

铁掺杂多孔非晶镍磷酸盐材料制备及阴离子交换膜电解水制氢

高 卯¹, 唐 春^{1,2}, 陈 明^{3,4}, 钟勇斌^{3,4}, 王 鑫^{3,4}, 丁 毅⁵, 文俊元¹, 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. 东方电气集团东方锅炉股份有限公司, 成都 611731; 4. 东方电气(氢能)科技有限公司, 成都 610000; 5. 西南化工研究设计院有限公司, 多孔材料与分离转化全国重点实验室, 国家碳一化学工程技术研究中心, 成都 610225)

摘 要: 高效稳定的双功能非贵金属电催化材料对于降低电解水制氢成本至关重要。本研究通过电沉积结合化学刻蚀策略, 在镍泡沫(Nickel Foam, NF)上构筑了铁掺杂的多孔镍磷酸盐非晶催化材料(Fe-NiOP/NF)。该策略通过电沉积法在导电基底镍泡沫上可控制备纳米薄膜, 并利用化学刻蚀原位诱导薄膜产生多孔结构。多孔结构有利于电解液传质和气体析出, 铁掺杂诱导电荷从 Ni 到 Fe 的转移, 有效优化了活性位点 Ni 的电子结构, 基于电化学活性面积(ECSA)归一化的本征活性比较, Fe-NiOP/NF 较未掺杂 Fe 的样品提升了约 2.95 倍。此外, Fe-NiOP/NF 催化材料在析氢和析氧反应中均表现出优异的双功能催化活性, 在 500 mA·cm⁻² 电流密度下, 其析氢和析氧过电位分别为 246 和 291 mV。Fe-NiOP/NF 作为双功能催化材料的阴离子交换膜电解水(AEMWE)器件, 在 70 °C 实现了 1.92 V@1 A·cm⁻² 和 2.13 V@2 A·cm⁻² 的催化性能, 并能够在 1 A·cm⁻² 大电流密度下稳定运行 200 h 以上。本研究开发的 Fe-NiOP/NF 电催化材料的合成方法简便, 并且兼具高性能与高稳定性的优点, 为开发适用于工业级绿氢生产的电极材料提供了新方法。

关 键 词: 氢能; 多孔结构; 非晶材料; 大电流密度; 阴离子交换膜电解水

中图分类号: TQ116

文献标志码: A

文章编号:

Synthesis of Iron-Doped Porous Amorphous Nickel Phosphate and Its Application in Hydrogen Production *via* Anion Exchange Membrane Water Electrolysis

GAO Mao¹, TANG Chun^{1,2}, CHEN Ming^{3,4}, ZHONG Yongbin^{3,4}, WANG Xin^{3,4}, DING Yi⁵, WEN Junyuan¹, 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 and Storage and Efficient Utilization, Chengdu, 610500, China; 3. Dongfang Electric Group Dongfang Boiler Co., Ltd, Chengdu 611731, China; 4. Dongfang Electric (Hydrogen Energy) Technology Co. Ltd. Chengdu 610000 China; 5. State Key Laboratory of Porous Materials for Separation and Conversion, National Engineering Research Center for C1 Chemistry, Southwest Institute of Chemical Co. Ltd., Chengdu 610225, China)

Abstract: Efficient and stable bifunctional non-noble metal electrocatalytic materials are essential to reduce the cost of hydrogen production by electrolysis. This study constructed iron-doped hierarchical porous amorphous nickel phosphate catalytic materials (Fe-NiOP/NF) on nickel foam (NF) using an electrodeposition combined with chemical etching strategy. This strategy allows the controllable preparation of nanosheets on the conductive substrate nickel

收稿日期: xxxx-xx-xx; 收到修改稿日期: xxxx-xx-xx; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

基金项目: 中国博士后科学基金 (2024M750704); 四川省重大科技专项 (2024ZDZX0034); 四川省博士后科研项目特别资助 (TB2024006)

China Postdoctoral Science Foundation (2024M750704); Sichuan Province Major Science and Technology Special Project (2024ZDZX0034); Sichuan Province Postdoctoral Scientific Research Project Special Grant (TB2024006)

作者简介: 高 卯(2000-), 男, 硕士研究生. E-mail: gm18254378418@163.com

GAO Mao (2000-), male, Master candidate. E-mail: gm18254378418@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

foam by electrodeposition and *in-situ* induction of the nanosheets to a porous structure by chemical etching. The porous structure facilitates mass transfer of electrolyte and gas evolution. Iron doping effectively optimizes the electronic structure of active site Ni by triggering charge redistribution from Ni to Fe. The intrinsic activity normalized by electrochemical active surface area (ECSA) increases by approximately 2.95 times compared to the undoped sample. The Fe-NiOP/NF catalytic material exhibits excellent bifunctional catalytic activity in both the hydrogen evolution reaction and the oxygen evolution reaction, with a hydrogen evolution overpotential of 246 mV and an oxygen evolution overpotential of 291 mV at a current density of $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. When used as a bifunctional catalytic material in anion exchange membrane water electrolysis (AEMWE) devices, Fe-NiOP/NF achieves catalytic performances of $1.92 \text{ V}@1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $2.13 \text{ V}@2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ at 70°C , and operates steadily for longer than 200 h at a current density of $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. The electrocatalytic material Fe-NiOP/NF developed in this study possesses the advantages of simple synthesis method, high performance, and high stability, providing a new method for development of the electrode for industrial-level green hydrogen production.

Key words: hydrogen energy; porous structure; amorphous material; large current density; anion exchange membrane water electrolysis

为应对化石燃料依赖导致的全球变暖和能源危机, 开发可靠、清洁的氢能至关重要^[1-2]。质子交换膜电解水(Proton Exchange Membrane Water Electrolysis, PEMWE)具有响应快、高效制氢、氢气纯度高的优点, 是一项极具前景的制氢技术^[3]。但其依赖贵金属催化材料且系统稳定性受负载波动影响, 成本高昂^[4]。碱性电解水(Alkaline Water Electrolysis, AWE)技术成熟、成本低、且使用非贵金属催化剂, 但受到电流密度低、气体杂质多及能效较低的限制^[4-5]。阴离子交换膜电解水(Anion Exchange Membrane Water Electrolysis, AEMWE)结合了 PEMWE 的紧凑结构和 AWE 的非贵金属催化剂优势, 在可再生能源制氢领域展现出独特的价值与潜力。然而, 要进一步拓宽应用的主要瓶颈在于现有非贵金属催化材料普遍存在活性不足和耐久性差, 导致反应过电位过高、系统能耗增加及稳定性受限^[6]。因此, 研制高性能、长寿命的非贵金属催化材料, 是推动阴离子交换膜电解水技术走向商业化应用的关键。

面向工业化的 AEMWE 技术, 其核心挑战在于开发能够承受 $\geq 500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 大电流密度并保持长期稳定运行的电极材料^[7]。目前商业化电极合成方法有喷涂法, 即电催化粉末材料需与聚合物黏结剂混合后喷涂在导电基底上。通过喷涂法制备的电极在高电流密度下容易导致黏结剂降解、界面接触不良以及机械稳定性下降, 在运行过程中面临催化材料脱落的问题, 严重制约电解水制氢技术发展。相比之下, 电沉积技术通过直接在导电基底上生长活性材料, 无需黏结剂即可实现紧密的界面接触, 有利于机械稳定性和高效的电荷/质量传递^[8-9]。此外, 电沉积可合成非晶态催化剂, 其丰富的不饱和配位

原子提供了充足的反应位点^[10]。同时非晶态结构磷酸镍能够在氧化电位下形成保护性的催化剂层, 增强催化材料稳定性^[11]。例如, Tan 等^[12]制备了晶体-非晶 NiMo-NiMoO_x 催化材料。通过钼原子调控界面电子结构, 该材料展现出卓越的析氢催化性能($30 \text{ mV}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)和较好的耐久性($80 \text{ h}@10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。Xu 等^[13]采用电沉积制备的非晶 Ni-Fe-S 电催化剂具有优异的电催化活性和稳定性, 其作为双功能电极仅需要 1.584 V 的电池电压即可达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。传统电沉积方法虽能构建与基底紧密接触的无黏结剂的电极, 有利于电子传递和降低欧姆电阻^[14], 但其通常形成层状或简单堆积结构难以满足材料在大电流密度($\geq 500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)下固-液-气三相界面所需的传质与气泡动力学^[15]。主要原因是孔隙结构受限, 阻碍了反应物传输与气泡及时释放, 进而限制界面反应动力学, 无法满足电极材料高活性要求。因此, 通过电沉积开发具有多孔结构的自支撑电极^[16], 是实现工业级 AEMWE 高性能突破的关键。

基于此, 本研究通过电沉积技术构筑镍磷酸盐非晶薄膜, 结合硝酸铁化学刻蚀工艺, 在薄膜表面原位构建具有多孔结构的铁掺杂镍磷酸盐非晶催化材料(Fe-NiOP/NF)。这一协同策略旨在提升催化材料在阴离子交换膜电解水中的活性与稳定性。通过从材料设计、结构调控到器件集成的系统研究, 验证本研究的非晶多孔 Fe-NiOP/NF 材料在推进 AEMWE 技术方面的潜力, 为发展新型高效的 AEMWE 催化材料提供可行方法。

1 实验方法

NF 的处理 将镍泡沫分别在 3.0 mol/L 盐酸溶液、无水乙醇和去离子水中超声处理 15 min, 去除有机杂质和氧化层。超声结束后镍泡沫在 60 °C 真空环境中干燥 6 h。

NiOP/NF 的制备 称取 2 mmol 六水合硫酸镍、20 mmol 一水合次亚磷酸钠和 4 mmol 无水乙酸钠, 加入 40 mL 去离子水中, 搅拌均匀并超声 10 min, 完全溶解后, 转移至电解池中。通过三电极连接(工作电极为泡沫镍, 参比电极为氧化汞电极, 对电极为石墨棒), 泡沫镍固定在工作电极夹, 在 -1~0 V (vs. RHE) 的区间以 10 mV/s 的扫描速度采用循环伏安法进行 20 次循环。电沉积结束后, 样品用去离子水反复冲洗, 最后在 60 °C 鼓风干燥箱干燥 6 h。表征其主要成分为磷酸镍与氧化镍共同构成的非晶结构材料, 命名为 NiOP/NF。

Fe-NiOP/NF 的制备 称取 3.48 mmol 九水合硝酸铁、1.2 mmol 一水合次亚磷酸钠, 加入 40 mL 去离子水中。搅拌均匀并超声 10 min, 待溶液完全溶解后, 加入电沉积得到的 NiOP/NF 材料刻蚀 10 min(图 S1), 得到最优结果。刻蚀结束后取出样品,

用去离子水反复冲洗, 最后在 60 °C 真空干燥箱干燥 6 h, 命名为 Fe-NiOP/NF。

本研究的试剂、测试方法及计算公式见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 催化材料的结构表征

图 S2(a~d)为前驱体 NiOP/NF 在不同放大倍数下的扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)照片, 显示在泡沫镍基底上形成了一层致密的纳米颗粒薄膜, 厚度约为 1 μm 。图 S2(e, f)为 NiOP/NF 纳米颗粒薄膜在不同放大倍数下的透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)照片, 没有观察到明显的晶格条纹, 表明通过电沉积得到的薄膜材料是非晶结构。图 1(a~c)为 Fe-NiOP/NF 在不同放大倍数下的 SEM 照片, NiOP/NF 前驱体经过 10 min 的刻蚀处理, 基底表面的纳米薄膜表面被刻蚀出大量纳米微孔(直径 50~100 nm)。这种刻蚀后嵌入多级孔隙的结构有利于暴露表面位点和电解质渗透, 尤其是在大电流密度下

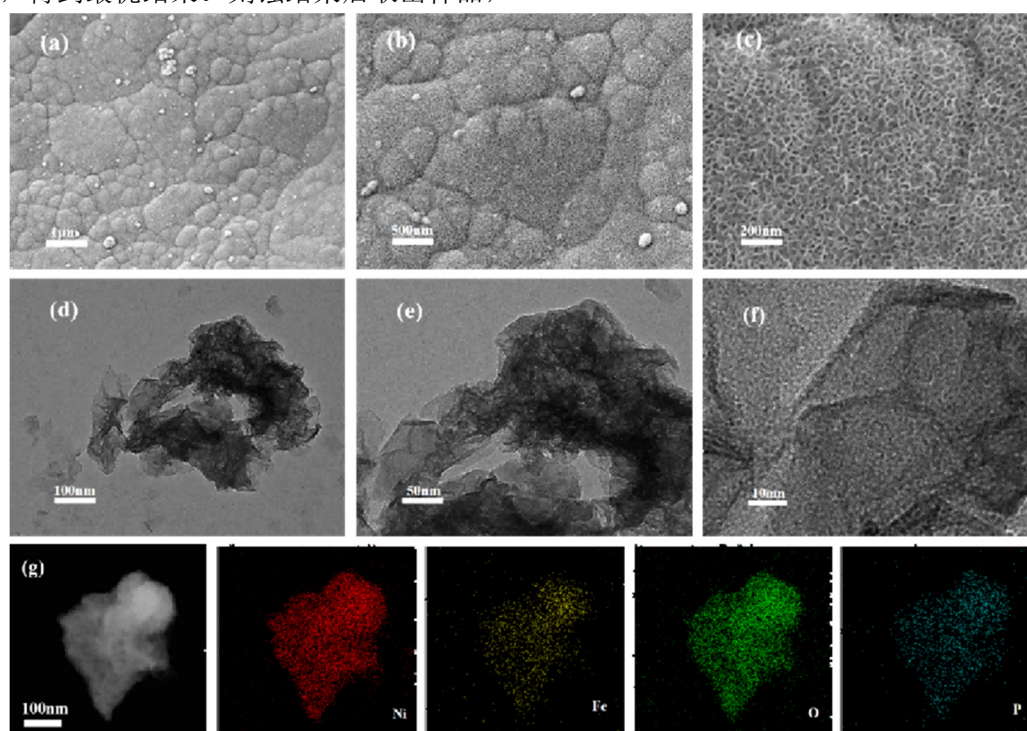


图 1 Fe-NiOP/NF 的微观形貌

Fig. 1 Microstructure of Fe-NiOP/NF

(a-c) SEM images; (d, e) TEM images; (f) high-resolution TEM image; (g) STEM image and energy dispersive X-ray spectroscopy line-scanning profile

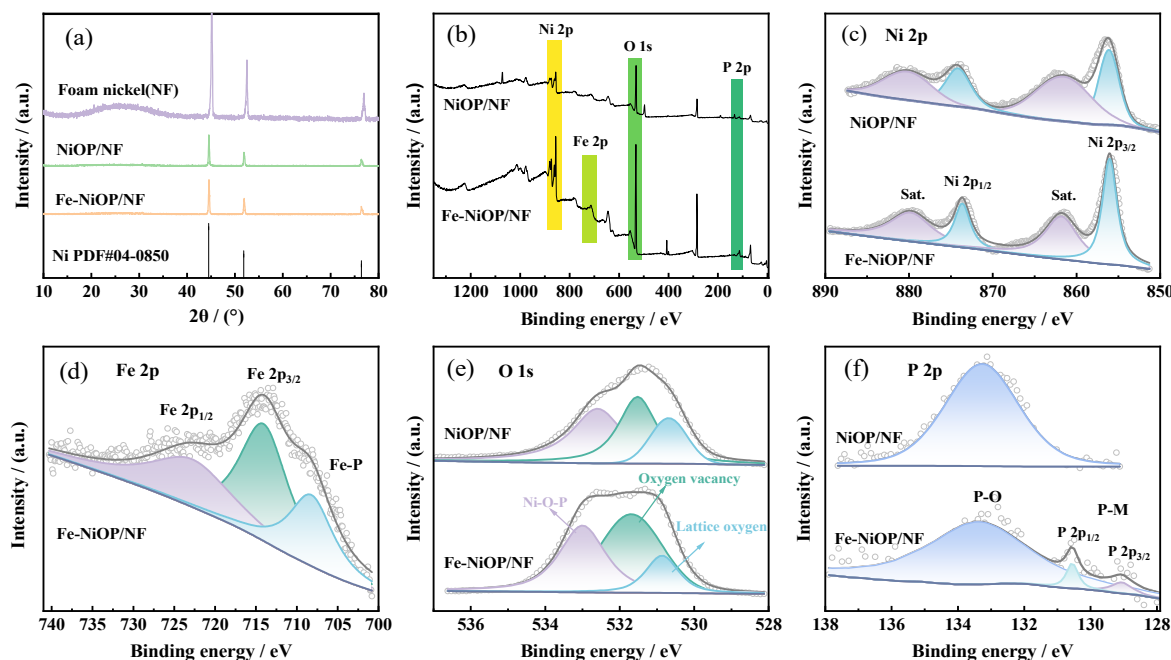


图 2 NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 的 XRD 谱图和 XPS 谱图

Fig. 2 XRD patterns and XPS spectra of NiOP/NF and Fe-NiOP/NF

(a) XRD patterns of NF, NiOP/NF and Fe-NiOP/NF; (b) Survey, high-resolution (c) Ni2p, (d) Fe2p, (e) O1s, and (f) P2p XPS spectra of NiOP/NF and Fe-NiOP/NF

确保了其水分解活性。TEM 照片(图 1(d~f))中, 材料由纳米片构成的多级结构, 没有显示出明显的晶格条纹, 图 S3 所示的选区电子衍射(SAED)图谱进一步证实样品无结晶结构, 仅表面存在较宽光环, 证明了 Fe-NiOP/NF 催化材料是非晶结构^[17]。此外, 利用扫描透射电子显微镜(STEM)对样品的元素进行了分析。前驱体 NiOP/NF 的 EDS 图谱证实, Ni、O 和 P 元素在整个薄膜结构中均匀分布(图 S4)。Fe-NiOP/NF 的详细 EDS 分布图(图 1(g))证实了 Ni、O、P 和 Fe 元素均匀分布。进一步进行 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)测试(如图 2(a)), NiOP/NF 前驱体和 Fe-NiOP/NF 仅存在与镍金属(PDF#04-0850)相匹配的强衍射峰, 除此之外没有明显的衍射峰。表明 NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 催化材料为非晶结构, 与 TEM 结果相符^[18]。

采用 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)技术对材料表面元素的化学状态与价态进行了分析。图 2(b)为 NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 的 XPS 全谱图, 表明刻蚀成功引入了 Fe 元素。图 2(c)为 NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 的高分辨 Ni2p 光谱图。在 NiOP/NF 前驱体中, Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 的结合能峰位于 855.7 和 873.4 eV, 伴随卫星峰表明存在 Ni²⁺物种^[19-20]。Fe-NiOP/NF 中, Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 的峰位置正移 0.3 eV, 表明刻蚀后 Ni 的

价态升高。高分辨率 Fe2p 谱图(图 2(d))在 714.0 eV 处有一个结合能峰, 对应于 Fe2p_{3/2}。在 722.8 eV 检测到的结合能峰对应 Fe2p_{1/2}, 属于 Fe²⁺。此外位于 708.2 eV 处的峰归因于 Fe-P(Fe⁰)物种, 说明表面部分 P 原子直接与 Fe 位点结合^[21-23]。O1s XPS 谱图(图 2(e))揭示了 Fe 掺杂引起的表面氧物种化学环境变化。与 NiOP/NF 相比, Fe-NiOP/NF 中对应于晶格氧、氧空位及 Ni-O-P 物种的特征峰均向高结合能方向发生了明显位移, 分别从 530.4、531.3 和 532.4 eV 移动至 530.8、531.6 和 532.9 eV。系统的结合能正位移表明引入 Fe 显著调节了材料表面的电子结构^[21]。值得注意的是, 与 NiOP/NF 前驱体相比, Fe-NiOP/NF 的氧空位比例更高, 在氧物种中从 37.3%增加到 45.9%。氧空位本身可作为活性位点, 吸附反应中间体, 加速反应步骤。形成氧空位可增加材料表面粗糙度并暴露位点, 有效提升反应面积。同时氧空位可以改变周围金属原子的电荷分布和价态, 增强中间体的吸附/脱附能力, 降低反应能垒^[22], 因此 Fe-NiOP/NF 拥有更多的活性位点和更大的电化学活性面积。对于图 2(f)中的 P2p XPS 谱图, NiOP/NF 的一个主峰位于 132.9 eV, 属于磷酸盐的 P-O 物种。而 Fe-NiOP/NF 出现了归属于金属磷化物(P-M)的结合能峰(129.1 和 130.6 eV)^[23-25]。

为深入探究表面金属原子的配位结构, 对

NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 两种催化材料测试了 X 射线吸收精细结构(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS), 结果如图 3(a~d)所示。通过分析 X 射线吸收近边结构(XANES)和扩展边 X 射线吸收精细结构(EXAFS)谱, 揭示了 NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 的局域电子配位环境。如图 3(a)所示, NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 中 Ni 的价态均介于 Ni 和 NiO 之间。Fe 掺杂后, Ni 的 K 边吸收谱显示向高能方向位移, 这与 XPS 结合能变化趋势一致, 这表明 Ni 的平均价态升高。基于图 3(b)中镍边 EXAFS 的分析, 进一步明确了镍原子的局部配位结构变化^[26], 未经相位校正的键长(R)在 1.5 Å 处的峰对应 Ni-O 键, $R \approx 2.3$ Å 处的峰归因于 Ni-Ni 键, 而 $R > 3$ Å 处的峰则代表其他 Ni-O 或 Ni-Ni 键, 包括多重散射^[27]。值得注意的是, Fe 掺杂后, Fe-NiOP/NF 中 Ni-O 键长显著缩短。这表明, 引入 Fe 原子压缩了 Ni 与 O 之间的原子间距, 增强了电子云的重叠效应, 从而形成了更稳定的化学键和更高的键能^[28]。如图 S5 所示,

相应的小波变换(WT-EXAFS)图像进一步验证了样品中 Ni 元素的配位环境, 印证了图 3(b)的数据。

类似地, Fe 的 K 边 XANES 谱^[29]可以看出 Fe-NiOP/NF 中 Fe 的价态位于 FeO 的+2 价和 Fe₂O₃ 的+3 价之间, 且接近于 FeO 的+2 价(图 3(c))。Fe 的平均价态低于+3 价, 表明在 Fe 掺杂后, Ni 与 Fe 位点之间发生了自发性的电荷再分配, 即电子从 Ni 位点向 Fe 位点转移。表明当 Fe 掺杂进入 Ni-O 键后, Fe3d 轨道与邻近的 Ni3d 及 O2p 轨道发生杂化。为了达到更稳定的电子构型, 电子密度通过共享的氧阴离子(O²⁻)桥或直接的 d-d 轨道耦合, 从 Ni 中心向 Fe 中心转移, 从而导致 Ni 的价态升高和 Fe 的价态部分还原。这种由掺杂诱导的局域电子结构重构, 优化了活性位点的电子密度, 是增强其本征电催化活性的关键因素^[30]。此外, EXAFS 谱(图 3(d))确定了归属于 Fe-O/P 键的主峰^[29]。图 S5 所示的 Fe 边 WT-EXAFS 分析为局域结构环境, 揭示了与 Fe-O/P 和 Fe-Fe 配位特征相对应的模式。

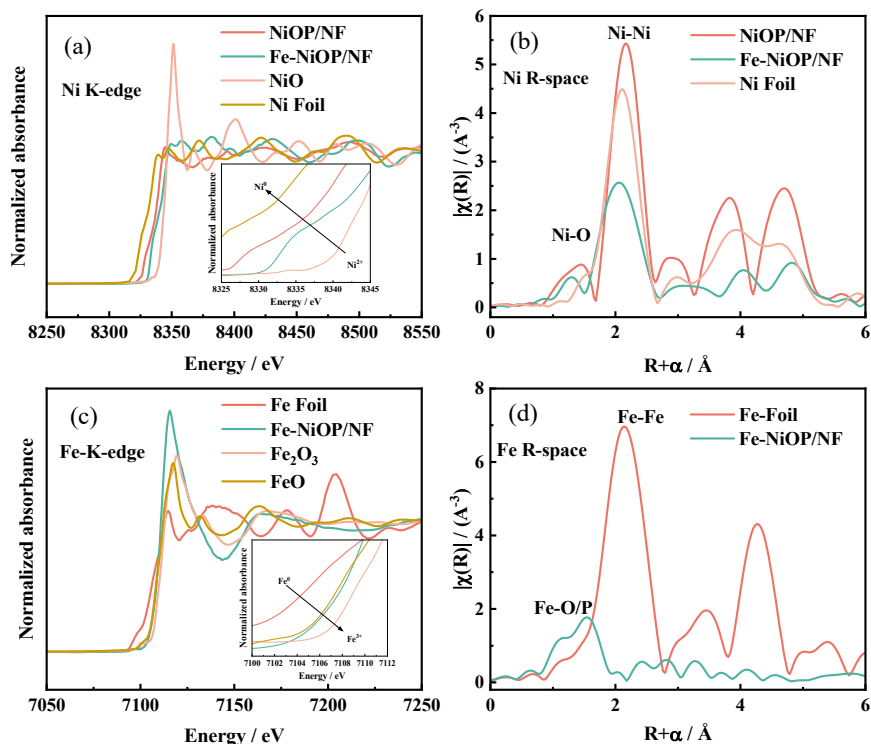


图 3 催化剂材料的 Ni K 边和 Fe K 边 XANES 光谱和 FT-EXAFS 曲线

Fig. 3 Ni, Fe K-edge XANES spectra and FT-EXAFS curves of catalysts materials

(a) Ni K-edge XANES spectra; (b) Ni R-space FT-EXAFS curves; (c) Fe K-edge XANES spectra; (d) Fe R-space FT-EXAFS curves

Colorful figures are available on website

2.2 催化材料的电化学性能分析

在 1.0 mol·L⁻¹ KOH 电解液中, 系统研究了 Fe-NiOP/NF、NiOP/NF、NiO/NF、NF 及 Pt/Ti 的析氢

(Hydrogen Evolution Reaction, HER)电催化性能。采用 5 mV·s⁻¹ 扫描速率记录 iR 校正后的极化曲线(图 4(a))。线性扫描伏安(LSV)测试结果表明, Fe-

NiOP/NF 展现出最优异的 HER 活性, 尤其是在大电流密度区间, 达到相同电流密度时, 其过电位明显低于其他对比材料。塔菲尔(Tafel)斜率是评估电催化材料反应动力学和 HER 反应机制的重要参数, 数值越低表明动力学越快。如图 4(b)所示, Fe-NiOP/NF 的 Tafel 斜率为 $61.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 远低于 NF ($141.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)、NiOP/NF ($71.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)和 Pt/Ti ($80.6 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), 表明 Fe-NiOP/NF 具有更优的析氢动力学。图 4(c)为 Nyquist 谱图和对应的等效电路图^[31], 其中串联电阻 R_1 代表电化学体系欧姆电阻, R_2 代表反应电荷转移电阻。Fe-NiOP/NF 的 R_2 仅为 0.78Ω , 电荷转移速度更快, 这主要得益于其多级孔隙结构和导电集流设计。此外, 图 S6(a, b)中的 Bode 谱图显示, Fe-NiOP/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。值得注意的是, 图 4(d)对比了 Fe-NiOP/NF 与文献报道的其他镍基催化材料在 $-500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下的过电位^[32-41], 结果表明 Fe-NiOP/NF HER 活性优异。为深入研究 Fe-NiOP/NF 的本征活性, 通过测量不同扫描速率下非

法拉第区间的循环伏安(CV), 获得了双电层电容(C_{dl}), 计算了 NiOP/NF 与 Fe-NiOP/NF 的电化学活性比表面积(ECSA)。NiOP/NF 材料的双电层电容掺杂 Fe 后从 $6 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ 增大到 $17.7 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 S7), Fe-NiOP/NF 的 C_{dl} 约为 NiOP/NF 的 2.95 倍, 证明了材料的 ECSA 增大。ECSA 的显著提升主要源于两方面: 一方面, 化学刻蚀处理诱导前驱体表面结构重构, 使得磷酸盐层薄膜嵌入大量孔结构, 形成的多级孔结构有效增大了材料的比表面积; 另一方面, 刻蚀过程促使材料中的氧空位缺陷数量显著增加, 进一步增加了电化学活性位点。

为探究催化材料的长期电化学稳定性, 采用计时电流法进行测试研究。如图 S8(a, b)所示, 对比 NiOP/NF 催化剂的稳定性, 在恒定电流密度 $-1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下, Fe-NiOP/NF 催化材料可稳定运行 100 h, 未观察到显著的活性衰减。实验记录的电流密度波动主要源于周期性电解液补充。高电流密度下, 水消耗速率快, 通过间歇补液维持液位恒定, 模拟实际运行工况, 确保长期稳定性数据的可靠性。

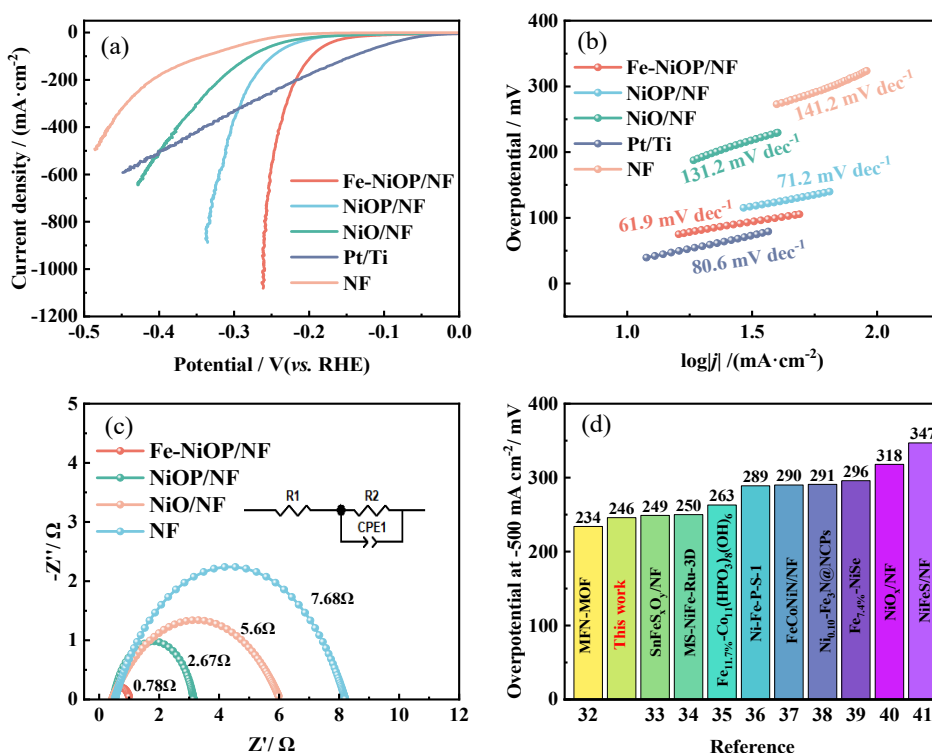


图 4 Fe-NiOP/NF 的(a-c)HER 电化学性能以及(d)与文献^[32-41]报道的其他催化材料性能对比

Fig. 4 (a-c) Electrochemical HER performance of Fe-NiOP/NF and (d) comparison with reported catalysts^[32-41]

(a) LSV curves; (b) Tafel plots; (c) Nyquist plots; Colorful figures are available on website

上述结果表明, Fe-NiOP/NF 催化材料作为一种高性能电催化材料, 在规模化氢能生产中具有巨大潜力。

同样地, 为了研究不同催化剂的析氧(Oxygen Evolution Reaction, OER)性能, 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$

溶液中对其进行电化学测试。图 5(a) LSV 曲线表明 Fe-NiOP/NF 具有优异的 OER 性能, 在电流密度相同的情况下, Fe-NiOP/NF 表现出更低的过电位。图 5(b)为不同催化材料的 Tafel 曲线, Fe-NiOP/NF 的 Tafel 斜率为 $30.2 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 均低于其他材料, 表明其具有最快的 OER 动力学。图 5(c)为催化材料的 Nyquist 谱图。Fe-NiOP/NF 因其高导电性表现出最低的 R_2 (0.32Ω), 明显低于 NF (1.48Ω)、NiO/NF (1.02Ω) 和 NiOP/NF (0.59Ω), 这表明 Fe-NiOP/NF 实现了高效的电荷传输。此外, 催化材料的动态演变和 OER 过程都通过 Bode 相位图反映出来, 图 S9(a, b) 展示了催化材料在 OER 过程中相位角的变化, 低频和高频区域的相位角峰值分别对应于 OER 过程和电极自氧化产生的表面电荷分布(图 S9 中的箭头)。Fe-NiOP/NF 和 NiOP/NF 都存在材料自氧化, 这归因于 Ni^{2+} 在氧化电位下向 Ni^{3+} 的转变。通过对比发现, 两种材料的相位角在 1.37 V 就开始出现由高频到低频的转变, 表明在该电位下便开始吸附 OH^- 。并且 Fe-NiOP/NF 的相位角随着施加电势的增大而

显著减小, 这表明 Fe-NiOP/NF 具有更快的电子转移和 OER 动力学。这一结果间接证明了 Fe-NiOP/NF 催化材料中氧空位增加可以增强对 OH^- 的吸附。与文献报道^[34,36,37,41-47]的其他镍基催化剂的过电位相比(图 5(d)), Fe-NiOP/NF 具有较高的 OER 活性。

2.3 AEM 电解器件的全电解水性能研究

为了评估 Fe-NiOP/NF 和 NiOP/NF 在 AEM 电解水器件的性能, 将合成的自支撑电催化电极作为阴、阳极组装为一个单电池 AEMWE 系统, 电极有效面积为 4 cm^2 , 结构示意图见图 6(a)。通过在固定电流密度下测量电池电压, 获得了 Fe-NiOP/NF 和 NiOP/NF 的 AEMWE 的全电解水极化曲线(图 6(b))。对比两种催化材料的极化曲线可以发现, Fe-NiOP/NF 分别作为阴、阳极组成的 AEMWE 的性能明显优于 NiOP/NF。Fe-NiOP/NF//Fe-NiOP/NF 组成的电解器件在 70°C 、 1.92 和 2.13 V 电压下电流密度分别达到 1 和 $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 而

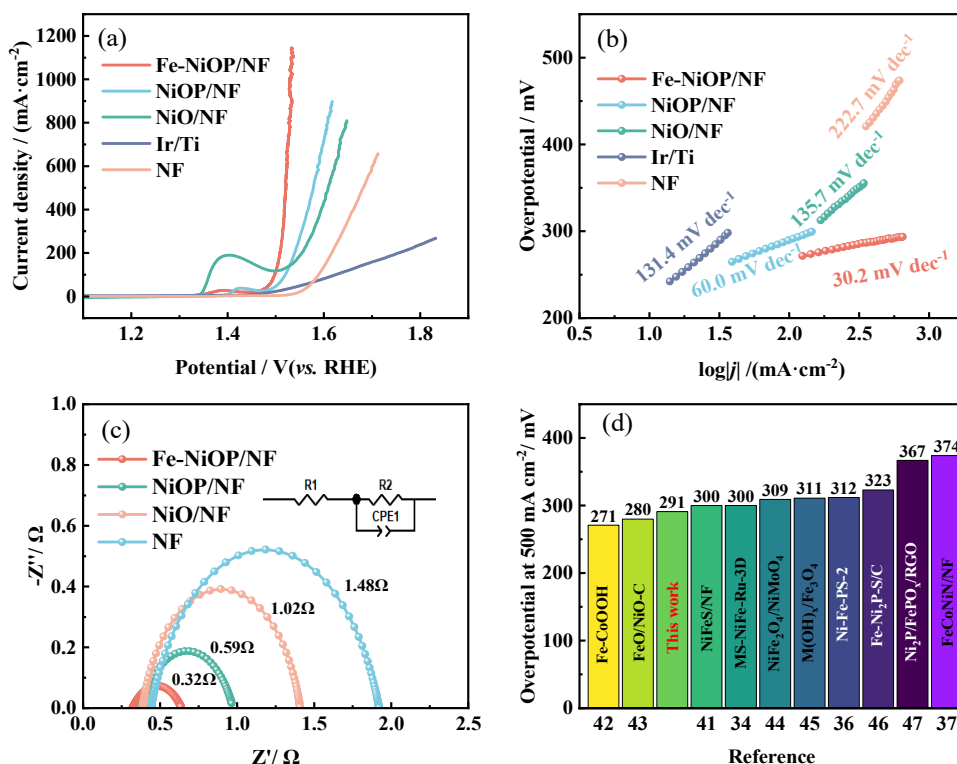


图 5 Fe-NiOP/NF 的(a-c)OER 电化学性能以及(d)与文献^[34,36,37,41-47]报道的其他催化材料的性能对比

Fig. 5 (a-c) Electrochemical OER performance of Fe-NiOP/NF and (d) comparison with reported catalysts^[34,36,37,41-47]

(a) LSV curves; (b) Tafel plots; (c) Nyquist plots; Colorful figures are available on website

NiOP/NF 作为阴、阳极组成的电解器件在 2 V 时电流密度只有 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外, 从文献对比数据(表 S1)可以看出, 相比大多数文献报道的贵金属催化剂 AEMWE, Fe-NiOP/NF//Fe-NiOP/NF 具有较优异的

性能。

为研究欧姆阻抗和极化阻抗对全电解水性能的影响, 在 1.7 V 电压下进行电化学阻抗测试(图 S10)。欧姆阻抗为高频区实部的交点, 与材料电阻、界面

电阻及离子传导有关。极化阻抗为高频区与低频区实部的差值, 代表电化学反应电荷转移速率^[48]。Fe-NiOP/NF//Fe-NiOP/NF 的欧姆阻抗为 $170 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 略小于 NiOP/NF//NiOP/NF 的欧姆阻抗 ($185 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 这说明 Fe-NiOP/NF 催化层的电子电导率比 NiOP/NF 更优异。而 Fe-NiOP/NF//Fe-NiOP/NF 的极化阻抗 ($0.29 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 相比 NiOP/NF//NiOP/NF ($0.34 \Omega \cdot \text{cm}^2$) 降低了 16.6% (图 S10), 反映其具有更低的电荷转移电阻。值得注意的是, 随着电压的增加, Fe-NiOP/NF AEMWE 的电流密度增长速度快于 NiOP/NF AEMWE。为了分析电催化材料对 AEMWE 的影响, 将极化曲线分为三个过电压部分: 欧姆损耗 (ohm)、活化损耗 (act) 和质量传输损耗 (mass), 欧姆损耗由 AEMWE 的电子导电性和离子导电性决定^[49]。通过分析 Nyquist 谱图的高频电阻 (HFR) 确定 AEMWE 的欧姆电阻, 所有的 AEMWE

器件欧姆损耗均呈现相似数值 (图 6(c~d))。若扣除欧姆阻抗对极化曲线的影响, AEMWE 的无 HFR 极化曲线与极化曲线表现出相似的趋势 (图 S11)。活化损耗直接反映了催化活性相关的电压损失 (图 6(c~d)), 表明了 AEMWE 的动力学特性。Fe-NiOP/NF 在所有电流密度范围内显示出比 NiOP/NF 更低的电压损失。此外, Fe-NiOP/NF 的激活损失显著低于 NiOP/NF^[50]。这表明, 在 NiOP/NF 中掺杂 Fe 增强了其水分解反应的催化活性, 从而改善了 AEMWE 的动力学性能。此外, 随着电流密度从 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 上升到 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, NiOP/NF AEMWE 的质量传输损失 (图 6(e)) 急剧增加了 41.9%, 而 Fe-NiOP/NF 则没有这种现象 (相同条件增幅为 18.9%)。因此, 在高电流密度区域, 气泡生成非常剧烈, Fe-NiOP/NF 能够有效清除气泡, 进而减少质量传输损失^[51]。催化剂

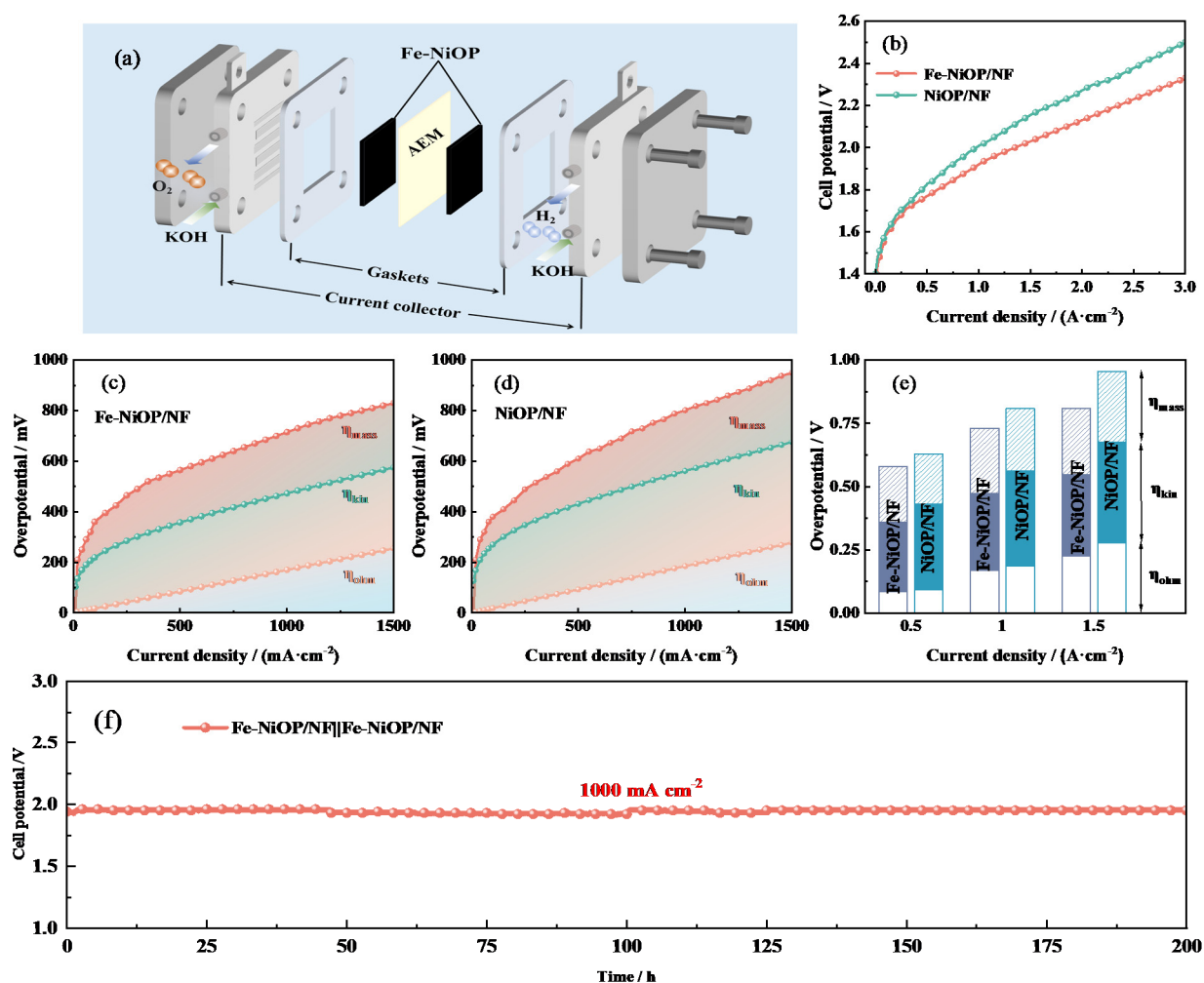


图 6 Fe-NiOP/NF AEMWE 电解器件的性能

Fig. 6 Electrochemical analysis of AEM electrolyzer.

(a) Schematic of Anion exchange membrane (AEM) electrolyzer; (b) Polarization curves of AEM-electrolyzers equipped with Fe-NiOP/NF and NiOP/NF catalysts; Overvoltage subdivision of AEMWE catalyzed by (c) Fe-NiOP/NF and (d) NiOP/NF; (e) Overvoltage(η) subdivisions of AEMWE by ohmic loss (η_{ohm}), activation loss (η_{act}) and mass transport loss (η_{mass}); (f) Durability test results for the AEM electrolyzer at $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ for 200 h; Colorful figures are available on website

层的润湿性影响了生成气体的清除,特别是,亲水性催化剂层可以减少质量传输损失。Fe-NiOP/NF 表现出高亲水性,接触角为 7.3° ,表明生成的 H_2/O_2 气泡可以被有效清除(图 S12(a))。此外, NiOP/NF 虽表现出亲水性的特点,但相对 Fe-NiOP/NF 催化剂来说接触角(67.3°)较大(图 S12(b)),意味着生成的气泡不易从催化剂层中清除。相关研究表明,这种亲水特性有助于电解水制氢过程中气泡快速脱离材料表面,使得材料与电解液的接触面积更大,避免了活性位点被气泡占据。如图 6(f)所示,为评估稳定性, 70°C 下 Fe-NiOP/NF//Fe-NiOP/NF 电解器件在 1 mol/L KOH 溶液中以 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度可以稳定运行 200 h。没有明显衰减,同时我们对运行后的电极材料进行了形貌及元素表征,催化剂表面形貌呈现出相互贯通的三维网络多孔结构(图 S13)。三维结构以多层级方式松散堆叠,彼此紧密交织,形成了连续且多尺度的多孔结构。这种独特的形貌不仅为离子传输提供了快速通道,也提供了大量反应活性位点。通过 XPS 测试(图 S14)确定反应前后元素价态无变化,且氧空位比例从反应前的 45.9%增加到 58.8%,拥有更大的电化学活性面积,说明在长周期运行过程中由于氧空位增多进而使得反应活性位点始终维持在一个较高的水平,能够对催化剂的耐久性提供积极贡献。Fe-NiOP/NF 催化剂在工业级电流密度下展现出优异的长周期运行稳定性。

3 结论

综上所述,本研究提出了一种电沉积-化学刻蚀协同策略,构筑了铁掺杂多孔非晶镍磷酸盐电极(Fe-NiOP/NF)。该策略同步实现了活性组分的精准调控与多孔结构的原位构建,多孔结构显著促进了传质与气体释放,而 Fe 掺杂有效优化了 Ni 活性位点的电子结构,从而协同提升了材料的催化活性与稳定性。Fe-NiOP/NF 表现出优异的双功能电解水性能,在 $500 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下,析氢与析氧过电位分别仅为 246 与 291 mV。因此, AEMWE 器件中展现出良好的应用潜力, 70°C 下可在 1.92 V 电压下实现 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度,并能在 $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下稳定运行超过 200 h。该研究不仅提供了一种高性能、高稳定性的非贵金属电解水电极材料,其简便、可

扩展的合成策略也为面向工业生产的绿氢电极设计与制备提供了新思路。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim20250463> 查看。

参考文献:

- [1] LIU Z, GAO N, GONG Y. Synthesis of ultrathin nanosheet $\text{Ce-Ni}_3\text{S}_2/\text{MnS}/\text{NF}$ for efficient oxygen evolution catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **99**: 707.
- [2] JING X X, CHEN B Q, ZHAI J X, *et al.* Ni-Co-B-RE (Sm, Dy, Tb) composite electrodes: preparation by chemical deposition method and electrocatalytic hydrogen evolution performance. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(5)**: 467.
- [3] 崔旭升, 燕泽英, 王昕雨, 等. 质子交换膜电解水制氢技术发展现状及展望. *中外能源*, 2024, **29(7)**: 22.
- [4] 陈心悦, 陈彬剑, 毛煜东, 等. 碱性电解水析氢催化剂的研究进展及展望. *化工进展*, 2025, **(11)**: 6334.
- [5] LIAO P, KANG J, ZHONG Y, *et al.* Recent advances of two-dimensional metal-organic frameworks in alkaline electrolysis water for hydrogen production. *Science China Chemistry*, 2023, **66(7)**: 1924.
- [6] 白佳凯, 李朋喜, 乔东伟. 水电解制氢技术现状与展望. *现代化工*, 2023, **43(S1)**: 63.
- [7] ZHANG X, ZHAO Y, ZHAO Y, *et al.* A simple synthetic strategy toward defect-rich porous monolayer NiFe -layered double hydroxide nanosheets for efficient electrocatalytic water oxidation. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9(24)**: 1900881.
- [8] REN X P, LI C, HU Q W, *et al.* Research progress on Mott-Schottky hydrogen evolution catalysts based on metal/transition metal compounds. *Journal of Inorganic Materials*, 2026, **41(2)**: 137.
- [9] REN X P, LI C, LING F, *et al.* CoMoSSe alloy with heterostructure on carbon black for enhanced electrocatalytic H_2 evolution. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40(11)**: 1293.
- [10] WANG X, TIAN H, YU X, *et al.* Advances and insights in amorphous electrocatalyst towards water splitting. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, **51**: 5.
- [11] KUZNETSOV A N, CHERSTIOUK O V, ZAIKOVSKII V I, *et al.* Electrodeposited Ni-P electrodes: an effect of amorphous structure on the electrochemical behavior and electrocatalytic activity in the hydrogen oxidation reaction in alkaline media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, **944**: 117676.
- [12] TAN X, WANG Z, LIU J, *et al.* Synthesis of NiMo-NiMoO_x with crystalline/amorphous heterointerface for enhanced hydrogen evolution reaction. *Nano Research*, 2025, **18(5)**: 94907368.
- [13] XU W, ZHAO S, ZHANG J P, *et al.* Insight into the role of sulfur in increasing intrinsic activity of Ni-Fe for efficient water splitting electrocatalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48(48)**: 18315.

- [14] BAE S H, KIM J E, RANDRIAMAHAZAKA H, *et al.* Seamlessly conductive 3D nanoarchitecture of core-shell Ni-Co nanowire network for highly efficient oxygen evolution. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(1): 1601492.
- [15] ZHU Z, YANG X, LIU J, *et al.* Handily etching nickel foams into catalyst-substrate fusion self-stabilized electrodes toward industrial-level water electrolysis. *Carbon Energy*, 2023, **5**(10): e327.
- [16] OH J H, HAN G H, KIM J, *et al.* Self-supported electrodes to enhance mass transfer for high-performance anion exchange membrane water electrolyzer. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **460**: 141727.
- [17] SARAC B, ZADOROZHNYI V, IVANOV Y P, *et al.* Surface-governed electrochemical hydrogenation in FeNi-based metallic glass. *Journal of Power Sources*, 2020, **475**: 228700.
- [18] YU Z L, TANG C, RAO J H, *et al.* Preparation and economic analysis of high-current-density electrocatalysts for alkaline water electrolysis. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(12): 1405.
- [19] WU J, YUAN Y, WANG L, *et al.* Self-reconstruction-induced highly active amorphous interface in a-NiOOH/CoOOH for enhanced oxygen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **517**: 164529.
- [20] DING T, CEN N, FAN R, *et al.* Fe₂NiSe₄ nanowires array for highly efficient electrochemical H₂S splitting and simultaneous energy-saving H₂ Production. *Processes*, 2024, **12**(10): 2111.
- [21] WANG J, HU J, NIU S, *et al.* Crystalline-amorphous Ni₂P₄O₁₂/Ni-MoO₃ nanoarrays for alkaline water electrolysis: enhanced catalytic activity via *in situ* surface reconstruction. *Small*, 2022, **18**(10): 2105972.
- [22] XU H, YUAN J J, HE G Y, *et al.* Current and future trends for spinel-type electrocatalysts in electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, **475**: 214869.
- [23] XIONG H, TANG S, XU M, *et al.* Self-supporting FeCoMoP nanosheets for efficient overall water splitting. *New Journal of Chemistry*, 2024, **48**(6): 2679.
- [24] WANG K, SI Y, LV Z, *et al.* Efficient and stable Ni-Co-Fe-P nanosheet arrays on Ni foam for alkaline and neutral hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45**(4): 2504.
- [25] XIE T, LV Z, WANG K, *et al.* FeMnO₃ nanoparticles promoted electrocatalysts Ni-Fe-P-FeMnO₃/NF with superior hydrogen evolution performances. *Renewable Energy*, 2020, **161**: 956.
- [26] LANDON J, DEMETER E, INOGLU N, *et al.* Spectroscopic characterization of mixed Fe-Ni oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolytes. *ACS Catalysis*, 2012, **2**(8): 1793.
- [27] HOSSAIN A, LI Z, SOLDATOV A V, *et al.* Exploring novel engineering strategy to tune hydrogen evolution by lattice impacted carbon-supported rock salt-type NiCo₂(O, F)₃ nanorods. *Energy & Environmental Materials*, 2025, **8**(4): e70020.
- [28] CHU X, MENG F, DENG T, *et al.* Mechanistic insight into bimetallic CoNi-MOF arrays with enhanced performance for supercapacitors. *Nanoscale*, 2020, **12**(9): 5669-5677.
- [29] XU X, GUO K, SUN J, *et al.* Interface engineering of Mo-doped Ni₂P/Fe₃P-V multiheterostructure for efficient dual-pH hydrogen evolution and overall water splitting. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(33): 2400397.
- [30] SHI B C, JIN M, ZOU Y, *et al.* Cathodic electrodeposition activation of NiFe-based metal-organic frameworks for enhanced oxygen evolution reaction. *Rare Metals*, 2025, **44**: 10144.
- [31] GUO J, WEI Z, WANG K, *et al.* Synergistic coupling of CoFe-layered double hydroxide nanosheet arrays with reduced graphene oxide modified Ni foam for highly efficient oxygen evolution reaction and hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(54): 27529.
- [32] RAJA D S, LIN H W, LU S Y. Synergistically well-mixed MOFs grown on nickel foam as highly efficient durable bifunctional electrocatalysts for overall water splitting at high current densities. *Nano Energy*, 2019, **57**: 1.
- [33] ZHANG T, HAN J, TANG T, *et al.* Binder-free bifunctional SnFe sulfide/oxyhydroxide heterostructure electrocatalysts for overall water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, **48**(12): 4594.
- [34] SHAO W, LI G, ZHENG A, *et al.* High-current decoupled hydrogen and oxygen evolution via nickel-cobalt based redox mediators and bifunctional catalyst of 3D printing substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **679**: 809.
- [35] XU H, ZHANG W, ZHANG J, *et al.* An Fe-doped Co₁₁(HPO₃)₈(OH)₆ nanosheets array for high-performance water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 2020, **334**: 135616.
- [36] LIU S, WANG Y, GAO J, *et al.* Anionic phosphorous and sulfur regulate self-supported Ni-Fe-based electrocatalyst for water-splitting under large current density. *Fuel*, 2024, **367**: 131445.
- [37] WANG Z, JIAO S, WANG B, *et al.* In-situ growth of Fe-Co Prussian-blue-analog nanocages on Ni(OH)₂/NF and the derivative electrocatalysts with hierarchical cage-on-sheet architectures for efficient water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, **46**(12): 8345.
- [38] WANG G, TANG W, CHEN Y, *et al.* The Ni heteroatom-induced electronic structure tailoring of ultrastable Fe₃N@NCPs nanosheets electrocatalyst for boosting alkaline seawater electrolysis. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(39): 2404470.
- [39] ZOU Z, WANG X, HUANG J, *et al.* An Fe-doped nickel selenide nanorod/nanosheet hierarchical array for efficient overall water splitting. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(5): 2233.
- [40] JIANG J, DOU H, CAO M, *et al.* Amorphous nickel oxide electrodes with high-current-density electrocatalytic performance for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **51**: 887.
- [41] CHEN J, ZHANG L, LI J, *et al.* High-efficiency overall alkaline seawater splitting: using a nickel-iron sulfide nanosheet array as a bifunctional electrocatalyst. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(3): 1116.
- [42] QAYUM A, HARRATH K, LI R, *et al.* Dynamically reconstructed Fe-CoOOH semi-crystalline electrocatalyst for efficient oxygen evolution reaction. *Small*, 2025, **21**(3): 2408854.
- [43] IQBAL Z, MIRAN W, UL-HAMID A, *et al.* Tailored flower-like Ni-Fe-MOF-derived oxide composites: highly active and durable electrocatalysts for overall water splitting. *Fuel*, 2024, **372**: 132112.
- [44] XU N, PENG W, LV L, *et al.* Oxygen-plasma-induced hetero-interface NiFe₂O₄/NiMoO₄ catalyst for enhanced electrochemical oxygen evolution. *Materials*, 2022, **15**(10): 3688.
- [45] WANG X, WANG L, LIU Y, *et al.* Boosting the oxygen evolution reaction via the reconstruction of an M(OH)_x/Fe₃O₄ catalyst. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, **11**(19): 6333.
- [46] WANG Z, WANG K, PAN Y, *et al.* Sulfate salt assistant fabrication of Fe-doped Ni₂P modified with SO₄²⁻/carbon as highly efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **678**: 886.

- [47] LIU Y, JI L, XU D, *et al.* Construction of crystalline/amorphous $\text{Ni}_2\text{P}/\text{FePO}_4$ /graphene heterostructure by microwave irradiation for efficient oxygen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **683**: 474.
- [48] CHO M K, PARK H Y, CHOE S, *et al.* Factors in electrode fabrication for performance enhancement of anion exchange membrane water electrolysis. *Journal of Power Sources*, 2017, **347**: 283.
- [49] KANG Z, ALIA S M, YOUNG J L, *et al.* Effects of various parameters of different porous transport layers in proton exchange membrane water electrolysis. *Electrochimica Acta*, 2020, **354**: 136641.
- [50] PARK Y S, PARK Y, JANG M J, *et al.* Effect of intrinsic and extrinsic activity of electrocatalysts on anion exchange membrane water electrolyzer. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **472**: 145150.
- [51] YU X, YU Z Y, ZHANG X L, *et al.* “Superaerophobic” nickel phosphide nanoarray catalyst for efficient hydrogen evolution at ultra-high current densities. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141(18)**: 7537.

补充材料

铁掺杂多孔非晶镍磷酸盐材料制备及阴离子交换膜电解水制氢

高 卯¹, 唐 春^{1,2}, 陈 明^{3,4}, 钟勇斌^{3,4}, 王 鑫^{3,4}, 丁 毅⁵, 文俊元¹, 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. 东方电气集团东方锅炉股份有限公司, 成都 611731; 4. 东方电气(氢能)科技有限公司, 成都 610000; 5. 西南化工研究设计院有限公司, 多孔材料与分离转化全国重点实验室, 国家碳一化学工程技术研究中心, 成都 610225)

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, 成都市科隆化学品有限公司), 次亚磷酸钠(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司), 六水合硫酸镍(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司), 九水合硝酸铁(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司), 无水乙酸钠(分析纯, 成都市科隆化学品有限公司), 实验用水为 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的去离子水。

S2 测试方法及计算公式

电化学工作站采用科思特 CS310M, 测试通过三电极体系在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中进行。工作电极为制备的 Fe-NiOP/NF 电极, 参比电极为 Hg/HgO 电极, 对电极为石墨棒。通过扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)测试, 评估催化材料析氢(HER)和析氧(OER)活性。所有电位均相对于可逆氢电极电位($E_{\text{vs.RHE}}$, V)进行标定, 计算公式(S1)如下:

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

其中, $E_{\text{vs.Hg/HgO}}$ 为实测相对于 Hg/HgO 电极测试所得电位; $E_{\text{Hg/HgO}}$ 为 Hg/HgO 电极与 RHE 之间的差值 (0.098 V); 电解液 pH 为 14。过电位 η 由测得的电位 $E_{\text{vs.RHE}}$ 减去相应的理论平衡电位(0 V , HER 或 1.23 V , OER)得到。为消除溶液电阻的影响, 所有 LSV 数据均经 85% iR 补偿校正, 按公式(S2)处理:

$$E = E_{\text{vs.RHE}} - 85\% I \cdot R_s \quad (\text{S2})$$

其中, E 为校正后的电位, $E_{\text{vs.RHE}}$ 为可逆氢电极电位, I 为测试所得电流密度($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), R_s 为溶液电阻(Ω)。

塔菲尔(Tafel)斜率通过 Tafel 方程拟合得到:

$$\eta = a + b \lg |j| \quad (\text{S3})$$

其中, a 为与电极材料及反应动力学相关的常数, j 为电流密度($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), b 为 Tafel 斜率($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$), η 为过电位(V)。

电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)测试在 -0.2 V (vs. RHE)恒定电位下进行, 频率范围 $100 \text{ kHz} \sim 0.01 \text{ Hz}$, 交流振幅 10 mV 。此外, 采用计时电流法($I-t$)在 -0.85 V (vs. RHE, 未进行 iR 补偿)条件下评估电极材料的稳定性。

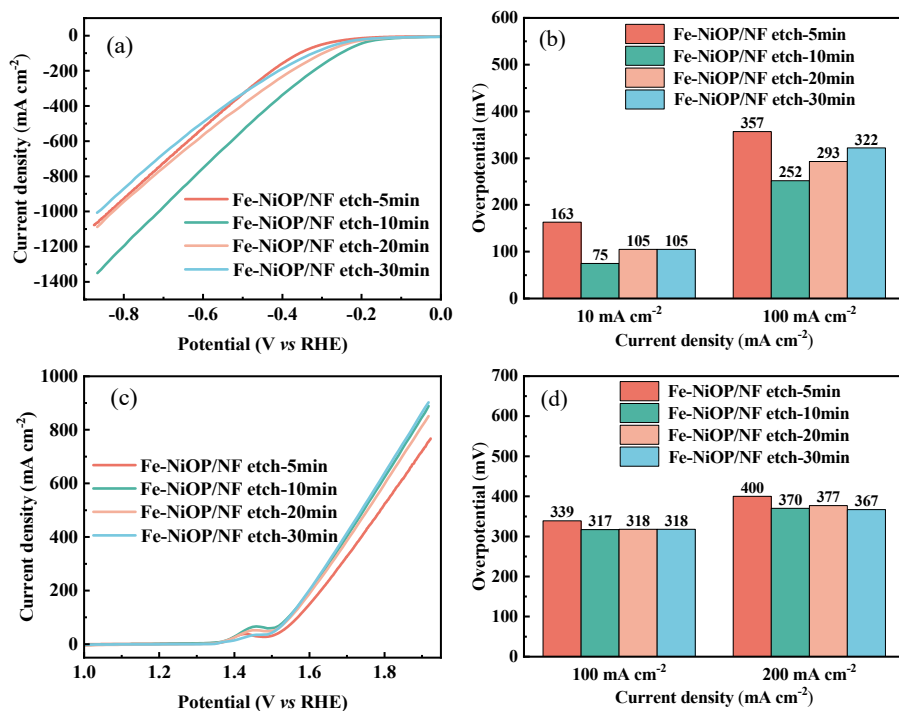


图 S1 Fe-NiOP 电极电化学测试及不同刻蚀时间的对比

Fig. S1 Electrochemical testing of Fe-NiOP electrode and comparison of different etching durations:

(a) Hydrogen evolution polarization curves; (c) Oxygen evolution polarization curves; Overpotential required to reach the benchmark current density for (b) hydrogen and (d) oxygen evolution

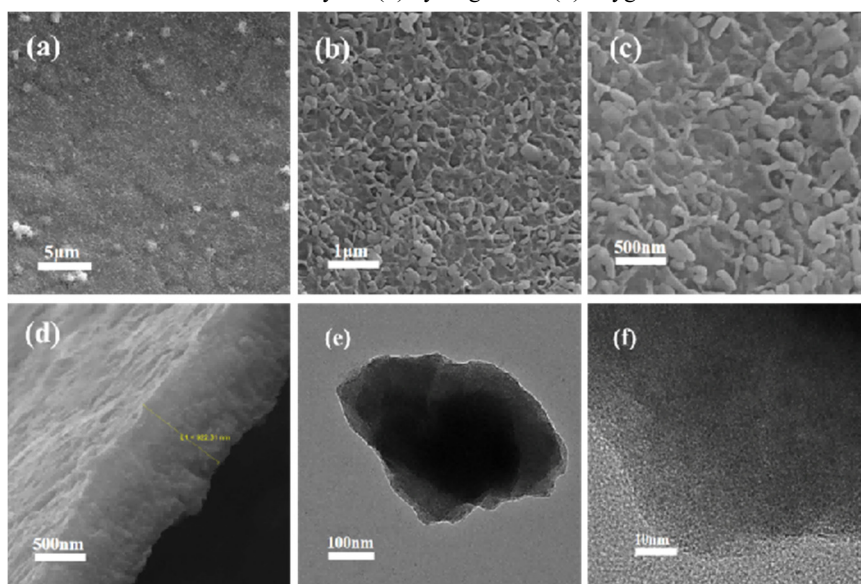


图 S2 NiOP/NF 的微观形貌

Fig. S2 Microstructure of NiOP/NF

(a-d) SEM images; (e, f) TEM images

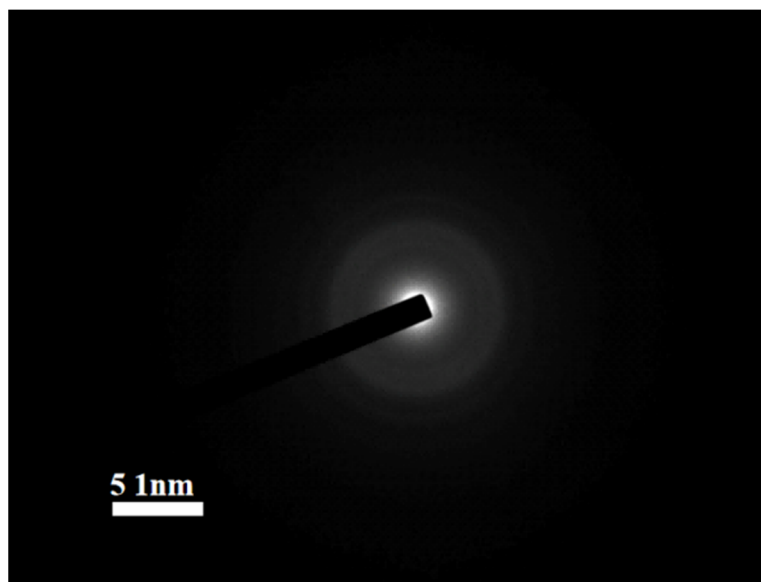


图 S3 Fe-NiOP/NF 的选区电子衍射图谱

Fig. S3 SAED pattern of Fe-NiOP/NF

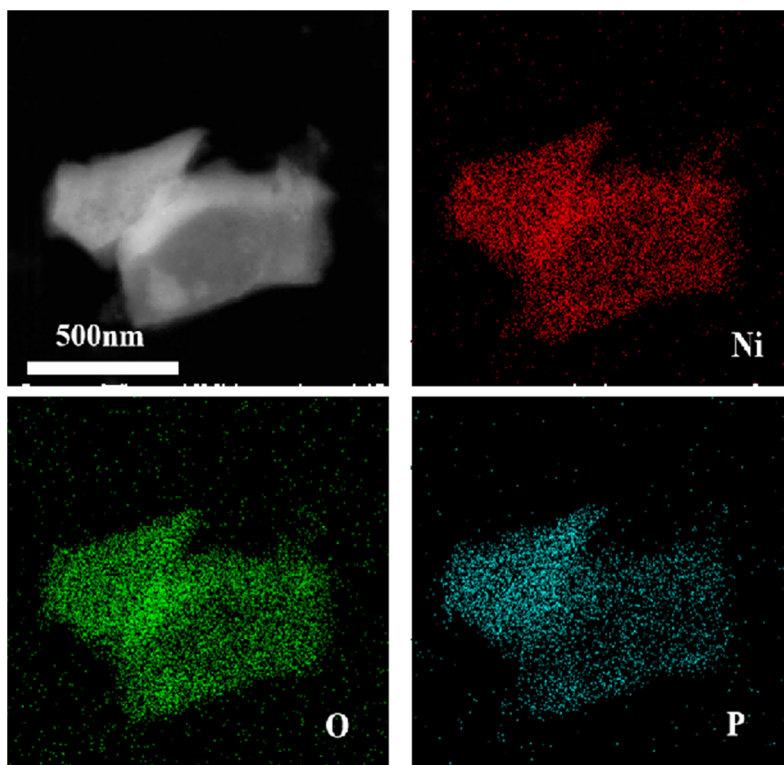


图 S4 Fe-NiOP/NF 的元素分布图

Fig. S4 EDS elemental distribution mappings of Fe-NiOP/NF

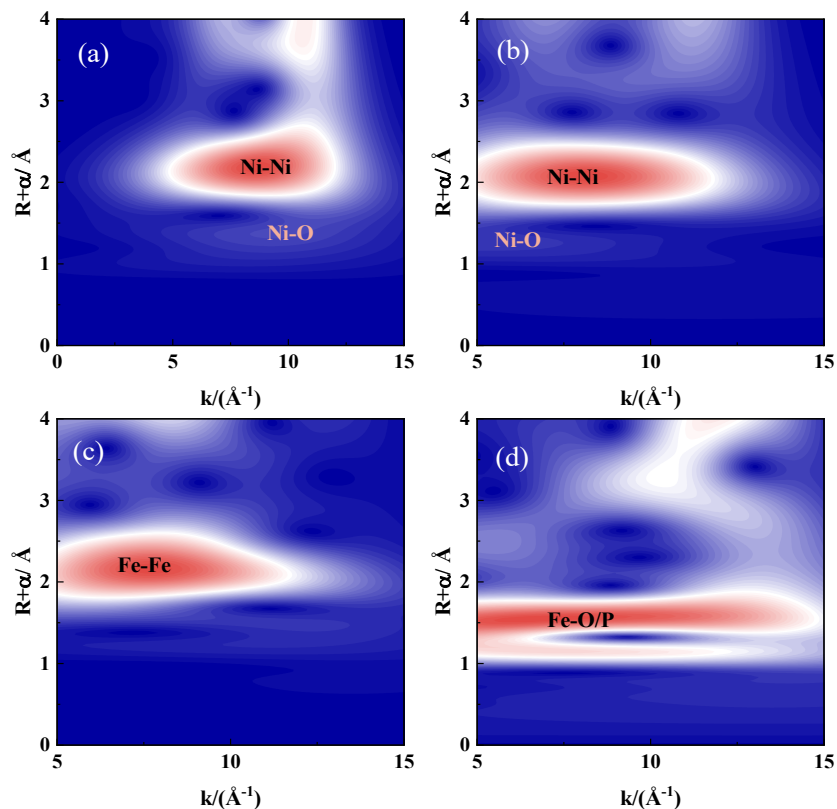


图 S5 $\text{Ni } k^{-2}$ 与 $\text{Fe } k^{-2}$ 加权 EXAFS 信号的小波变换图谱

Fig. S5 Wavelet transform spectra of weighted EXAFS signals for $\text{Ni } k^{-2}$ and $\text{Fe } k^{-2}$

Wavelet transform maps of $\text{Ni } k^{-2}$ weighted EXAFS signal for (a) NiOP/NF and (b) Fe-NiOP/NF; Wavelet transform maps of $\text{Fe } k^{-2}$ weighted EXAFS signal for (c) Fe-Foil and (d) Fe-NiOP/NF

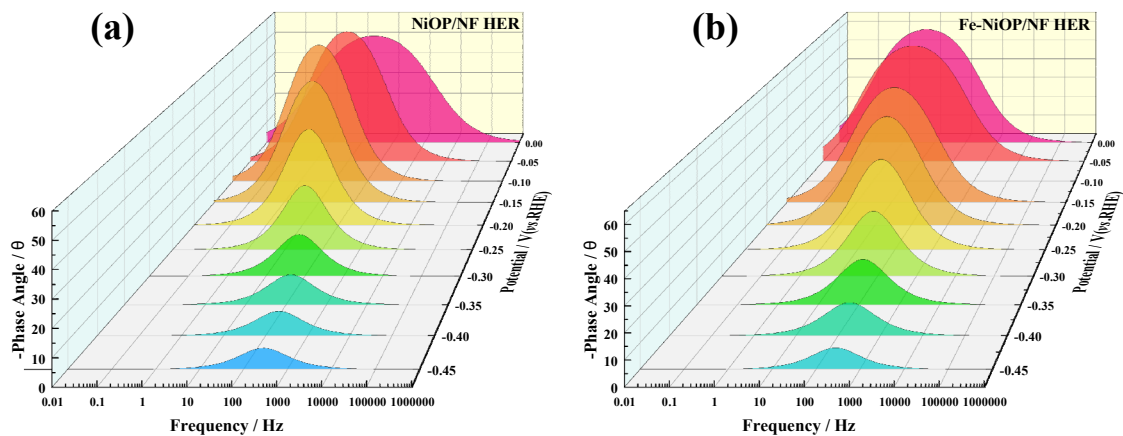


图 S6 析氢电位测试下(a) NiOP/NF 和(b) Fe-NiOP/NF 的 Bode 谱图

Fig. S6 Bode spectra of NiOP/NF and (b) Fe-NiOP/NF under hydrogen evolution potential.

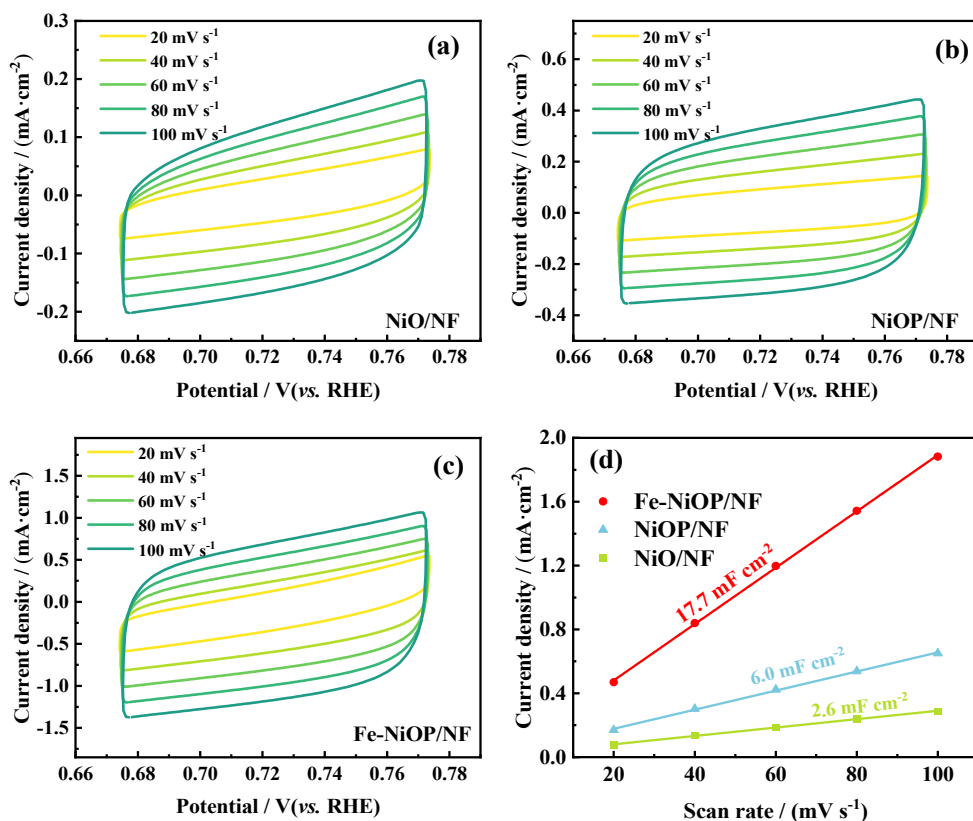


图 S7 NiO/NF、NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 的(a~c)循环伏安曲线和(d)双电层电容

Fig. S7 (a-c) CV curves and (d) double-layer capacitances of NiO/NF, NiOP/NF and Fe-NiOP/NF

(a) NiO/NF; (b) NiOP/NF; (c) FeNiOP/NF

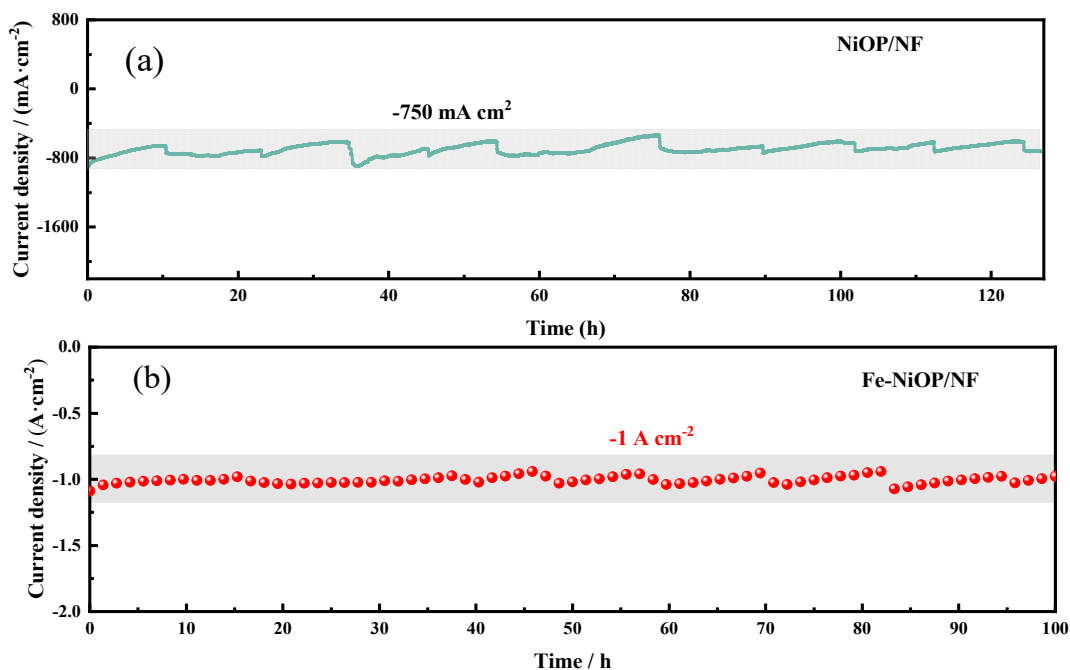


图 S8 (a) NiOP/NF 和(b) Fe-NiOP/NF 的稳定性对比

Fig. S8 Comparison of the stability of NiOP/NF and Fe-NiOP/NF

$I - t$ curves at -0.87 V(vs. RHE) without iR correction

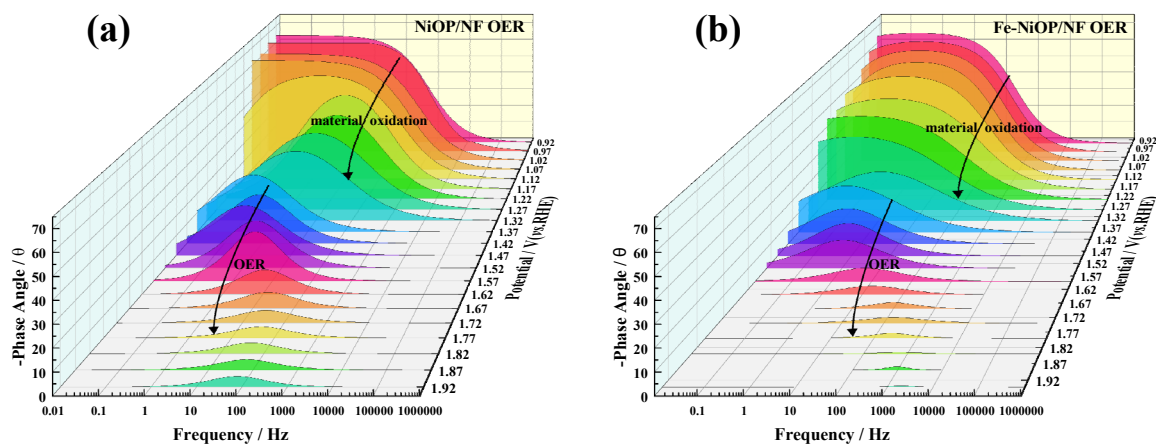


图 S9 析氧电位测试下(a) NiOP/NF 和(b) Fe-NiOP/NF 的 Bode 谱图

Fig. S9 Bode spectra of NiOP/NF and (b) Fe-NiOP/NF under oxygen evolution potential

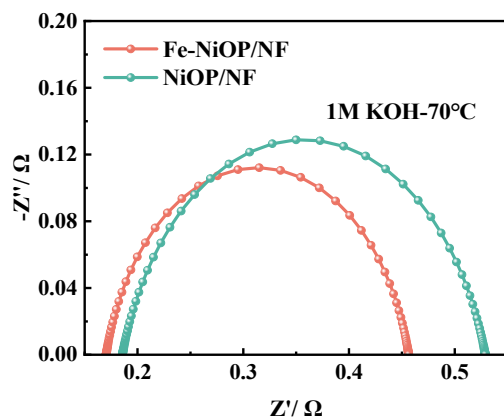


图 S10 NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF 的 Nyquist 谱图

Fig. S10 Nyquist plots of NiOP/NF and Fe-NiOP/N

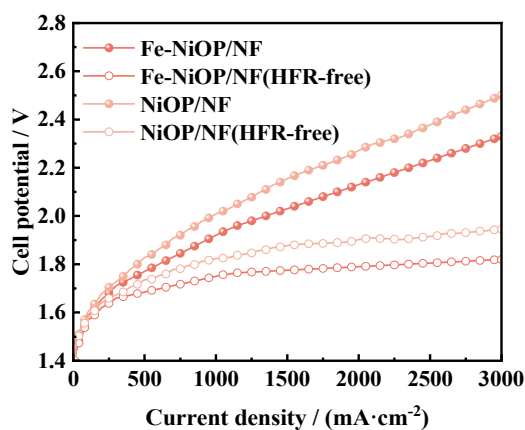


图 S11 NiOP/NF 和 Fe-NiOP/NF AEMWE 的极化曲线和 HFR-free 电压曲线

Fig. S11 Polarization curves and HFR-free voltage curves of AEMWE catalyzed by Fe-NiOP/NF and NiOP/NF

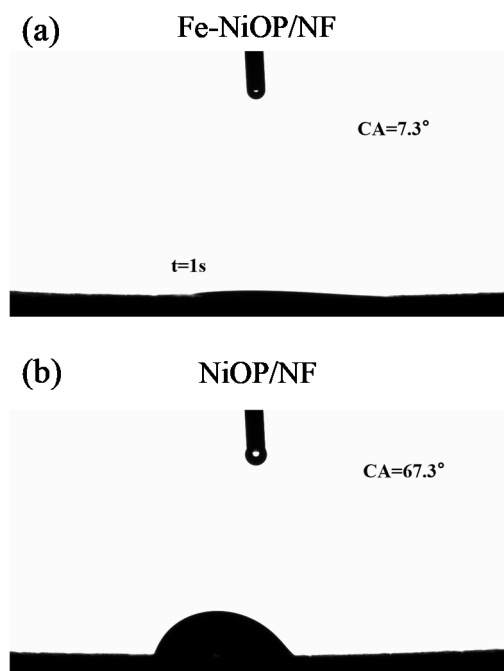


图 S12 (a) NiOP/NF 和(b) Fe-NiOP/NF 的接触角测试

Fig. S12 Wettability tests of (a) Fe-NiOP/NF and (b) NiOP/NF

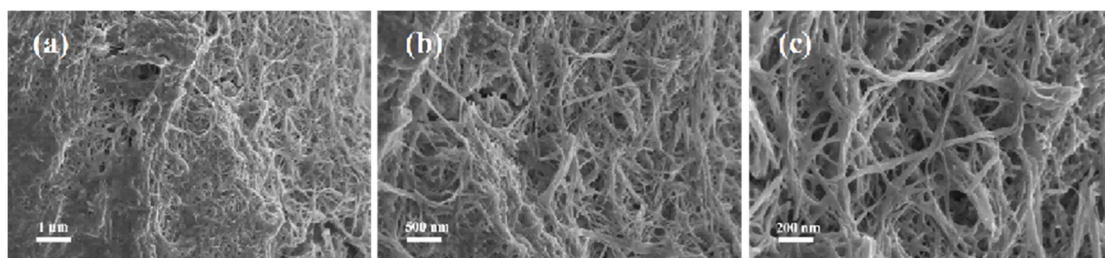


图 S13 Fe-NiOP/NF 工作 200 h 后的 SEM 照片

Fig. S13 SEM images of Fe-NiOP/NF after operation for 200 h

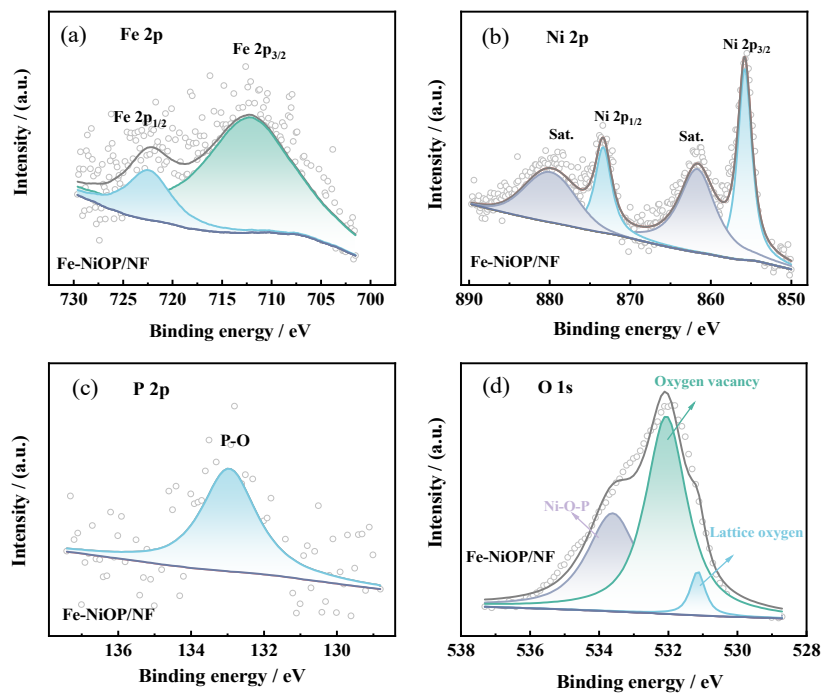


图 S14. Fe-NiOP/ NF 200 h 稳定性测试后的高分辨(a) Fe2p、(b) Ni2p、(c) P2p 和(d) O1s XPS 谱图

Fig. S14 High-resolution (a) Fe2p, (b) Ni2p, (c) P2p and (d) O1s XPS spectra of Fe-NiOP/NF after 200 h durability test

表 S1. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 电解液中 AEMWE 的性能比较Table S1 Performance comparison of AEMWE with $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH as electrolyte

Cathode	Anode	AEM	Temp/ $^{\circ}\text{C}$	Performance	Ref.
FeNiOP	FeNiOP	Alkymmer® W-75	70	1 A/cm^2 at $1.92 \text{ V}_{\text{cell}}$	This work
CoFe@HNCS20	NiFe-LDH	Sustainion® X37-50 Grade T	55	0.5 A/cm^2 at $1.808 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S1]
Pt/C	NiMn ₂ O ₄	FAA3-50	80	0.53 A/cm^2 at $2 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S2]
Ni@Ni(OH) ₂ /Ti	IrO ₂ /CP	Sustainion®37	50	1 A/cm^2 at $2 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S3]
Pt	NiFeOx	Sustainion™X37-50	50	0.65 A/cm^2 at $2 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S4]
NiFeCo	NiFe	Sustainion™X37-50	60	1 A/cm^2 at $1.9 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S5]
NiFeCo	NiFe ₂ O ₄	Sustanion	60	2 A/cm^2 at $2.13 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S6]
NiFeCo	NiFe ₂ O ₄	Sustainion®37	60	1 A/cm^2 at $1.9 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S7]
Ni-MoO ₂	Ni _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.2}	Fumasep-3-PE-30	50	1.15 A/cm^2 at $2 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S8]
NiMo/TP-4	NiFe/TP-4	Sustainion®X37-50	50	10 A/cm^2 at $2.7 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S9]
MnP/Gr	NiFeOOH	Sustainion® X37-50 Grade T	50	0.8 A/cm^2 at $2 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S10]
MD-Co/NiS ₂	IrO ₂	Sustainion X37-50	70	1 A/cm^2 at $1.97 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S11]
HNA-CA-H	HNA-CA-O	Sustainion®X37-50Grade RT	25	1 A/cm^2 at $1.89 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S12]
PdH@Ru	RuO ₂	Sustainion® X37-50 Grade T	60	1 A/cm^2 at $1.8 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S13]
NiMo-AS1	NiFe/Ni	Branion	80	3 A/cm^2 at $2.03 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S14]
Pt/C	V-NiFe ₂ O ₄ /NF	Sustainion® X37-50 Grade T	50	1 A/cm^2 at $1.71 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S15]
NiFe LDH	r-Ru-Ni/NiO	Fumasep FAA-3-50	25	1 A/cm^2 at $2.03 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S16]
Ni ₃ N@W ₅ N ₄	NFP	FAA-3-50	60	1 A/cm^2 at $2.12 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S17]
Pt@Co NPC-800	NiCo ₂ O ₄	LDPE-VBC-TMA	60	1.32 A/cm^2 at $2.34 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S18]
Pt/C	B-MOF-Zn-Co	Fumatech FAA-3-PK-130	60	0.55 A/cm^2 at $2 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S19]
Pt/C	NiS _x /Ni(OH) ₂ /NiOOH	AF1-HNN8-50	60	1.8 A/cm^2 at $2 \text{ V}_{\text{cell}}$	[S20]

Pt/C	MOF@POM	Sustainion X37-50 Grade T	80	3 A/cm ² at 1.78 V _{cell}	[S21]
------	---------	------------------------------	----	---	-------

AEM: Anion exchange membrane

参考文献:

- [S1] LEE U Y, JEONG D I, HA J S, *et al.* Fine-tunable N-doping in carbon-coated CoFe nano-cubes for efficient hydrogen evolution in AEM water electrolysis. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, **8(1)**: 140.
- [S2] CARBONE A, ZIGNANI S C, GATTO I, *et al.* Assessment of the FAA3-50 polymer electrolyte in combination with a NiMn₂O₄ anode catalyst for anion exchange membrane water electrolysis. *International Journal of hydrogen energy*, 2020, **45(16)**: 9285.
- [S3] GUO W, KIM J, KIM H, *et al.* Electrochemically activated Ni@Ni(OH)₂ heterostructure as efficient hydrogen evolution reaction electrocatalyst for anion exchange membrane water electrolysis. *Materials Today Chemistry*, 2022, **24**: 100994.
- [S4] ZIGNANI S C, FARO M L, TROCINO S, *et al.* Investigation of NiFe-based catalysts for oxygen evolution in anion-exchange membrane electrolysis. *Energies*, 2020, **13(7)**: 1720.
- [S5] LIU Z, SAJJAD S D, GAO Y, *et al.* An alkaline water electrolyzer with sustainionTM membranes: 1 A·cm⁻² at 1.9 V with base metal catalysts. *ECS Transactions*, 2017, **77(9)**: 71.
- [S6] PUSHKAREVA I V, PUSHKAREV A S, GRIGORIEV S A, *et al.* Comparative study of anion exchange membranes for low-cost water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, **45(49)**: 26070.
- [S7] LIU Z, SAJJAD S D, GAO Y, *et al.* The effect of membrane on an alkaline water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, **42(50)**: 29661.
- [S8] FAID A Y, BARNETT A O, SALAND F, *et al.* Tuning Ni–MoO₂ catalyst-ionomer and electrolyte interaction for water electrolyzers with anion exchange membranes. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, **4(4)**: 3327.
- [S9] OH J H, HAN G H, KIM J, *et al.* Self-supported electrodes to enhance mass transfer for high-performance anion exchange membrane water electrolyzer. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **460**: 141727.
- [S10] KIM K H, PARK Y S, LEE J M, *et al.* Evaluating the phase-dependent electrocatalytic activity of manganese phosphides for the hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, **13(14)**: 10111.
- [S11] CHOI H, JO S, LIM H Y, *et al.* Charge state modulation in metal-organic framework-based porous cobalt-incorporated nickel sulfide for efficient hydrogen evolution in anion exchange membrane water electrolyzer. *Surfaces and Interfaces*, 2024, **46**: 103987.
- [S12] JIANG T, JIANG X, KYRIAKOU V, *et al.* Deep reconstruction of Ni–Al-based pre-catalysts for a highly efficient and durable anion-exchange membrane (AEM) electrolyzer. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11(47)**: 26011.
- [S13] JIANG X, WANG Y, DING J, *et al.* Epitaxial growth of PdH@Ru hollow nanobamboos for efficient hydrogen evolution in anion exchange membrane electrolyzer. *Advanced Functional Materials*, 2025, **35(5)**: 2414593.
- [S14] SERBAN A, LIU M T, CHEN N, *et al.* An oxide-promoted, self-supported Ni₄Mo catalyst for high current density anion exchange membrane water electrolysis. *Energy & Environmental Science*, 2025, **18(3)**: 1533.
- [S15] KWON M, HA J S, LEE D H, *et al.* Boosting the performance of alkaline anion exchange membrane water electrolyzer with vanadium-doped NiFe₂O₄. *Small*, 2025, **21(7)**: 2410006.
- [S16] XU N, LV J Y, SUN H Y, *et al.* Ultrasmall Ru nanoparticles-decorated nickel/nickel oxide three phase heterojunctions to boost alkaline hydrogen evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, **664**: 704.
- [S17] HUANG H, XU L, ZUO S, *et al.* Pioneering built-in interfacial electric field for enhanced anion exchange membrane water electrolysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64(2)**: e202414647.
- [S18] SUBRAMANIAM M R, RAMAKRISHNAN S, SIDRA S, *et al.* Carbon core-shell Pt nanoparticle embedded porphyrin Co-MOF derived N-doped porous carbon for the alkaline AEM water electrolyzer application. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, **12(10)**: 5967.
- [S19] BARTOLI F, CAPOZZOLI L, PERUZZOLO T, *et al.* Probing the activity and stability of MoO₂ surface nanorod arrays for hydrogen evolution in an anion exchange membrane multi-cell water electrolysis stack. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11(11)**: 5789.
- [S20] XIA L, JIANG W, HARTMANN H, *et al.* Multistep sulfur leaching for the development of a highly efficient and stable NiS_x/Ni(OH)₂/NiOOH electrocatalyst for anion exchange membrane water electrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(17)**: 19397.
- [S21] YUE K, LU R, GAO M, *et al.* Polyoxometalated metal-organic framework superstructure for stable water oxidation. *Science*, 2025, **388(6745)**: 430.