develop efficient and stable non-precious metal electrocatalysts under high current densities. In this study, an amorphous NiMoOP/NF electrocatalyst was fabricated by the hydrothermal method combined with phosphorization on a nickel foam (NF) substrate. The amorphous needle-like morphology effectively increases active sites and enhances the stability of hydrogen production through water electrolysis. At current densities of 10 and 1000 mA·cm⁻², the hydrogen evolution overpotentials are 31 and 370 mV, respectively, and the catalyst

收稿日期: 2025-01-08; 收到修改稿日期: 2025-04-06; 网络出版日期: 2025-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(22109132); 四川省自然科学基金(2022NSFSC0023); 中国博士后科学基金(2024M750704); 天府永兴实验室科技攻关重大项目(2023KJGG15)
National Natural Science Foundation of China (22109132); Sichuan Natural Science Foundation (2022NSFSC0023); China Postdoctoral Science Foundation (2024M750704); Key Grant Technologies Project of Tianfu Yongxing Laboratory (2023KJGG15)

作者简介: 于泽龙(2000—), 男, 硕士研究生. E-mail: 18535069947@163.com

YU Zelong (2000—), male, Master candidate. E-mail: 18535069947@163.com

通信作者: 唐 春, 副研究员. E-mail: tangchun@swpu.edu.cn; 周 莹, 教授. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

TANG Chun, associate professor. E-mail: tangchun@swpu.edu.cn; ZHOU Ying, professor. E-mail: yzhou@swpu.edu.cn

stably runs for 1100 h at a high current density of $1\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. The NiMoOP/NF material, when integrated with crystalline silicon heterojunction solar cells for overall water splitting, achieves a theoretical solar-to-hydrogen conversion efficiency of up to 18.60%. Under industrially relevant conditions ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30% (in mass) KOH electrolyte), the electrolysis voltage is 1.77 V, enabling a current density of $400\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, with a hydrogen production energy consumption of $4.19\text{ kWh}\cdot\text{Nm}^{-3}$ (Nm^3 : normal cubic meter). Economic analysis of photovoltaic-powered hydrogen production *via* electrolysis indicates that the minimum hydrogen production cost for an off-grid and non-storage photovoltaic hydrogen production system is $\text{¥}28.52\text{ kg}^{-1}$. The amorphous nanoneedle-like materials developed in this study significantly enhanced both hydrogen evolution activity and stability during water electrolysis, providing valuable insights for design of high-current-density hydrogen evolution catalysts. Furthermore, the combined economic analysis of photovoltaic electrolysis for green hydrogen production supports advancement of green hydrogen industry.

Key words: water electrolysis for hydrogen production; amorphous design; high current density; economic analysis; leveled cost of hydrogen

氢气(H_2)作为一种清洁高效的二次能源,具有来源广泛、热值高和易于转化等优点^[1-2]。利用可再生能源电解水制绿氢对应能源危机和环境污染具有重要意义^[3]。质子交换膜电解水具有电流密度高的优点,在大规模制氢方面具有巨大潜力。然而,其运行条件严苛,对贵金属基催化剂(如 Pt、Ir、Ru)的高度依赖导致成本增加,限制了其应用推广^[4-5]。AWE 制氢与非贵金属电催化剂的兼容性良好,在工业应用方面具有诸多优势,然而 AWE 制氢的成本仍然不令人满意^[6]。其成本主要由电力成本(80%)和电解槽系统成本(20%)构成。电解槽系统包含电堆组件和辅助系统(电源、循环系统、氢处理系统等),二者成本接近 1:1^[7]。目前, AWE 主要通过低能耗的大标方电解槽,以优化制造技术和实现规模化效应,从而降低成本^[8]。大标方电解槽的设计思路之一是增加电解槽串联小室数量^[9]。但是该方法不仅会增加电极、隔膜和其他配件材料的成本支出,还会显著提高密封要求和系统复杂度,从而增加运维成本。此外,小室数量增加可能导致内阻增大,造成能量损失^[10]。另一个方法是提高电解槽的电流密度,以提升单位面积制氢量。在相同制氢量的情况下,缩小电解槽体积,降低循环系统的功率需求,从而降低辅助系统的成本。综上所述,大电流密度对于降低电解槽系统的成本十分重要^[8]。因此,开发在大电流密度下具备高活性和优异稳定性的非贵金属催化剂具有重要意义。

电解水反应在大电流密度($\geq 500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)下单位时间内会更快地消耗水产生氢气,因此电催化剂必须拥有充足的活性位点,以满足大电流密度催化过程中吸附反应中间体的需求。研究表明,非晶

材料存在大量不饱和配位原子,可以为大电流密度析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)提供充足的活性位点^[11]。Shi 等^[12]构建的非晶磷硒化钴电极结构中的缺陷拥有更多的活性位点。在非晶结构中引入磷原子和硒原子,调节了催化剂的电子结构,从而表现出与贵金属相当的析氢活性($306\text{ mV}@1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $100\text{ h}@100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。Chang 等^[13]通过将非晶 RuMo 合金纳米团簇锚定在非晶 NiMoO₄ 骨架上,成功在 NF 基底上构建了 a-RuMo/NiMoO₄/NF 电催化剂。理论计算和原位拉曼光谱表明非晶结构不仅弱化了氢中间体在催化剂表面的吸附,还破坏了催化剂/电解液界面水层,使更多的自由水分子参与反应,因此表现出优异的 HER 性能($129\text{ mV}@1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $100\text{ h}@500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。此外, Liu 等^[14]在泡沫铁(iron foam, IF)上制备的非晶纳米片阵列(W-Fe-P/IF)得益于无定形结构和丰富的活性中心,也表现出良好的活性($404\text{ mV}@1000\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)和稳定性($15\text{ h}@500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)。这些催化剂通过非晶化策略取得了优异的 HER 性能,但其稳定性不能满足长时间、大电流密度电解的需求。在大电流密度下电解水反应会在催化剂表面持续产生大量的气泡,因此催化剂还具备优异的传质能力从而维持活性和稳定性。自支撑材料中的催化剂和导电基底之间的结合力可以有效防止活性材料脱落^[15],并且一维结构的纳米线阵列材料可加速电解液渗透和气泡扩散,使其满足催化剂在大电流密度下的传质要求^[16]。

基于此,本研究旨在利用三维形貌设计和非晶化策略合理构建在大电流密度下具有优异活性和稳定性的 AWE 催化剂。以 NF 为基底,采用水热法结

合磷化技术制备了非晶态 NiMoOP/NF 电极, 研究了 NiMoOP/NF 的电解水性能。此外, 通过构建光伏电解水制氢系统模型, 分析了光伏制绿氢产业的经济可行性。

1 实验方法

1.1 电极材料的制备

NF 的处理: 依次用 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液、无水乙醇和去离子水分别超声处理 NF ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) 15 min, 以除去其表面有机杂质和氧化层。预处理后的 NF 在 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空环境中干燥 6 h。

$\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O/NF}$ 的制备: 将 1.5 mmol 六水硝酸镍、 0.25 mmol 四水合钼酸铵和 3 mmol 尿素, 加入 20 mL 去离子水中, 超声 30 min, 待溶液完全溶解后, 转移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬反应器中。加入清洗干净的 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ NF, 在 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中反应 8 h。反应结束后, 自然冷却至室温, 取出样品, 用去离子水反复冲洗, 最后在 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 6 h, 得到 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O/NF}$ 。

NiMoOP/NF 的制备: 将 1 g $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O/NF}$ 分别放置在两个石英瓷舟中, 置于管式炉的温控区, 其中 $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 放在上游, $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O/NF}$ 放在下游。在氩气氛围中, 以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 2 h。反

应结束后, 以 $6 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率快速冷却至室温, 将产物取出, 其主要成分为磷酸镍与氧化钼共同构成的非晶结构, 命名为 NiMoOP/NF 。

1.2 样品测试与表征

测试方法及样品表征具体内容见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 催化材料的结构表征

前驱体 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O/NF}$ 在不同放大倍数下的扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 照片 (图 S1(a~c)) 呈纳米针状结构。图 S1(d~f) 为纳米针在不同放大倍数下的透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 照片, 图 S1(f) 中可见清晰的晶格条纹, 晶面间距为 0.91 nm 。图 1(a~c) 为 NiMoOP/NF 的 SEM 照片, 磷化后催化剂仍保持纳米针结构, 并且纳米针出现了局部膨胀的现象。图 1(d~f) 为 NiMoOP 纳米针的 TEM 照片, 并未显示出明显的晶格条纹, 初步证明了针状 NiMoOP/NF 催化材料是非晶结构。为了进一步研究材料的晶体结构, 对其进行了 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 测试。图 2(a) 的 XRD 图谱中, 前驱体中不仅存在源于 NF 的 Ni 金属 (PDF#04-0850) 衍射峰, 还有位于 $2\theta=20.6^{\circ}$ 、 21.9° 、 27.3° 和 36.5° 的特征峰, 与 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (PDF#13-0128) 一致, 证

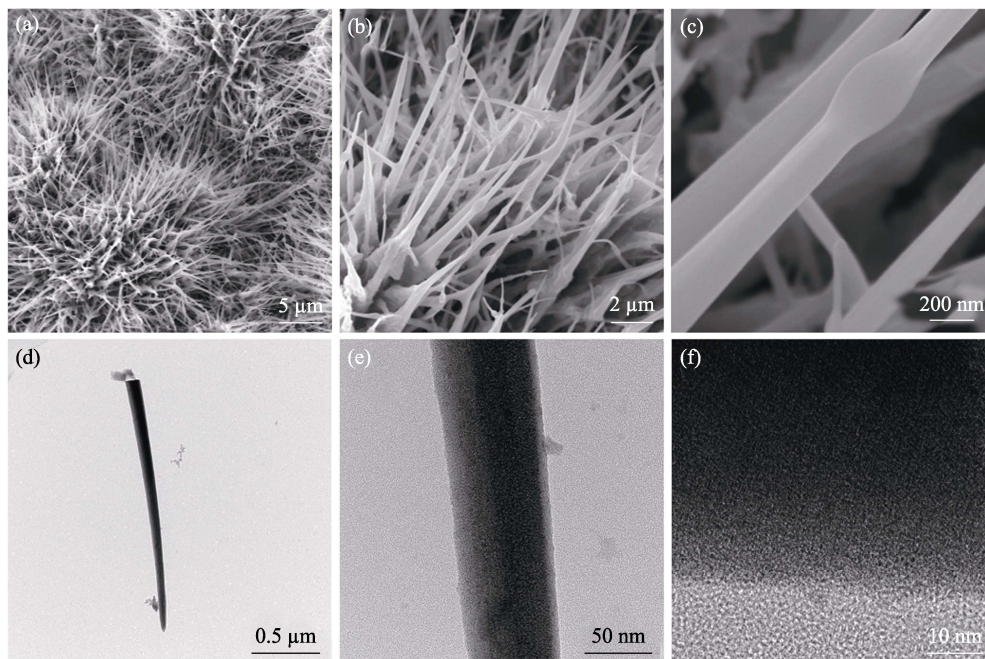


图 1 NiMoOP/NF 的微观形貌

Fig. 1 Microstructure of NiMoOP/NF
(a-c) SEM images; (d-f) TEM images

实成功合成了 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 前驱体。 NiMoOP/NF 的 XRD 图谱仅有源于 NF 基底的 Ni 金属衍射峰, 证明了 NiMoOP/NF 催化材料的非晶性, 与 TEM 结果相符。

为了分析材料表面元素的电子变化, 对样品进行了 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)分析。图 2(b)为 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 和 NiMoOP/NF 的 XPS 全谱图, 结果表明磷化后的材料中存在 Ni、Mo、O 和 P 元素。 $\text{Ni}2\text{p}$ XPS 精细谱图(图 2(c))表明, 在 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 前驱体中, 855.7 和 873.5 eV 的两个强峰分别对应于 Ni^{2+} 的 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$, 而 857.3 和 875.5 eV 的结合能峰归因于 Ni^{3+} 的 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ ^[17]。磷化后 NiMoOP/NF 的 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{1/2}$ 峰位置正移 1.2 eV, 且 Ni^{3+} 的比例增大, 表明 Ni 失去电子并氧化为更高价态的 Ni^{3+} 。图 2(d)为 $\text{Mo}3\text{d}$ XPS 精细谱图, 232.4 和 235.5 eV 的强峰归属于 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 中的 Mo^{6+} ^[18]。磷化后, Mo^{6+} 的结合能负移 0.4 eV, 并出现了更低价态的 Mo^{4+} ^[19], 表明 Mo 周围电子增多。图 2(e)所示的 $\text{O}1\text{s}$ XPS 精细谱图中, 530.4、531.3 和 533.2 eV 分别对应 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 的晶格氧、空位氧和吸附氧^[17]。在 NiMoOP/NF 材料中, 出现了 532.8 eV 的 Ni—O—P 峰, 并且非晶化设计导致其氧空位比例增加。 $\text{P}2\text{p}$ XPS 谱图(图 2(f))为 P—O 的主峰, 证实成功引入了 P 元素, 推测样品在空气中放

置一段时间表面被氧化。

2.2 催化材料的电化学性能分析

在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 中, 使用三电极系统评估了不同电极材料的 HER 性能。图 3(a)为镀铂钛毡(Pt/Ti)、 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 、 NiMoOP/NF 和 NF 四种材料的 HER 线性扫描伏安(Linear Sweep Voltammetry, LSV)曲线, NiMoOP/NF 在不同的电流密度下均表现出最低的过电位。在 10 和 $1000 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 其过电位分别为 31 和 370 mV, 明显低于 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 的 167 和 462 mV(图 3(b)), 表明其 HER 活性最优。塔菲尔(Tafel)斜率可用于判断电催化剂的本征活性和 HER 途径, Tafel 斜率越小表明其电催化动力学越快。如图 3(c)所示, NiMoOP/NF 的 Tafel 斜率为 $28 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 远低于 NF、 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 和 Pt/Ti , 表明其具有最高的催化活性和最快的 HER 动力学。此外, NiMoOP/NF 的 Tafel 斜率表明 HER 遵循 Volmer-Tafel 路径^[20]。图 3(d)对比了 NiMoOP/NF 与文献[21-26]报道的其他镍基催化剂的过电位, 结果表明 NiMoOP/NF 具有较高的 HER 活性。对大电流密度下的 Tafel 斜率进行分析有助于深入理解电催化水分解过程。通过公式(S4)可以得到大电流密度下消除扩散效应的 Tafel 图谱(图 S2), Pt/Ti 、NF、 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 和 NiMoOP/NF 相应的 Tafel 斜率分别为 735、411、238 和 $225 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。该结果表明即使在大电流密度下, NiMoOP/NF 的 HER 依然

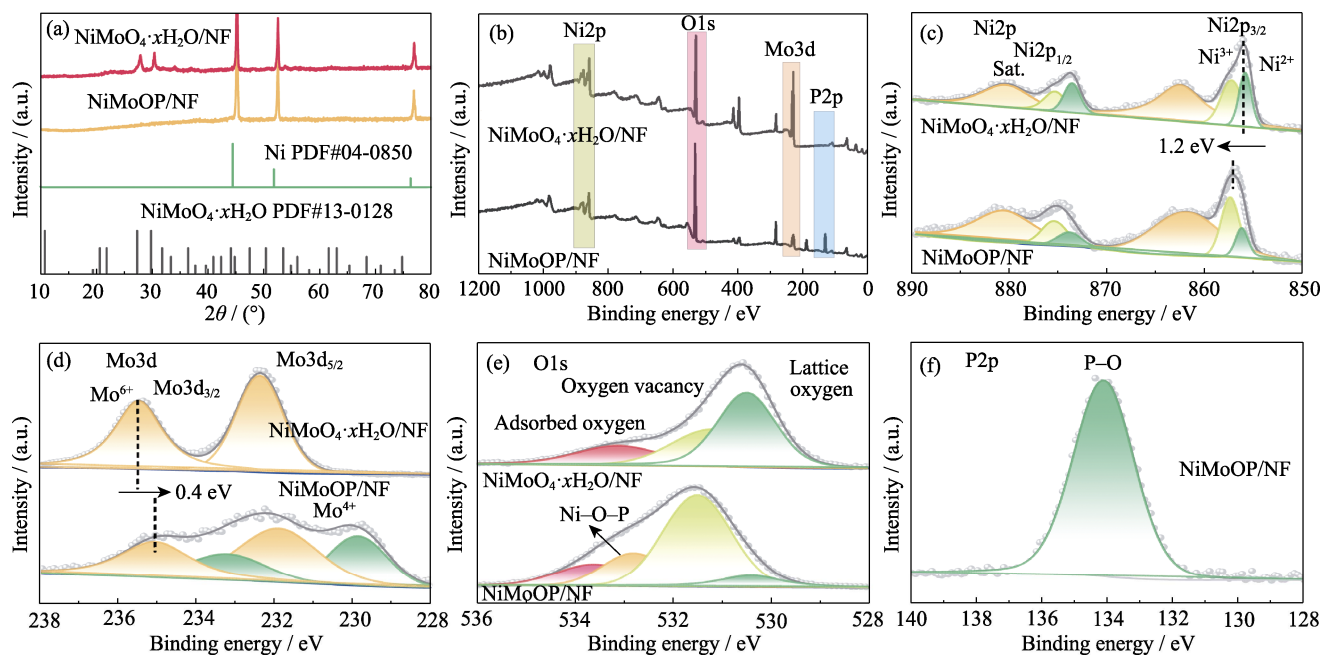


图 2 $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 和 NiMoOP/NF 的 XRD 图谱和 XPS 图谱

Fig. 2 XRD patterns and XPS spectra of $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ and NiMoOP/NF

(a) XRD patterns; (b) Full XPS spectra; (c) $\text{Ni}2\text{p}$ XPS spectra; (d) $\text{Mo}3\text{d}$ XPS spectra; (e) $\text{O}1\text{s}$ XPS spectra; (f) $\text{P}2\text{p}$ XPS spectrum

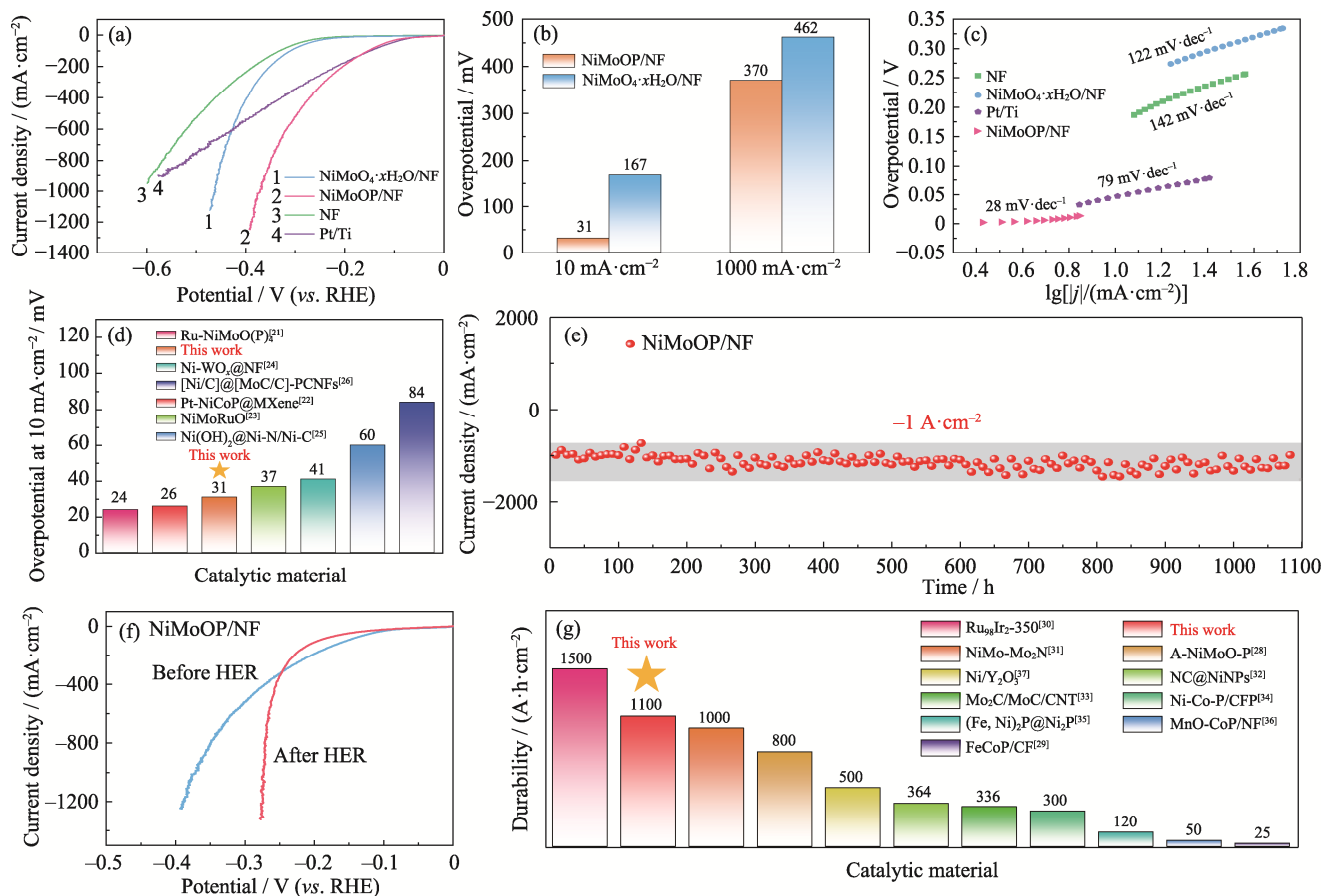


图 3 NiMoOP/NF 的电化学性能测试以及与其他催化材料性能对比

Fig. 3 Electrochemical performance tests of NiMoOP/NF and comparison with other catalytic materials
(a) LSV curves; (b) Overpotentials; (c) Tafel plots; (d) Comparison of overpotentials for Ni-based catalysts; (e) $I-t$ curve at -0.9 V (vs. RHE) without IR correction; (f) LSV curves of the catalyst before and after the 1100 h stability test; (g) Comparison of catalysts durability. Colorful figures are available on website

受电化学控制步骤限制, 受传质影响较小。Pt/Ti 和 NF 的 Tafel 斜率较大, 很可能是因为这两种材料不能有效地使产生的氢气快速逸出, 氢气停留在电极表面从而导致严重的极化^[27]。而 NiMoOP/NF 的针状结构可以有效地释放产生的氢气, 为其提供更好的传输通道, 从而在大电流密度下展现出更优异的性能。图 S3(a)中的奈奎斯特谱图显示, NiMoOP/NF 的电荷转移电阻仅为 0.55Ω , 表明其电荷转移速度更快。此外, 图 S3(b, c)中的伯德谱图显示, NiMoOP/NF 的相位角随着反应电压的增大迅速减小, 弛豫时间显著缩短, 进一步证实了其在 HER 过程中的快速动力学特性。

通过计时电流法($I-t$)评价 NiMoOP/NF 催化材料的长期稳定性。如图 3(e)所示, NiMoOP/NF 在 $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下运行 1100 h, 没有明显衰减, 表明催化材料具有优异的稳定性。电流密度上下波动是定期补充电解液造成的(图 S4)。大电流密度下的电解反应会消耗更多的水生成氢气和氧气, 导致电极与电解液之间的接触面积减小, HER 电流密度

随之下降。因此, 为模拟真实的大电流密度长期稳定性测试, 选择定期补充电解液。图 3(f)为催化剂稳定性测试前后的 LSV 曲线, 经过 1100 h 测试, 小电流密度下的 HER 活性有所降低, 但在超过 $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的大电流密度下, NiMoOP/NF 表现出更优异的 HER 活性。在 $1000 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 过电位仅为 270 mV, 表明长时间稳定性测试后的催化材料活性增强。如图 3(g)所示, 以 HER 过程中消耗的单位面积累积电荷作为指标来评价催化材料的稳定性^[28]。结果表明, 单位面积的 NiMoOP/NF 消耗的累积电荷达到 $1100 \text{ Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, 稳定性超过目前大多数催化剂^[28-37]。以上结果表明, NiMoOP/NF 催化剂在实际大规模制氢应用中具有巨大的潜力。

如图 S5(a)所示, NiMoOP/NF 催化剂存在明显的活化过程, 在恒定电压下, 电流密度随时间延长而增大, 表明材料的催化活性增强。为了推测活性增强的原因, 首先通过电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)分析了反应初期电解液中 Mo 和 Ni 的含量。如图 S5(b)所示, 电解液中的 Ni 在活化过程中始终保

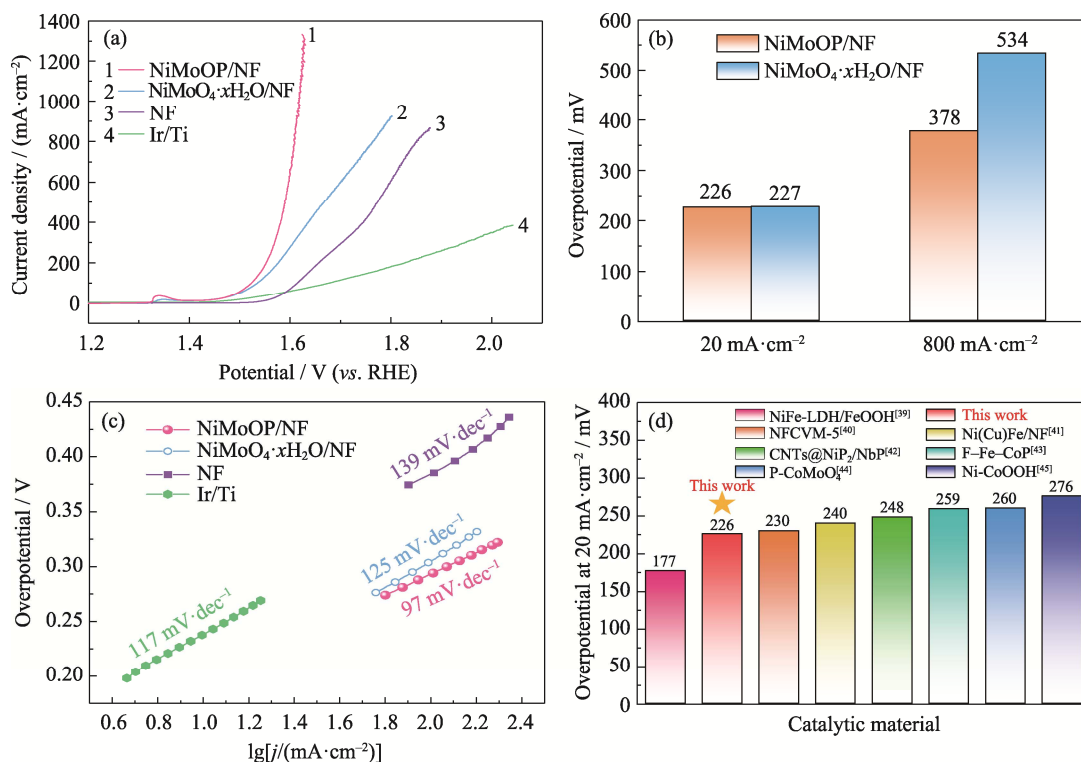


图 4 NiMoOP/NF 和其他材料的 OER 活性

Fig. 4 OER performance of NiMoOP/NF and other catalytic materials

(a) LSV curves; (b) Overpotentials; (c) Tafel plots; (d) Comparison of overpotentials with different catalysts.
Colorful figures are available on website

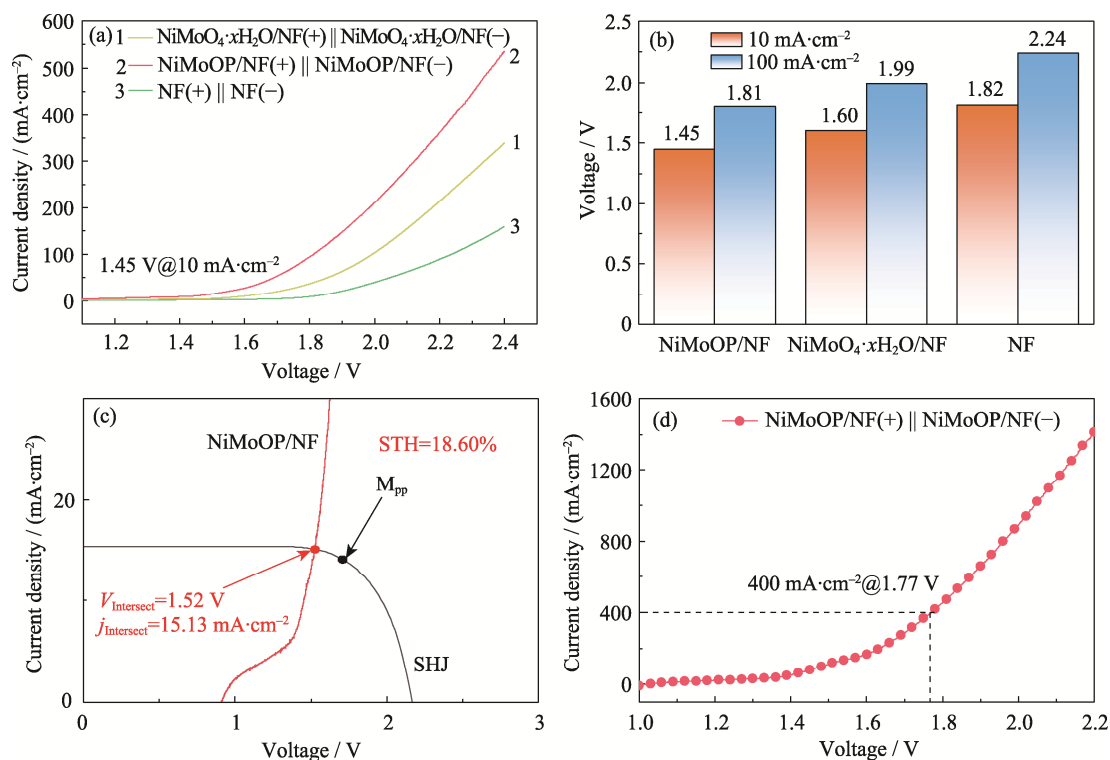


图 5 NiMoOP/NF 的全水解性能测试及 STH 计算

Fig. 5 Performance and STH calculation of overall water splitting for NiMoOP/NF

(a) LSV curves for overall water splitting; (b) Comparison of cell voltages at 10 and $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; (c) $J-V$ curves of crystalline silicon heterojunction solar cells and polarization curves of the overall water splitting system; (d) Overall water splitting performance test under industrial simulation conditions (30% (in mass) KOH, 60°C). Colorful figures are available on website

持极低的含量, 表明 Ni 几乎没有发生溶解。而 Mo 的含量随着时间延长逐渐升高, 表明催化材料中的 Mo 溶解导致材料结构转变, 从而提升了 HER 性能。文献[38]也表明在还原电位下, 氧化钼容易以 MoO_4^{2-} 离子的形式溶解, 可能导致材料结构转变和暴露活性位点。图 S5(c, d) 为反应 600 和 1100 h 后电解液中 Ni 和 Mo 的含量。结果表明, 反应后电解液中 Ni 的含量很少, 而 Mo 的含量相对于初始电解液增大, 600 和 1100 h 后 Mo 的含量基本维持稳定。结合稳定性测试确定催化剂中的 Mo 溶解导致活性提升, 而 Ni 几乎没有溶解, 维持了催化材料的稳定性。

通过 XPS 分析进一步研究催化材料的结构变化。在 Ni2p XPS 谱图(图 S6(a))中, Ni2p_{3/2} 的结合能负移 1.55 eV, 且 Ni²⁺ 的比例增大, 表明 Ni 周围的电子密度增大。Mo3d XPS 谱图(图 S6(b))显示, 反应后 Mo⁶⁺ 比例增大, 说明 HER 过程中 Mo 周围的电子向 Ni 转移, 金属间的电子相互作用促进了 HER 活性提升。此外, Mo 的信号峰面积减小也证明了材料中 Mo 元素的溶解。O1s XPS 谱图(图 S6(c))显示, 主峰结合能负移 0.58 eV, 这是因为其周围电子增多, 并且钼氧化物溶解导致氧空位的数量增多。P2p XPS 谱图(图 S6(d))显示 P-O 含量略微降低, 但结合能未发生明显变化。氧空位可以提供更多的活性位点, 使催化剂材料的电化学活性面积增大。图 S7 为 NiMoOP/NF 材料在 10 h 的 HER 前后的循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)曲线和双电层电容。其双电层电容从 11 mF·cm⁻² 增大到 70 mF·cm⁻², 证明了材料的电化学活性面积增大。因此, 催化剂的活性在稳定性测试中得到提升。图 S8 为 NiMoOP/NF 在 1100 h 稳定性测试后的 SEM 照片。NiMoOP/NF 催化剂依然附着在 NF 基底上, 结构由针状形态转变为致密薄膜。更高倍数的 SEM 照片显示, 致密薄膜由交织的纳米棒组成, 其孔洞结构为气体和电解液提供了良好的传输通道。同时, 纳米棒薄膜也具有有良好的机械稳定性, 有利于提高催化剂的稳定性。

同样在 1 mol·L⁻¹ KOH 电解液中研究了不同电极材料的析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)性能。图 4(a)显示了 NiMoO₄·xH₂O/NF、NiMoOP/NF、Ir/Ti 和 NF 四种材料的 OER 极化曲线, NiMoOP/NF 在任意电流密度下的过电位均最低。在 20 和 800 mA·cm⁻² 电流密度下的过电位分别为 226 和 378 mV(图 4(b)), 低于性能次优的 NiMoO₄·xH₂O/NF(227 和 534 mV)。图 4(c)为四种催化材料的 Tafel 曲线, NiMoOP/NF 的 Tafel 斜率为 97 mV·dec⁻¹, 小

于 NiMoO₄·xH₂O/NF、NF 和 Ir/Ti, 表明其具有最快的 OER 动力学。图 4(d)为 NiMoOP/NF 和文献[39-45]报道的 OER 过电位数据汇总, NiMoOP/NF 的 OER 活性比较优异。

2.3 全电解水制氢性能评价及经济性研究

使用 NiMoOP/NF 作为阴极和阳极进行全水解性能测试。如图 5(a)所示, NiMoOP/NF 表现出优异的全水分解性能, 在 10 mA·cm⁻² 电流密度下, 槽压仅为 1.45 V, 明显低于 NiMoO₄·xH₂O/NF(1.60 V)和 NF(1.82 V)(图 5(b))。太阳能到氢能(Solar-to-Hydrogen, STH)的转换效率是衡量光伏电解制氢效率的重要参数。将 NiMoOP/NF 的全水解 LSV 曲线与太阳能电池的电流密度-电压(*J*-*V*)曲线相交(图 5(c)), 通过公式(S5)计算得到光伏-电解水系统的理论 STH 效率为 18.60%。最后, 在工业模拟条件下(60 °C, 30% (质量分数) KOH 电解液), 研究了 NiMoOP/NF 的水电解制氢性能。如图 5(d)所示, 电解槽电压为 1.77 V 时实现了 400 mA·cm⁻² 的制氢电流密度, 通过制氢实验(图 S9)结合公式(S6-S8)计算得到 NiMoOP/NF 的电解制氢能耗为 4.19 kWh·Nm⁻³。

根据目前的商业化技术, 电解水制氢的能耗大约为 4.5~5.5 kWh·Nm⁻³, 其中电力成本占制氢总成本的 80%左右。将电解水制氢与光伏发电等可再生能源技术结合, 不仅具备高效、经济和环保的特点, 还能大幅提升能源的利用效率, 具有巨大的应用潜力。因此, 本研究构建了一个光伏电解水制氢系统, 以实验制氢能耗(4.19 kWh·Nm⁻³)和商业成熟制氢能耗(4.5 和 5 kWh·Nm⁻³), 使用 Matlab 软件通过公式(S9)计算分析了在非储能模式和储能模式下的制氢成本与利润情况。

图 S10 为光伏装机容量为 1 MW 时, 系统各模块的日运行功率情况。在非储能模式下, 制氢能耗为 4.19 kWh·Nm⁻³ 的年制氢量和总利润(Maximum Profit, Max Prof)最高, 分别为 11.1 吨和 233 万元。在储能模式下, 该能耗的年产氢量为 11.4 吨, 总利润为 210 万元。这表明储能系统可以在光伏发电超过电解槽最大负载后将能量储存起来, 用于后续的制氢用电, 从而提高电解槽对电能的利用率, 增大制氢量。然而, 电池容量增大造成电池成本增加, 导致系统的总利润下降。因此, 目前采用离网光伏非储能模式电解水制氢更为经济。

图 6 为实验制氢能耗和商业制氢能耗下的平准化制氢成本(Levelized Cost of Hydrogen, LCOH), 当制氢能耗为 4.19 kWh·Nm⁻³ 时, 光伏离网非储能制氢系统的最低制氢成本为 ¥28.52 kg⁻¹, 光伏离网储

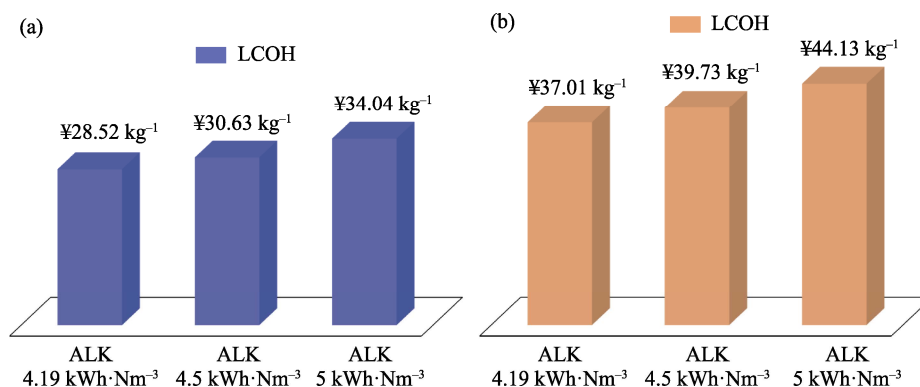


图 6 (a)非储能和(b)储能模式下的 LCOH

Fig. 6 LCOH in (a) non-storage and (b) storage modes

能制氢系统的最低制氢成本为¥37.01 kg⁻¹。总体而言,光伏储能制氢投资大、成本高,大规模生产的可行性较低。光伏离网制氢投资较低,对电网的依赖性较小,但需要开发适应波动性的电极材料,通过优化电解槽参数,降低制氢能耗,有较大的发展空间。

3 结论

本研究通过水热法与磷化技术,成功制备了非晶纳米针状 NiMoOP/NF 自支撑电催化材料。该材料可以在 1 A·cm⁻² 大电流密度下稳定运行 1100 h,并且反应后催化材料在 1 A·cm⁻² 电流密度下的过电位由 370 mV 降低为 270 mV。非晶材料具有丰富的缺陷,为 HER 提供了充足的活性位点,针状形貌在稳定性测试后转变成致密薄膜,提供了优异的机械稳定性。材料用于全水解与光伏组件耦合的理论 STH 效率达到 18.60%。基于 NiMoOP/NF 的实验制氢能耗(4.19 kWh·Nm⁻³)数据,经济性计算分析表明,光伏离网非储能制氢系统的最低制氢成本为¥28.52 kg⁻¹。因此,非晶 NiMoOP/NF 催化材料在大电流密度 AWE 和光伏电解水制绿氢技术中具有好的应用前景。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250012> 查看。

参考文献:

- [1] DONG B, YU N, WANG Q Y, *et al.* Double active sites promoting hydrogen evolution activity and stability of CoRuOH/Co₂P by rapid hydrolysis. *Chinese Chemical Letters*, 2024, **35**(7): 109221.
- [2] ZHU Y, CHEN B, CHENG T, *et al.* Amorphous Nd-Ni-B/NF rare

earth composites: preparation and HER electrocatalytic performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(6): 637.

- [3] SUN W, WANG Y, XIANG K, *et al.* CoP decorated on Ti₃C₂T_x MXene nanocomposites as robust electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, **40**(8): 2308015.
- [4] SUN Q, CHEN Z, YANG Z, *et al.* Amorphous vanadium oxide loaded by metallic nickel-copper towards high-efficiency electrocatalyzing hydrogen production. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **38**(6): 647.
- [5] XU S, WU Q, LU B A, *et al.* Recent advances and future prospects on industrial catalysts for green hydrogen production in alkaline media. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2023, **39**(2): 2209001.
- [6] 周莹, 饶家豪, 唐春, 等. 光伏催化硫化氢分解制氢脱硫经济性分析. *天然气工业*, 2024, **44**(11): 178.
- [7] 徐进, 丁显, 宫永立, 等. 电解水制氢厂站经济性分析. *储能科学与技术*, 2022, **11**(7): 2374.
- [8] LAGADEC M F, GRIMAUD A. Water electrolyzers with closed and open electrochemical systems. *Nature Materials*, 2020, **19**(11): 1140.
- [9] 夏杨红, 胡致远, 韦巍, 等. 可再生能源电解制氢宽范围运行控制策略. *太阳能学报*, 2024, **45**(8): 34.
- [10] BLEEKER J, VAN KASTEREN C, VAN OMMEN J R, *et al.* Gas bubble removal from a zero-gap alkaline electrolyser with a pressure swing and why foam electrodes might not be suitable at high current densities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **57**: 1398.
- [11] WANG X, TIAN H, YU X, *et al.* Advances and insights in amorphous electrocatalyst towards water splitting. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, **51**: 5.
- [12] SHI Y, ZHOU S, LIU J, *et al.* An integrated amorphous cobalt phosphoselenide electrocatalyst with high mass activity boosts alkaline overall water splitting. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, **341**: 123326.
- [13] CHANG Y, KONG L, XU D, *et al.* Mo migration-induced crystalline to amorphous conversion and formation of RuMo/NiMoO₄ heterogeneous nanoarray for hydrazine-assisted water splitting at large current density. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(2): e202414234.
- [14] LIU S, WANG Y, ZHAO H, *et al.* Amorphous W-doped iron phosphide with superhydrophilic surface to boost water-splitting under large current density. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **496**: 153956.
- [15] RAJA D S, CHUAH X F, LU S Y. *In situ* grown bimetallic MOF-based composite as highly efficient bifunctional electrocatalyst

- for overall water splitting with ultrastability at high current densities. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(23): 1801065.
- [16] JIN M, ZHANG X, NIU S, *et al.* Strategies for designing high-performance hydrogen evolution reaction electrocatalysts at large current densities above 1000 mA cm⁻². *ACS Nano*, 2022, **16**(8): 11577.
- [17] WANG J, HU J, NIU S, *et al.* Crystalline-amorphous Ni₂P₄O₁₂/NiMoO_x nanoarrays for alkaline water electrolysis: enhanced catalytic activity *via in situ* surface reconstruction. *Small*, 2022, **18**(10): 2105972.
- [18] YU L, ZHU Q, SONG S, *et al.* Non-noble metal-nitride based electrocatalysts for high-performance alkaline seawater electrolysis. *Nature Communications*, 2019, **10**: 5106.
- [19] ZHANG Y, LIU J, PAN Y, *et al.* The evolution of MoS₂ properties under oxygen plasma treatment and its application in MoS₂ based devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30**(19): 18185.
- [20] HU H, ZHANG Z, ZHANG Y, *et al.* An ultra-low Pt metal nitride electrocatalyst for sustainable seawater hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(10): 4584.
- [21] WU S, CHEN D, LI S, *et al.* Ru cluster incorporated NiMoO(P)₄ nanosheet arrays as high-efficient bifunctional catalyst for wind/solar-to-hydrogen generation systems. *Advanced Science*, 2023, **10**(35): 2304179.
- [22] NIU H J, HUANG C, SUN T, *et al.* Enhancing Ni/Co activity by neighboring Pt atoms in NiCoP/MXene electrocatalyst for alkaline hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(20): e202401819.
- [23] ZHANG Z, WANG H, MA M, *et al.* Integrating NiMoO wafer as a heterogeneous 'turbo' for engineering robust Ru-based electrocatalyst for overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2021, **420**: 127686.
- [24] LIANG W, ZHOU M, LIN X, *et al.* Nickel-doped tungsten oxide promotes stable and efficient hydrogen evolution in seawater. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, **325**: 122397.
- [25] LIN J, YIN D, HE W, *et al.* Self-supporting honeycomb coaxial carbon fibers: a new strategy to achieve an efficient hydrogen evolution reaction both in base and acid media. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **488**: 151195.
- [26] DASTAFKAN K, SHEN X, HOCKING R K, *et al.* Monometallic interphasic synergy *via* nano-hetero-interfacing for hydrogen evolution in alkaline electrolytes. *Nature Communications*, 2023, **14**: 547.
- [27] LI J, TANG C, ZHANG H, *et al.* Mesoporous molybdenum carbide for greatly enhanced hydrogen evolution at high current density and its mechanism studies. *Materials Reports: Energy*, 2023, **3**(3): 100215.
- [28] LI Q, CHEN C, LUO W, *et al.* *In situ* active site refreshing of electro-catalytic materials for ultra-durable hydrogen evolution at elevated current density. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(17): 2304099.
- [29] XU Y, ZHAO Y, SUN M, *et al.* Reconstruction of Fe sacrifice protective layer enables highly effective CoP catalyst for hydrogen evolution reaction at high current density. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **490**: 151697.
- [30] YAN S, CHEN X, LI W, *et al.* Highly active and stable alkaline hydrogen evolution electrocatalyst based on Ir-incorporated partially oxidized Ru aerogel under industrial-level current density. *Advanced Science*, 2024, **11**(7): 2307061.
- [31] JIA H, WANG H, YAN F, *et al.* Unravelling electrocatalytic concerted diatomic-ensembles over superior hydrogen-evolution array structured by NiMo/Mo₂N heteronanojunctions. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **343**: 123362.
- [32] TANG Y, LIU F, LIU W, *et al.* Multifunctional carbon-armored Ni electrocatalyst for hydrogen evolution under high current density in alkaline electrolyte solution. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023, **321**: 122081.
- [33] LI C, WANG Z, LIU M, *et al.* Ultrafast self-heating synthesis of robust heterogeneous nanocarbides for high current density hydrogen evolution reaction. *Nature Communications*, 2022, **13**: 3338.
- [34] CHEN X, ZHAO X, WANG Y, *et al.* Layered Ni-Co-P electrode synthesized by CV electrodeposition for hydrogen evolution at large currents. *ChemCatChem*, 2021, **13**(16): 3619.
- [35] LI Y, YU X, GAO J, *et al.* Structural and electronic modulation of (Fe, Ni)₂P@Ni₂P heterostructure for efficient overall water splitting at high current density. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **470**: 144373.
- [36] DONG Y, DENG Z, ZHANG H, *et al.* A highly active and durable hierarchical electrocatalyst for large-current-density water splitting. *Nano Letters*, 2023, **23**(19): 9087.
- [37] SUN H, YAO B, HAN Y, *et al.* Multi-interface engineering of self-supported nickel/yttrium oxide electrode enables kinetically accelerated and ultra-stable alkaline hydrogen evolution at industrial-level current density. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(11): 2303563.
- [38] DU W, SHI Y, ZHOU W, *et al.* Unveiling the *in situ* dissolution and polymerization of Mo in Ni₄Mo alloy for promoting the hydrogen evolution reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(13): 7051.
- [39] WANG Y H, LI L, SHI J, *et al.* Oxygen defect engineering promotes synergy between adsorbate evolution and single lattice oxygen mechanisms of OER in transition metal-based (oxy)hydroxide. *Advanced Science*, 2023, **10**(32): 2303321.
- [40] KHATUN S, SHIMIZU K, PAL S, *et al.* Enthralling anodic protection by molybdate on high-entropy alloy-based electrocatalyst for sustainable seawater oxidation. *Small*, 2024, **20**(43): 2402720.
- [41] WANG H, LIU X, LIU G, *et al.* Copper doping-induced high-valence nickel-iron-based electrocatalyst toward enhanced and durable oxygen evolution reaction. *Chem Catalysis*, 2023, **3**(3): 100552.
- [42] SINGH S, NGUYEN D C, KIM N H, *et al.* Interface engineering induced electrocatalytic behavior in core-shelled CNTs@NiP₂/NbP heterostructure for highly efficient overall water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **442**: 136120.
- [43] XU D, LIU S, ZHANG M, *et al.* Manipulating the dynamic self-reconstruction of CoP electrocatalyst driven by charge transport and ion leaching. *Small*, 2023, **19**(33): 2300201.
- [44] WANG J, HU J, LIANG C, *et al.* Surface reconstruction of phosphorus-doped cobalt molybdate microarrays in electrochemical water splitting. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **446**: 137094.
- [45] CHEN M, LIU D, FENG J, *et al.* *In-situ* generation of Ni-CoOOH through deep reconstruction for durable alkaline water electrolysis. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **443**: 136432.

补充材料:

碱性电解水大电流密度电催化剂的制备及经济性研究

于泽龙¹, 唐 春^{1,2,3}, 饶家豪¹, 郭 恒^{1,2,3}, 周 莹^{1,2}

(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 成都 610500; 2. 氢能绿色制储与高效利用川渝共建重点实验室, 成都 610500; 3. 天府永兴实验室, 成都 610213)

S1 实验试剂

泡沫镍(1.5 mm, 昆山嘉盛电子有限公司), 乙醇(分析纯, 科龙化工试剂厂), 盐酸(37%, 科龙化工试剂厂), 氢氧化钾(分析纯, 成都市科隆化学制品有限公司), 次亚磷酸钠(分析纯, 成都市科隆化学制品有限公司), 六水合硝酸镍(分析纯, 成都市科隆化学制品有限公司), 四水合钼酸铵(分析纯, 成都市科隆化学制品有限公司), 尿素(分析纯, 成都市科隆化学制品有限公司), 实验用水为 18 MΩ·cm⁻¹ 的去离子水。

S2 测试方法及计算公式

采用科思特 CS310M 电化学工作站, 选择三电极体系在 1 mol·L⁻¹ KOH 电解液中进行电化学测试。工作电极为制备的 NiMoOP/NF 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 对电极为石墨棒。以 5 mV·s⁻¹ 的扫描速率进行线性扫描伏安(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测试, 用于评估析氢和析氧活性。 $E_{vs. RHE}$ 为可逆氢电极电位(V), 通过公式(S1)计算:

$$E_{vs. RHE} = E_{vs. Hg/HgO} + E_{Hg/HgO} + 0.0591 \times pH \quad (S1)$$

其中, $E_{vs. Hg/HgO}$ 为相对于 Hg/HgO 电极测试所得电位(V); $E_{Hg/HgO}$ 为 Hg/HgO 电极与 RHE 之间的固有差值(0.098 V); pH 为电解液的 pH(14)。将 $E_{vs. RHE}$ 减去析氢或析氧过程的理论电位(0 或 1.23 V)便得到过电位。所有 LSV 数据均通过公式(S2)进行 95% 的 IR 补偿以消除溶液电阻的影响:

$$E = E_{vs. RHE} - 95\% \times IR_s \quad (S2)$$

其中, E 为补偿后的电位(V); $E_{vs. RHE}$ 为可逆氢电极电位(V); I 为电流密度(A·cm⁻²); R_s 为溶液电阻(Ω)。塔菲尔(Tafel)斜率通过公式(S3)计算得到:

$$\eta = a + b \times \lg|j| \quad (S3)$$

其中, a 为 Tafel 常数(V), 与电极材料的性质和反应动力学有关; j 为电流密度(mA·cm⁻²); b 为 Tafel 斜率(mV·dec⁻¹); η 为过电位(V)。在 -0.2 V(vs. RHE)工作电

位下测量电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS), 频率范围为 0.01~100000 Hz, 交流振幅为 10 mV。同时, 采用恒电位下的计时电流($I-t$)测试评估材料的稳定性, 测试电压为 -0.9 V(vs. RHE, 无 IR 补偿)。

电极过程包括电化学和传质极化过程。大电流密度下的 Tafel 图谱用于分析电化学极化时, 应消除扩散效应的影响(公式(S4))^[S1]:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha n f} \lg \frac{j}{j^0} + \frac{2.3RT}{\alpha n f} \lg \left(\frac{j_L}{j_L - j} \right) \quad (S4)$$

其中, η 为过电位(V); j^0 、 j 和 j_L 分别是交换电流密度(mA·cm⁻²)、电流密度(mA·cm⁻²)和极限电流密度(mA·cm⁻²); f 、 R 和 α 分别为法拉第常数(96485 C·mol⁻¹)、摩尔气体常数(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)和传递系数; n 和 T 分别是电子转移数和热力学温度(K)。由于反应物 H₂O 的浓度很高, 因此很难直接测得 j_L 。但可以通过假设 $\alpha=0.5$, 设定 j^0 和 j_L 为未知数, 并将大电流密度下的实验数据(j 和 η)带入公式(S4)便可得到 j_L 。计算得到 Pt/Ti、NF、NiMoO₄·xH₂O/NF 和 NiMoOP/NF 的 j_L 分别为 907、1042、1491 和 1543 mA·cm⁻²。使用计算出的 j_L , 可以得到大电流密度下消除了扩散效应的 Tafel 图谱(图 S2)。

通过公式(S5)计算光伏-电解水耦合系统的理论 STH 转换效率^[S2]:

$$STH = \frac{1.23 J_{op} \times \eta_F}{P_{sun}} \times 100\% \quad (S5)$$

其中, P_{sun} 为入射辐照功率(mW·cm⁻²); J_{op} 为耦合系统的工作电流密度(mA·cm⁻²); η_F 为法拉第效率。计算过程中, P_{sun} 取标准条件下的太阳辐射功率(100 mW·cm⁻²), J_{op} 为 NiMoOP/NF 的全水解 LSV 曲线和太阳能电池的 $J-V$ 曲线的交点(15.13 mA·cm⁻²), η_F 取 100%。

通过公式(S6)计算水分解制氢的法拉第效率(FE):

$$FE = \frac{n \times f \times m}{Q} \times 100\% \quad (S6)$$

其中, n 为电子转移数; f 为法拉第常数(96485 C·mol⁻¹);

m 为产生 H_2 的物质的量(mol); Q 为总电荷量(C)。设置电流密度恒定为 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 催化剂面积为 1 cm^2 , 共用时 10 min , 收集 $28 \text{ mL } H_2$ 。计算得到 $FE=101\%$ 。由于水汽等物质的影响, 有时会出现 FE 高于 100% 的情况。因此, $NiMoOP/NF$ 用于电解水制氢的 FE 为 100% 。 Q_1 为 $NiMoOP/NF$ 用于电解水生成 1 m^3 (89 g) H_2 所需的电荷量(C), 通过公式(S7)计算:

$$Q_1 = \frac{178N_A \times e}{M_{H_2} \times FE} \quad (S7)$$

其中, N_A 为阿伏伽德罗常数($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); e 为一个电子的电荷量($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$); M_{H_2} 为 H_2 的摩尔质量($2.016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); FE 为法拉第效率。计算得到 $Q_1=8517903.93 \text{ C}$ 。 W 为制取 1 m^3 H_2 所需的电能(kWh), 通过公式(S8)计算:

$$W = Q_1 \times U \quad (S8)$$

其中, Q_1 为生成 1 m^3 H_2 所需的电荷量(8517903.93 C); U 为 $400 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 对应的电解槽槽压(1.77 V)。计算得到 $NiMoOP/NF$ 制取 1 m^3 H_2 所需的电能为 4.19 kWh , 因此其制氢能耗为 $4.19 \text{ kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$ 。

经济性分析中使用的评估指标为平准化制氢成本(Levelized Cost of Hydrogen, LCOH)^[S3-S6]。LCOH 是国际上通用的评估不同区域、不同规模、不同投资额、不同制氢技术下制氢成本的方法, 在离网光伏电解水制氢系统中 LCOH 等于总投资成本与 H_2 总产量的比值。通过公式(S9)计算得到 LCOH($\text{Yuan} \cdot \text{kg}^{-1}$):

$$\text{LCOH} = \eta_{\text{elc}} \times \text{LCOE} + \frac{C_{\text{ele-p}} - \frac{V_R}{(1+d)^n} + \sum_{n=1}^{T_{lc}} \frac{L_{\text{ele-n}} + B_{\text{ele-n}} + C_{\text{ele-n}}}{(1+d)^n}}{\sum_{n=1}^{T_{lc}} \frac{Y_n}{(1+d)^n}} \quad (S9)$$

其中, LCOE 为每千瓦时电力成本($\text{Yuan} \cdot \text{kWh}^{-1}$); η_{elc} 为电解槽制氢能耗($\text{kWh} \cdot \text{Nm}^{-3}$); $C_{\text{ele-p}}$ 为电解槽系统初始固定投资(Yuan); V_R 为电解槽系统固定资产残值(Yuan); $L_{\text{ele-n}}$ 为第 n 年电解槽系统的运营成本(Yuan); $B_{\text{ele-n}}$ 为第 n 年电解槽系统的制氢能耗成本(Yuan); $C_{\text{ele-n}}$ 为更换电解槽的成本(Yuan); T_{lc} 为项目生命周期(年), 本研究假设为 15 年; d 是贴现率, 取电力行业的基准收益率定为 8% ^[S5]; 电解槽系统的寿命为 100000 h , 超过系统的项目寿命 15 年, 因此不考虑电解槽系统的更换费用; Y_n 为第 n 年的 H_2 产量(m^3)。利用内蒙古某地区的日照辐射条件, 结合系统的各种约束条件(功率约束、容量约束、负荷约束和充放电约束), 以系统年产物利润的最大值(Maximum Profit, Max Prof)为目标函数, 使用 Matlab 软件进行优化计算。

S3 样品表征

通过扫描电子显微镜(SEM, JEOL-6300F, 德国)观察材料微观形貌; 通过透射电子显微镜(TEM, Themofisher-Talos F200S/FEI Tecnai G2 F20 X-Twin, 美国)对样品进行内部精细结构测试; 通过电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, HORIBI-tUltima Expert, 法国)分析电解液中的元素析出含量; 利用 X 射线多晶粉末衍射仪(XRD, X Pert PRO MPD, 荷兰)表征样品的物相结构; 通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific K-Alpha, 美国)分析样品中各元素的价态情况。

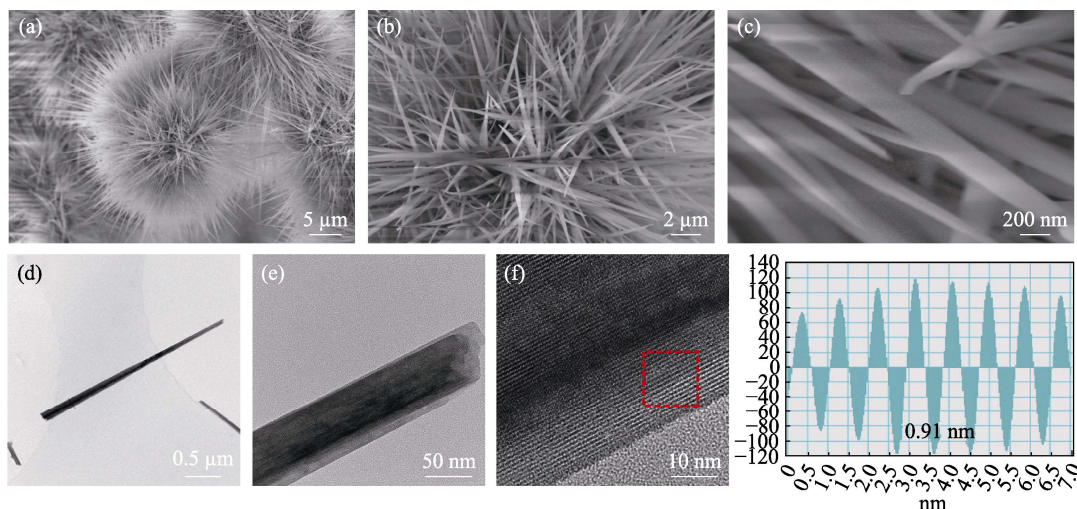


图 S1 $NiMoO_4 \cdot xH_2O/NF$ 的微观形貌

Fig. S1 Microstructures of $NiMoO_4 \cdot xH_2O/NF$
(a-c) SEM images; (d, e) TEM images; (f) Selected area HRTEM image

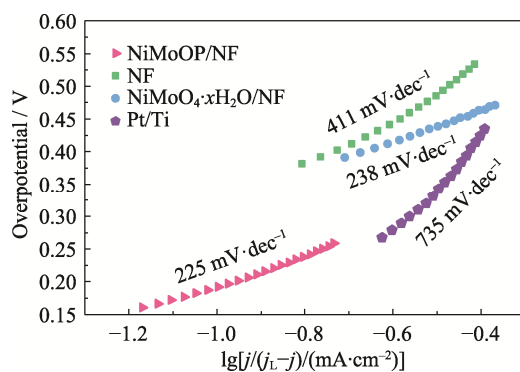
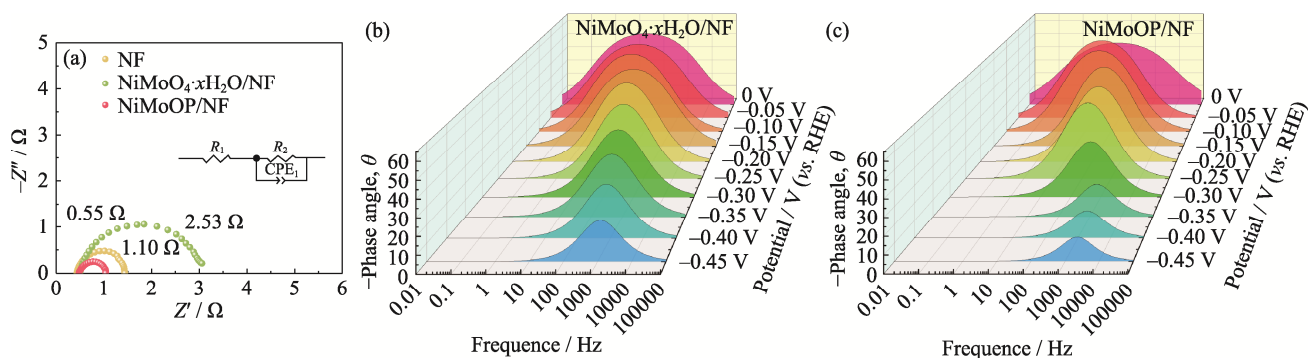
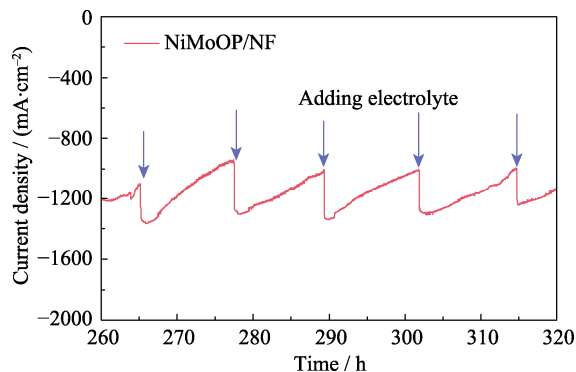


图 S2 四种催化材料在大电流密度下消除扩散效应的 Tafel 图谱

Fig. S2 Tafel plots of four catalytic materials for eliminating diffusion effects at high current densities

图 S3 (a) $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ 、 NiMoOP/NF 和 NF 的奈奎斯特谱图Fig. S3 (a) Nyquist plots of $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$, NiMoOP/NF , and NF ;(b, c) Bode plots of (b) $\text{NiMoO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{NF}$ and (c) NiMoOP/NF 图 S4 补充电解液的 $I-t$ 曲线Fig. S4 $I-t$ curve of the supplementary electrolyte

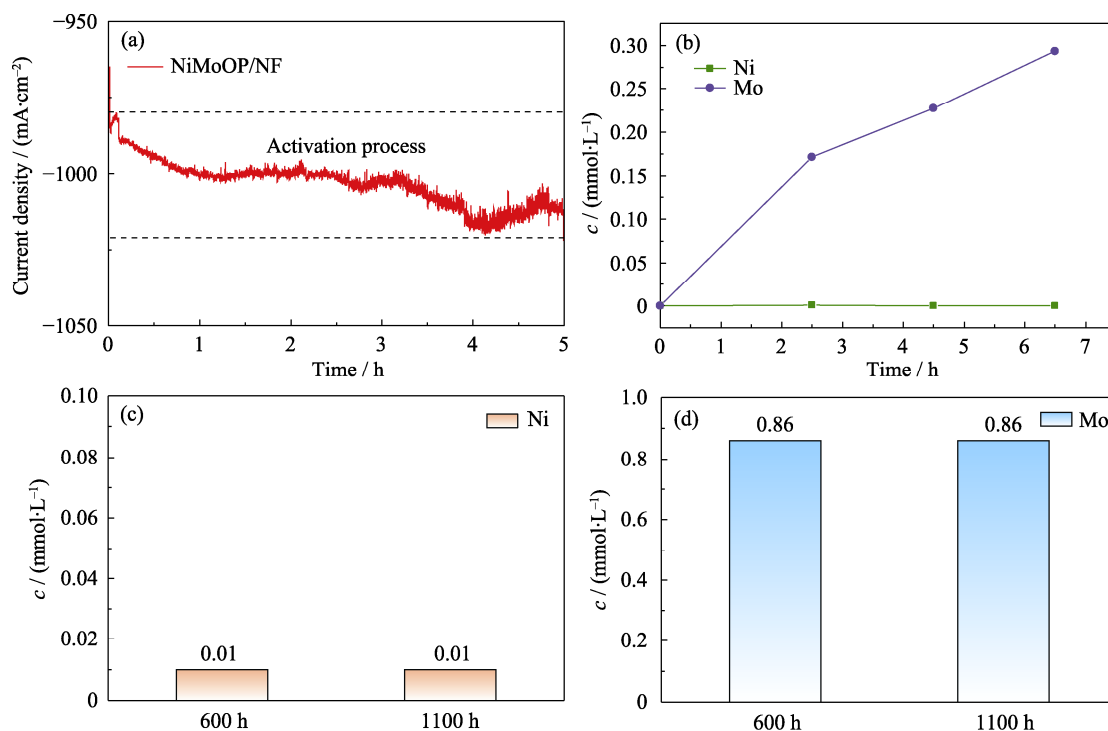


图 S5 NiMoOP/NF 的电化学活化现象和离子溶出数据

Fig. S5 Electrochemical activation phenomenon and ion dissolution data of NiMoOP/NF

(a) $I-t$ curve during initial 5 h of reaction; (b) Ni and Mo elemental concentrations in the electrolyte at initial stage of the reaction; (c) Ni and (d) Mo elemental concentrations in the electrolyte after 600 and 1100 h reaction

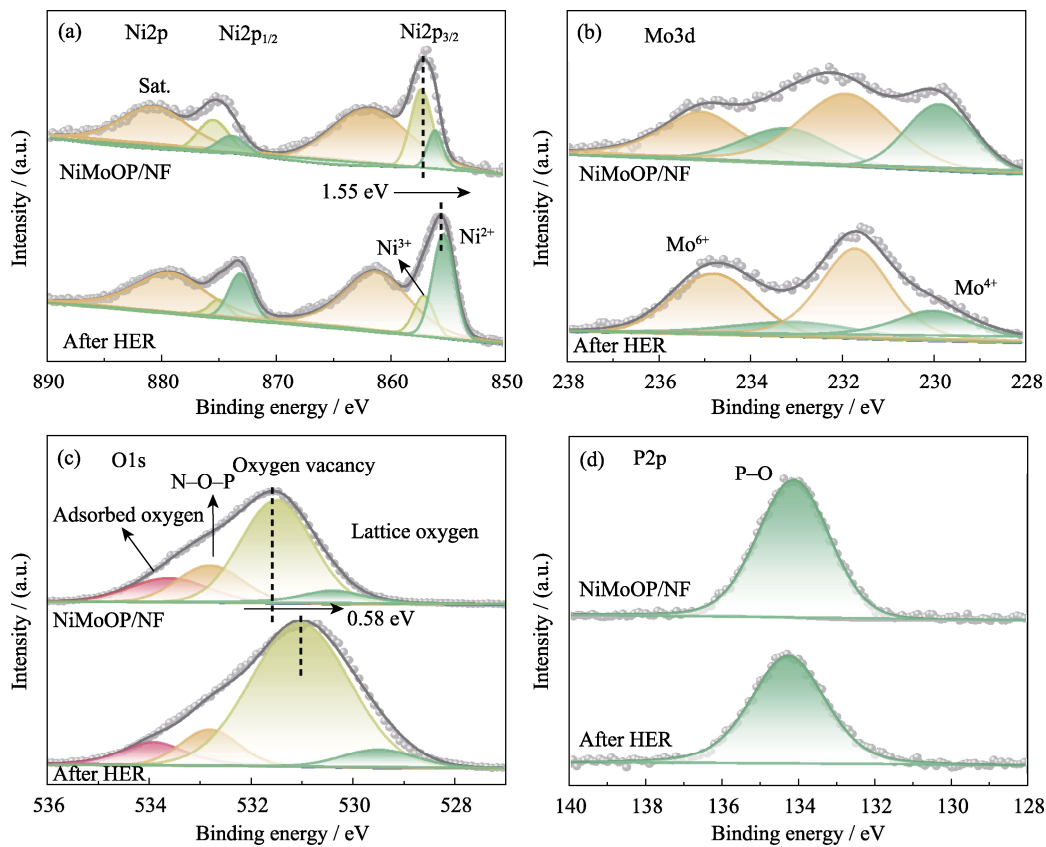


图 S6 NiMoOP/NF 在 50 h HER 前后的 XPS 图谱

Fig. S6 XPS spectra of NiMoOP/NF before and after 50 h of HER

(a) Ni2p; (b) Mo3d; (c) O1s; (d) P2p

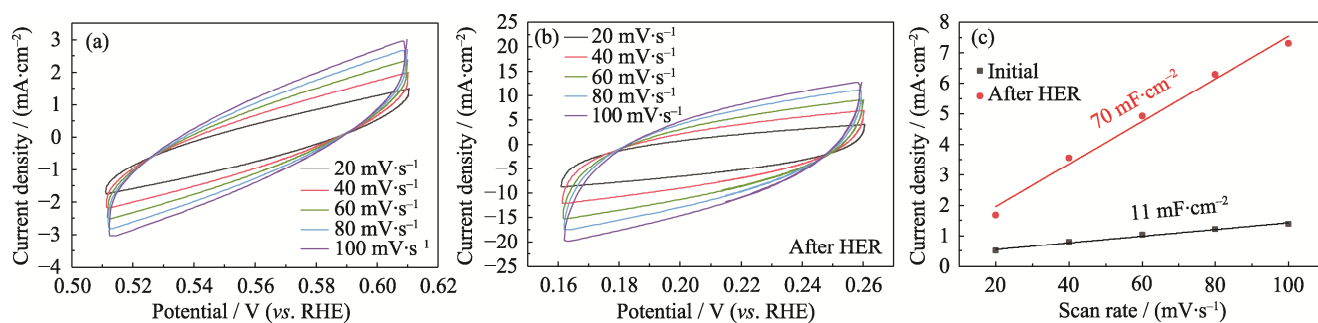


图 S7 NiMoOP/NF 在 10 h HER 前后的 CV 曲线和双电层电容

Fig. S7 CV curves and double-layer capacitance of NiMoOP/NF before and after 10 h of HER
(a) Initial NiMoOP/NF; (b) NiMoOP/NF after 10 h of HER; (c) Double-layer capacitance before and after HER

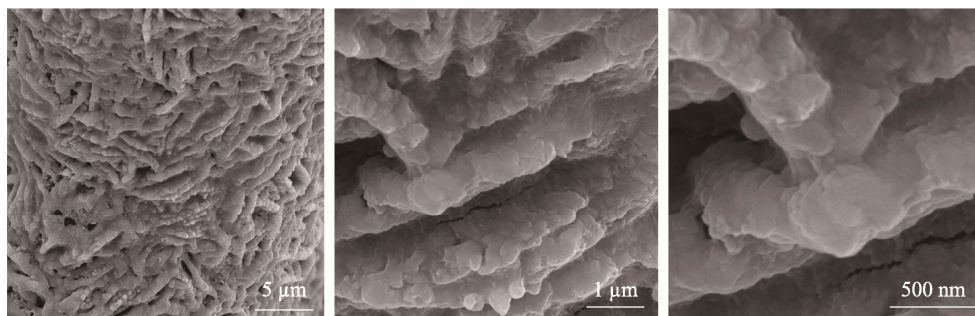


图 S8 1100 h 稳定性测试后 NiMoOP/NF 不同放大倍数的 SEM 照片

Fig. S8 SEM images of NiMoOP/NF at various magnifications after 1100 h of HER durability testing

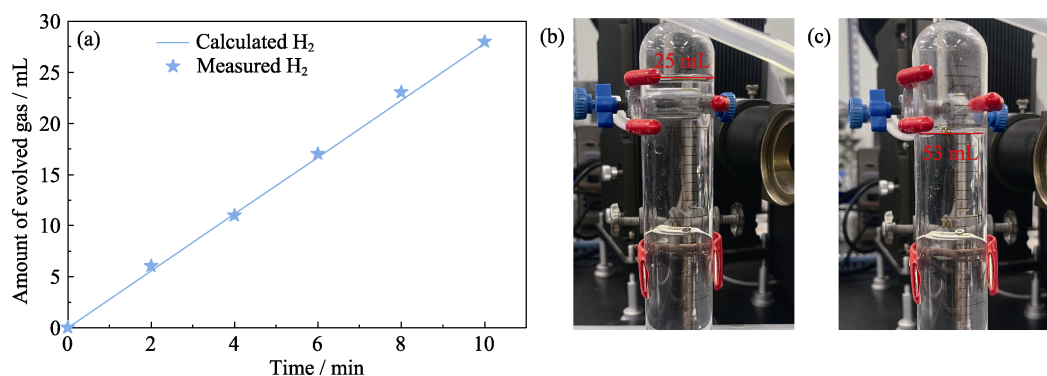


图 S9 NiMoOP/NF 的法拉第效率测试

Fig. S9 Faraday efficiency testing of NiMoOP/NF

(a) Faraday efficiency results; (b) Photo of liquid level before reaction; (c) Photo of liquid level after reaction

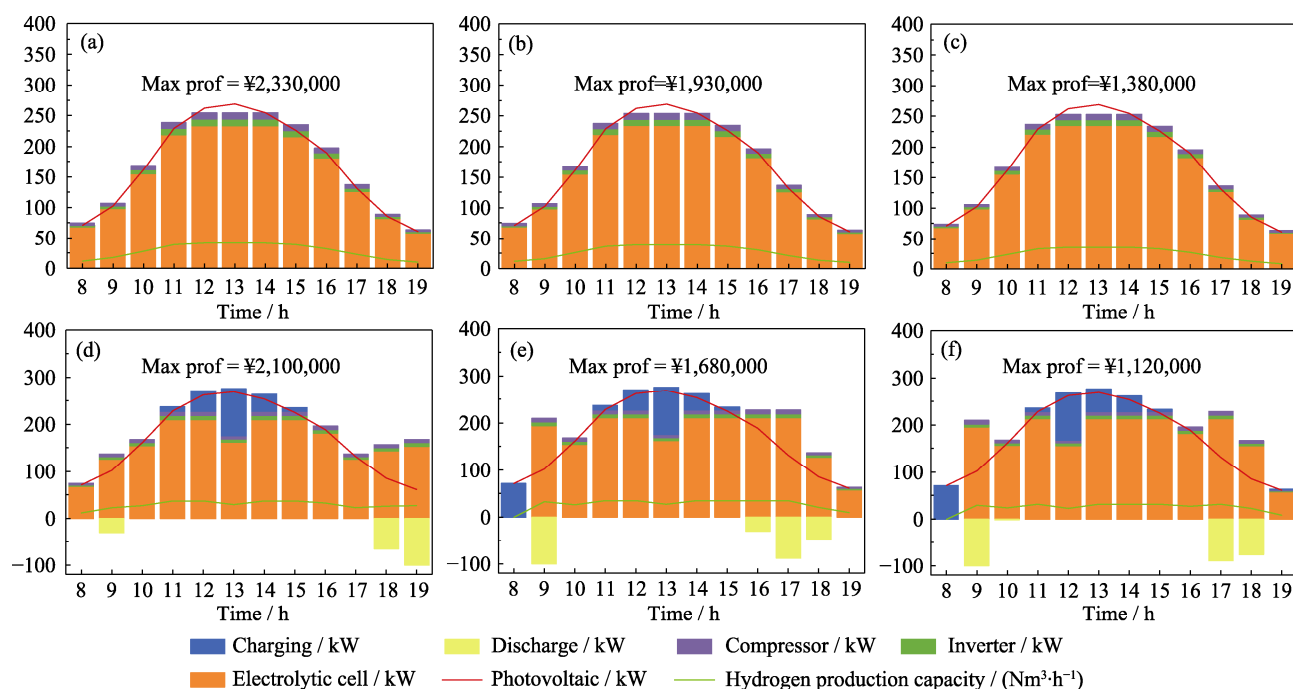


图 S10 在(a~c)非储能和(d~f)储能模式, (a, d) 4.19、(b, e) 4.5、(c, f) 5 kWh·Nm⁻³ 条件下系统各模块运行情况
Fig. S10 Operation of each system module at (a, d) 4.19, (b, e) 4.5 and (c, f) 5 kWh·Nm⁻³
under (a-c) non-storage and (d-f) storage modes

参考文献:

- [S1] 李荻, 李松梅. 电化学原理, 第四版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2021: 202.
- [S2] RIYAJUDDIN S, PAHUJA M, SACHDEVA P K, *et al.* Super-hydrophilic leaflike Sn₄P₃ on the porous seamless graphene-carbon nanotube heterostructure as an efficient electrocatalyst for solar-driven overall water splitting. *ACS Nano*, 2022, **16**(3): 4861.
- [S3] ZHANG Y, HUA Q S, SUN L, *et al.* Life cycle optimization of renewable energy systems configuration with hybrid battery/hydrogen storage: a comparative study. *Journal of Energy Storage*, 2020, **30**: 101470.
- [S4] MINUTILLO M, PERNA A, FORCINA A, *et al.* Analyzing the levelized cost of hydrogen in refueling stations with on-site hydrogen production via water electrolysis in the Italian scenario. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(26): 13667.
- [S5] 许传博, 张文座, 李忻颖, 等. 离网型光伏制氢项目经济性分析及压力测试. *现代电力*, 2023, **40**(1): 1.
- [S6] 周莹, 饶家豪, 唐春, 等. 光伏催化硫化氢分解制氢脱硫经济性分析. *天然气工业*, 2024, **44**(11): 178.