

# Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 合金表面纳米多孔结构的形成 及电催化析氢性能的研究

罗宇林<sup>1</sup>, 钱海霞<sup>1</sup>, 曾燮榕<sup>1,2</sup>, 谢盛辉<sup>1</sup>, 孙德恩<sup>3</sup>

(1.深圳大学 材料学院, 广东 深圳 518060; 2.东莞劲胜精密组件股份有限公司,  
广东 东莞 523878; 3.重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030)

**摘 要:** **目的** 增加条带表面积, 提高电催化析氢活性。 **方法** 采用真空激冷装置制备 Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 前驱体条带, 通过控制铜辊转速得到  $\alpha$ -Fe 纳米晶/非晶双相结构。利用  $\alpha$ -Fe 纳米晶与非晶基体在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中腐蚀性能的差异, 通过脱合金法得到非晶纳米多孔结构。使用 XRD、DSC、SEM、EDS 等表征手段以及电化学测试方法, 研究铜辊转速、脱合金时间对物相、成分、形貌及电催化析氢性能的影响。 **结果** 1 kr/min 样品完全晶化, 2~3 kr/min 样品为  $\alpha$ -Fe 纳米晶/非晶双相合金, 且随着铜辊转速增大, 前驱体条带中  $\alpha$ -Fe 纳米晶含量减少。脱合金后成功制备了非晶纳米多孔结构, 铜辊转速越大, 孔径越小, 比表面积越小。4 kr/min 样品为非晶态, 脱合金后没有得到多孔结构。2 kr/min 多孔结构的析氢性能最好, 在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的过电位为 220 mV, 塔菲尔斜率为 105 mV/dec。 **结论** 采用甩带法可以制备具有  $\alpha$ -Fe 纳米晶/非晶双相结构的 Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 合金。通过  $\alpha$ -Fe 纳米晶的选择性腐蚀, 在条带表面得到纳米多孔结构, 条带比表面积显著改善, 从而提高了其析氢性能。

**关键词:** 纳米晶; 脱合金; 非晶纳米结构; 电催化析氢; 非晶条带

**中图分类号:** TG172; O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0219-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.023

## Formation of Nanoporous Structures on Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> Alloy and Hydrogen Evolution Properties

LUO Yu-lin<sup>1</sup>, QIAN Hai-xia<sup>1</sup>, ZENG Xie-rong<sup>1,2</sup>, XIE Sheng-hui<sup>1</sup>, SUN De-en<sup>3</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2.Janus Precision Components Co., Ltd, Dongguan 523878, China; 3.School of Materials

Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**ABSTRACT:** The work aims to increase the surface area and improve the hydrogen evolution properties of Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> ribbons. Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> ribbons were prepared by vacuum quenching device and  $\alpha$ -Fe from nanocrystal/amorphous biphasic structure was obtained by controlling the speed of the copper roller. With the corrosion difference of  $\alpha$ -Fe nanocrystal/amorphous biphasic

收稿日期: 2019-04-04; 修订日期: 2019-08-12

Received: 2019-04-04; Revised: 2019-08-12

**基金项目:** 深圳市科技计划基础研究项目 (JCYJ20160422143659258); 东莞市引进创新科研团队项目 (2014607109); 深圳大学深圳市特种功能材料重点实验室开放基金资助项目 (T201503); 国家自然科学基金 (51771037)

**Fund:** Supported by Science and Technology R&D Program of Shenzhen (JCYJ20160422143659258); Program of Introducing Innovative Research Team in Dongguan (2014607109); Research Fund of Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials (T201503); National Natural Science Foundation of China (51771037)

**作者简介:** 罗宇林 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事合金条带的制备及电催化性能的研究。

**Biography:** LUO Yu-lin (1992—), Male, Master, Research focus: preparation of alloy ribbons and investigation of electrocatalytic properties.

**通讯作者:** 钱海霞 (1976—), 女, 博士, 副教授, 主要从事功能金属及氧化物材料研究。邮箱: hxqian@szu.edu.cn

**Corresponding author:** QIAN Hai-xia (1976—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: functional metal and oxide materials. E-mail: hxqian@szu.edu.cn

structure in 0.5 mol/L sulfuric acid, the amorphous nanoporous was fabricated by dealloying method. The effects of copper roll speed and dealloying time on phase, composition, morphology and hydrogen evolution performance of the samples were investigated with X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and electrochemical method. The 1 kr/min sample was almost fully crystallized.  $\alpha$ -Fe nanocrystal /amorphous duplex alloy was successfully prepared at 2~3 kr/min. The content of  $\alpha$ -Fe nanocrystals in the ribbon decreased with the increase of the copper roller speed. After dealloying, the amorphous nanoporous structure was successfully prepared. The larger the rotation speed of the copper roller was, the smaller the pore diameter and the smaller the specific surface area were. The 4 kr/min sample was amorphous, and no porous structure was observed after alloying. The 2 kr/min sample with porous structures exhibited the best hydrogen evolution performance, which delivered a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup> at overpotential of 220 mV with Tafel slope of 105 mV/dec. In general, the Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> alloy with  $\alpha$ -Fe nanocrystal/amorphous dual-phase structure can be prepared through melt-spinning. By selective etching of  $\alpha$ -Fe nanocrystals, an amorphous porous structure can be obtained, and the specific surface area of the ribbon is significantly increased, thereby improving the hydrogen evolution performance.

**KEY WORDS:** nanocrystalline; dealloying; amorphous nanostructure; hydrogen evolution; amorphous ribbon

化石燃料的使用极大促进了社会发展,然而化石燃料的大量使用导致大量温室气体排放。加之化石燃料储量有限,寻求清洁能源不仅是社会发展的趋势,也是当今社会所面临的巨大考验<sup>[1]</sup>。氢能是公认的清洁能源,利用可再生能源所产生的电能电解水制备氢气受到了广泛关注<sup>[2-3]</sup>。工业通常以晶态粉末为催化剂,通过粘结剂制备催化电极<sup>[4]</sup>,但长期稳定性不足。非晶合金表面能高,活性中心密度大,具有强活化能力<sup>[5]</sup>,同时非晶合金优异的耐腐蚀性能有利于催化剂长期使用。自 Simth 等人<sup>[6]</sup>发表了非晶合金用作催化剂之后,开始进入非晶催化剂研究热潮。Kreysa G 等人<sup>[7]</sup>所制备的 Fe<sub>60</sub>Co<sub>20</sub>Si<sub>10</sub>B<sub>10</sub> 非晶合金条带在碱性电解液中表现出优异的析氢性能。Zhang Fabao 等人<sup>[8]</sup>所制备的 Fe<sub>40</sub>Co<sub>40</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub> 非晶条带在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的过电位仅为 118 mV。Tan Yongwen 等人<sup>[9]</sup>制备的 Ni<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>P<sub>20</sub> 非晶条带在酸性和碱性电解质中都表现出高于晶态条带的析氢活性和稳定性。Wang Weihua 等人<sup>[10]</sup>所制备的 Pd<sub>40</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>P<sub>20</sub> 非晶条带在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中 10 000 次 CV 过后,电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时的过电位仅为 76 mV,表现出高活性和稳定性。但是非晶条带比表面积小,限制了其电催化活性的进一步提高。脱合金法制备多孔结构常用来增加合金条带比表面积<sup>[11-13]</sup>。根据经典的脱合金理论,条带中的活性元素首先被选择性溶解,惰性元素迁移团聚并重新形核长大构成多孔结构<sup>[14-16]</sup>,但是多孔结构通常为晶态<sup>[17-20]</sup>。本文利用真空激冷装置,通过控制铜辊转速得到不同  $\alpha$ -Fe 含量的 Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 前驱体条带,并利用  $\alpha$ -Fe 纳米晶与非晶基体耐腐蚀性能的差异,选择性腐蚀  $\alpha$ -Fe 纳米晶。在增加非晶条带比表面积的同时,保留了非晶态结构,提升了非晶条带析氢性能。

## 1 试验

### 1.1 母合金锭的制备

所用金属原料为 Fe、Nb、Mo(原子数分数 99.9%)、FeB(B 质量分数 20.0%)。根据名义原子比称量纯金

属质量,每次熔炼原料总质量控制在 30 g 左右。利用真空电弧熔炼炉制备母合金锭,为了确保母合金锭成分均匀,反复熔炼 4 次以上。

### 1.2 前驱体条带的制备

首先将熔炼均匀的母合金锭剪碎,然后称取 3 g 左右母合金,利用真空激冷装置制备前驱体条带。制备条带过程中控制喷铸时熔融合金温度和喷铸压力,通过调整铜辊转速制备不同转速下的前驱体条带。本实验使用转速在 1~5 kr/min 之间,转速在 1 kr/min 以下时,Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 条带成形差,5 kr/min 则为仪器极限。

### 1.3 Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 纳米多孔结构的制备

所制备的前驱体条带长度为 3~4 cm,使用丙酮和酒精分别对条带进行清洗,并干燥备用。然后将预处理后的前驱体条带置于 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中脱合金,脱合金后立即用酒精清洗,并干燥。

### 1.4 Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 条带的表征

使用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)和法国 Setaram 差示扫描量热分析仪(DSC)对条带脱合金前后的物相和热力学进行分析,使用 SU-70 型扫描电镜(SEM)和 EDS 研究脱合金后条带表面形貌和成分变化。使用 VMP-300 型电化学工作站对条带电化学析氢性能进行研究。电化学测试使用传统三电极系统,Ag/AgCl 为参比电极,Pt 片为对电极,0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解液,实验温度为 25 ℃。

## 2 结果与讨论

图 1 为不同转速下制备得到的前驱体条带的 XRD 和 DSC 图。如图 1a 所示,原始条带都含有  $\alpha$ -Fe 结晶产物,1 kr/min 条带中还出现 Fe<sub>3</sub>B 相;2~3 kr/min 条带在  $2\theta$  为 45°附近出现非晶特征峰, $2\theta$  为 65.3°处的  $\alpha$ -Fe(200)晶面衍射峰强度随着转速的增加而明显减弱,证明  $\alpha$ -Fe 含量减少;4 kr/min 条带呈完全非晶态。结合图 1b,2~3 kr/min 样品为  $\alpha$ -Fe 纳米晶/非晶双相合金。

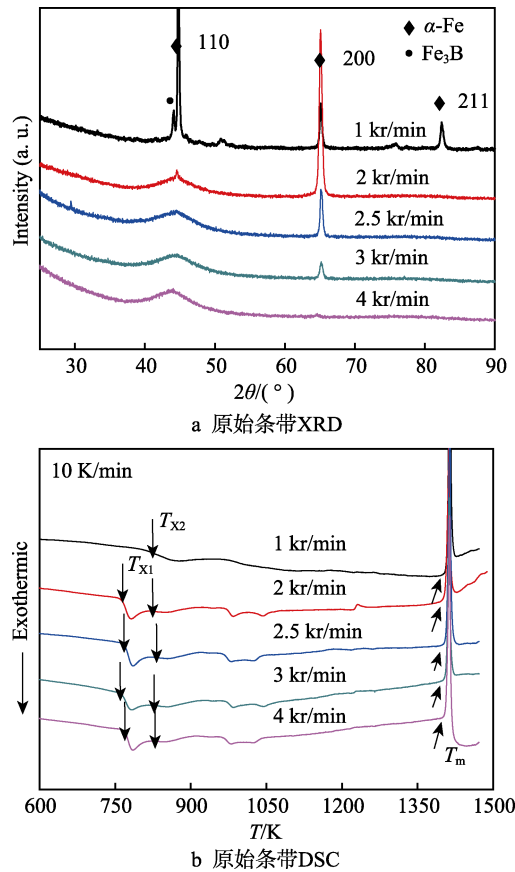


图1 原始条带的 XRD 和 DSC 表征

Fig.1 XRD patterns (a) and DSC curves (b) of as-spun ribbons

表 1 是不同转速下所制备条带的厚度。随着制备转速的增加,条带厚度减小。条带制备过程中,样品质量、试管孔径、喷铸压力等参数保持不变,故单位

时间内喷射到铜辊表面的金属液体体积相同,因此条带厚度随着铜辊转速的增加而减小。高温金属液体在凝固形成条带的过程中主要通过铜辊导热,条带越薄,则冷却速率越快,较快的冷却速率会抑制结晶,故铜辊转速越快,条带中结晶含量越少。

表 1 Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> 原始条带厚度  
Tab.1 Thickness of as-spun Fe<sub>82</sub>Nb<sub>6</sub>B<sub>12</sub> ribbons

Roll speed/(kr·min <sup>-1</sup> )	1	2	2.5	3	4
Thickness/μm	132	76	48	28	24

图 2a—e 分别为 1~4 kr/min 条带脱合金后的 SEM 图。1 kr/min 样品表面出现脉络状纹路,孔洞结构模糊,条带表面有较多颗粒生成。如图 2b—d 所示,2、2.5、3 kr/min 样品表面出现连续孔洞,转速越高,孔径越小。2 kr/min 样品表面孔结构明显,韧带粗糙且尺寸变化较大。表层孔径分布范围较大,尺寸可以达到 200 nm。从表层往条带内部可以看见明显的二级孔洞,孔径在 50 nm 左右。与 3 kr/min 条带相比,2.5 kr/min 条带孔径更大,韧带尺寸更小、更均匀。如图 2e 所示,4 kr/min 表面没有孔洞出现。如图 1a 所示,2~3 kr/min 条带为 α-Fe/非晶双相合金,由于两相的耐腐蚀性能差异很大,在脱合金过程中会选择性溶解掉耐腐蚀性差的 α-Fe 相,因此表面得到纳米孔。随着转速的增加,冷却速率会加快,熔体在凝固过程中的形核结晶受到抑制。当转速增加到 4 kr/min 时,得到完全的非晶态合金。非晶合金的耐腐蚀性能良好,所以脱合金后表面无孔。图 2f 为 2.5 kr/min 条带断面 SEM 图,可以发现多孔结构只出现在条带表层,多层厚度约为 150 nm。

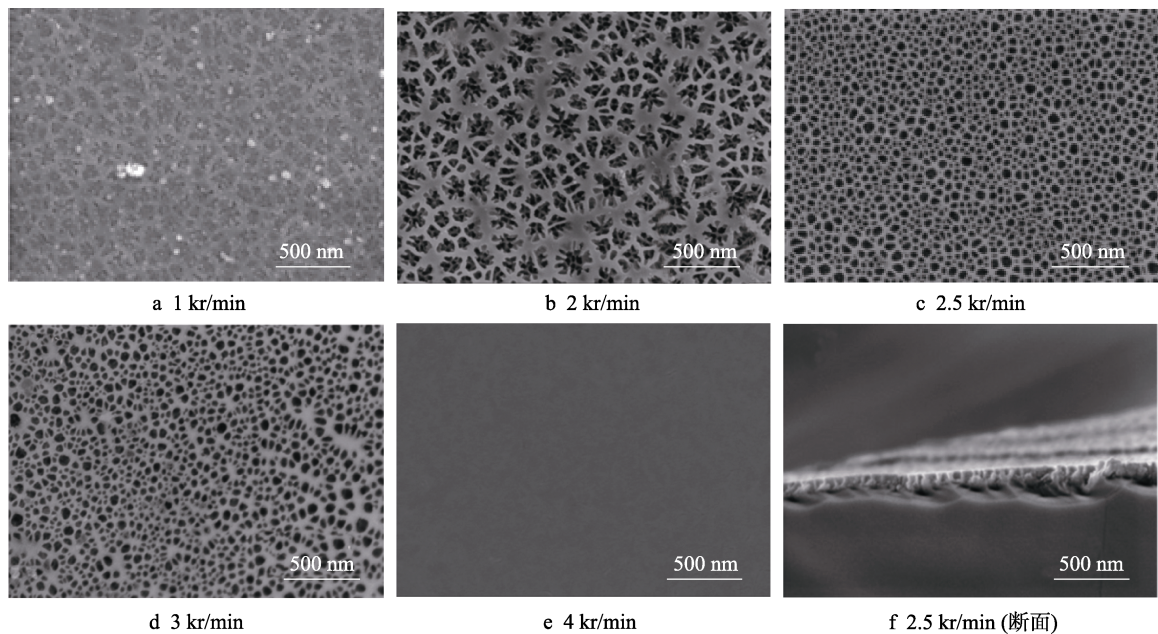


图2 1~4 kr/min 条带脱合金后的 SEM 形貌及 2.5 kr/min 条带断面 SEM 图

Fig.2 SEM images of ribbons after dealloying at various rotational speeds of 1~4 kr/min (a-e) and the cross-sectional view of 2.5 kr/min sample(f)

图3为不同转速条带脱合金后的XRD图。结合原始条带XRD图可以发现,1 kr/min样品脱合金后,条带中仍含有 $\alpha$ -Fe和 $\text{Fe}_3\text{B}$ 相,但是 $\alpha$ -Fe衍射峰强度明显减弱,2~4 kr/min条带呈现明显非晶特征,证明脱合金过程为 $\alpha$ -Fe纳米晶的选择性腐蚀,表面形成非晶多孔结构。

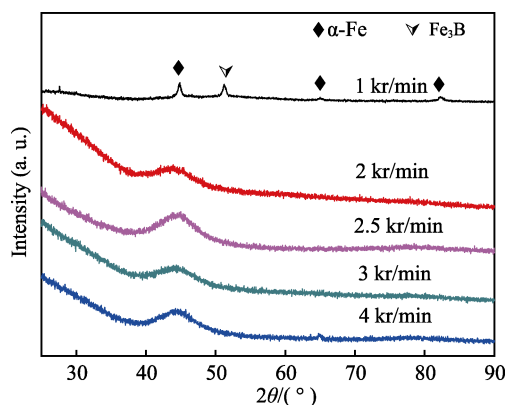
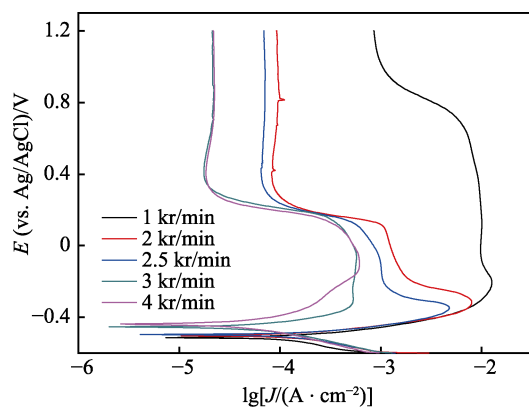
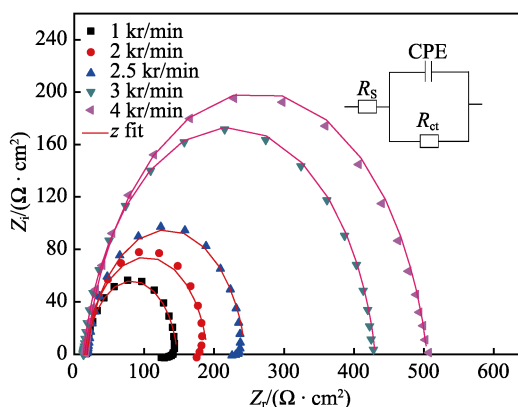


图3 不同转速条带脱合金后的XRD图

Fig.3 XRD patterns of ribbons after dealloying at different speed



a 极化曲线



b 交流阻抗谱图

图4 不同转速条带极化曲线及交流阻抗谱图

Fig.4 Polarization curves (a) and electrochemical impedance curves (b) of as-spun ribbons at different speed

表2 不同转速 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ 样品极化曲线拟合参数

Tab.2 Polarization curves fitting parameters of  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  at different speed

Roll speed/(kr·min <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{pp}}/\text{mV}$	$J_{\text{pp}}/(\times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$J_{\text{p}}/(\times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	-513	2.63	710	63.1	7.90
2	-502	1.25	120	12.6	1.05
2.5	-496	1.29	137	6.61	0.708
3	-455	0.619	158	3.16	0.199
4	-439	0.417	145	3.02	0.194

表3 不同转速 $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$ 样品交流阻抗曲线拟合参数

Tab.3 AC impedance spectroscopy curves fitting parameters of  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  at different speed

Roll speed/(kr·min <sup>-1</sup> )	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{\text{ct}}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q/(\times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$n$
1	10.55	129.9	1.18	0.906
2	15.21	175.6	0.953	0.892
2.5	18.54	226.4	0.719	0.889
3	13.06	417.4	0.770	0.882
4	16.62	487.8	0.769	0.874



带腐蚀时电荷转移电阻 ( $R_{\text{ct}}$ ) 越小。结合图 4 可以发现, 1 kr/min 样品在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中耐腐蚀性能较差。在脱合金过程中也发现 1 kr/min 样品与硫酸反应剧烈, 且脱合金后样品机械性能差, 因此不利于用作催化性能研究和应用。

为了进一步研究纳米多孔结构的形成, 实验对 3 kr/min 条带在开路电位下电流随时间的变化曲线进行分析。实验使用传统三电极系统, Pt 片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为电解液。 $J$ - $t$  曲线如图 5 所示, 发现电流在 0~700 s 急剧减小, 随后趋近于稳定。

实验取不同脱合金时间样品进行表面形貌研究, SEM 图如图 6 所示。如图 6a 所示, 腐蚀 100 s 后, 条带表面出现白色韧带和黑色凹坑, 直径分布在 50~150 nm 之间, 局部区域出现坑底部破裂痕迹。这说明短短 100 s 内, 表层  $\alpha$ -Fe 被选择性溶解, 并出现向内部腐蚀的趋势。如图 6b 所示, 腐蚀 300 s 后, 条带表面暗色的腐蚀坑演变成明显的孔, 孔壁圆润, 孔径同 100 s 时相当。透过表面孔向内部, 可以观察到孔径为 30~50 nm 的腐蚀孔洞。如图 6c 所示, 当脱合

金时间增加到 700 s, 表面孔径分布仍然维持在 50~150 nm, 镂空结构更加明显。如图 6d 所示, 腐蚀时间增加到 1800 s, 孔径仍然没有明显变化, 内部镂空结构仍然清晰可见, 但是少数韧带变细变薄的趋势。结合图 5 可知, 在 0~700 s, 电流急剧变化主要是  $\alpha$ -Fe 选择性腐蚀所致。

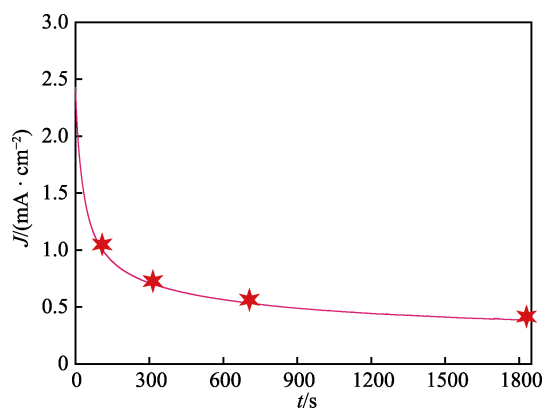


图 5 3 kr/min 条带在开路电位下的  $J$ - $t$  曲线  
Fig.5  $J$ - $t$  curve of 3 kr/min ribbon at open circuit potential

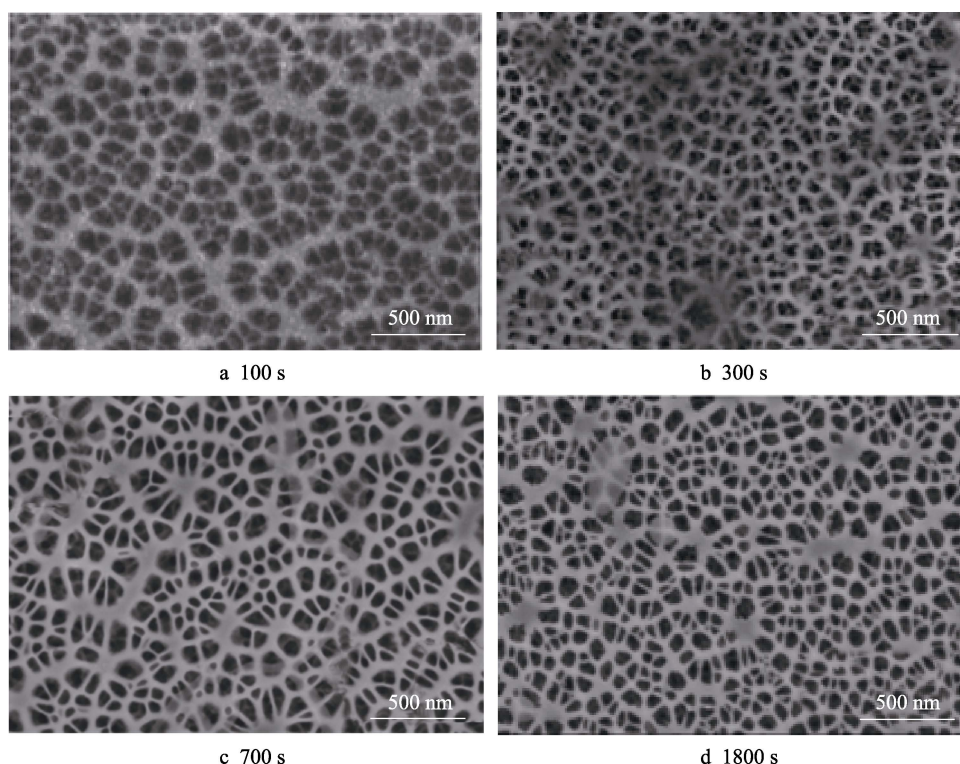


图 6 3 kr/min 条带腐蚀不同时间后的 SEM 图  
Fig.6 SEM image of 3 kr/min ribbon after etching for 100 s (a), 300 s (b), 700 s (c) and 1800 s (d)

实验采用恒电位法测试所制备非晶结构电化学表面积, 使用恒电位为相对于开路电位正 5 mV。1 kr/min 样品为晶态结构, 在此不作考虑。 $I$ - $t$  响应曲线如图 7 所示。由于双电层的作用, 电流在初期急剧减小。根据  $I$ - $t$  曲线得到电极真实面积如表 4 所示。其中  $C_d$  为

双电层电容,  $S_{\text{true}}$  为所得到真实面积,  $r$  为真实面积与条带几何面积比值。可以看出随着铜辊转速的提高, 脱合金后, 非晶多孔结构比表面积减小。结合 XRD 结果分析得到: 铜辊转速越高, 原始条带中  $\alpha$ -Fe 含量越少, 脱合金后的比表面积就越小。

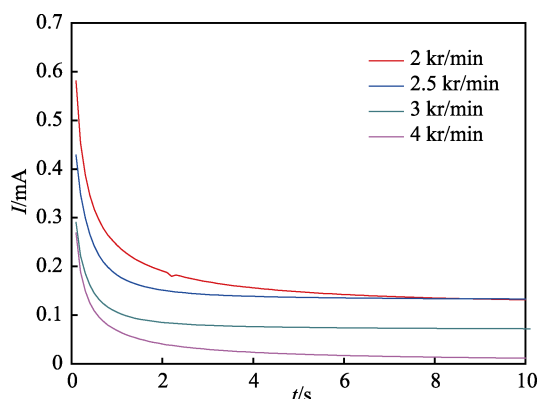
图7 不同转速样品  $I-t$  曲线Fig.7  $I-t$  curves of sample at different speed

表4 不同转速脱合金后电极表面参数  
Tab.4 Surface parameters of electrodes after de-alloying at different speed

Roll speed/(kr·min <sup>-1</sup> )	$C_d/\mu\text{F}$	$S_{\text{true}}/\text{cm}^2$	$r$
2	2570	2734	1279
2.5	1468	917	734
3	1214	809	607
4	862	507	431

对脱合金得到的非晶多孔结构在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行了析氢性能研究, 图 8a 为脱合金后条带阴极极化曲线。随着铜辊转速的提高, 条带 LSV 曲线向高电位方向偏移, 条带析氢过电位变大。2 kr/min 样品性能最好, 电流密度为  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时的过电位为 220 mV。2.5~4 kr/min 样品在电流密度为  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时的过电位分别为 283、335、392 mV。2 kr/min 与 4 kr/min 样品相比, 电流密度为  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时的过电位降低了 172 mV, 析氢性能得到较大幅度提升。如图 8b 所示, 2~4 kr/min 脱合金后样品塔菲尔斜率分别为 105、126、166、133 mV/dec。样品塔菲尔斜率都接近 118 mV/dec, 说明样品反应机理相同, 电化学吸附为多孔非晶结构析氢过程控制步骤<sup>[21]</sup>。图 8c 为脱合金后样品析氢过程交流阻抗谱, 施加过电位为 375 mV (vs. RHE), 频率范围为 100 kHz~10 mHz。拟合电路如图 8c 插图所示, 其中  $R_s$  为溶液电阻, CPE 为常相位元件,  $R_{\text{ct}}$  为电荷转移电阻。容抗弧半径与  $R_{\text{ct}}$  值有关,  $R_{\text{ct}}$  越小则析氢反应时电荷转移电阻越小, 反应越容易发生<sup>[22]</sup>。可以发现, 随着转速的增加, 脱合金后样品  $R_{\text{ct}}$  值越大, 析氢性能越差。长时间稳定性是评价催化剂性能的另一个重要指标。对 2 kr/min 样品

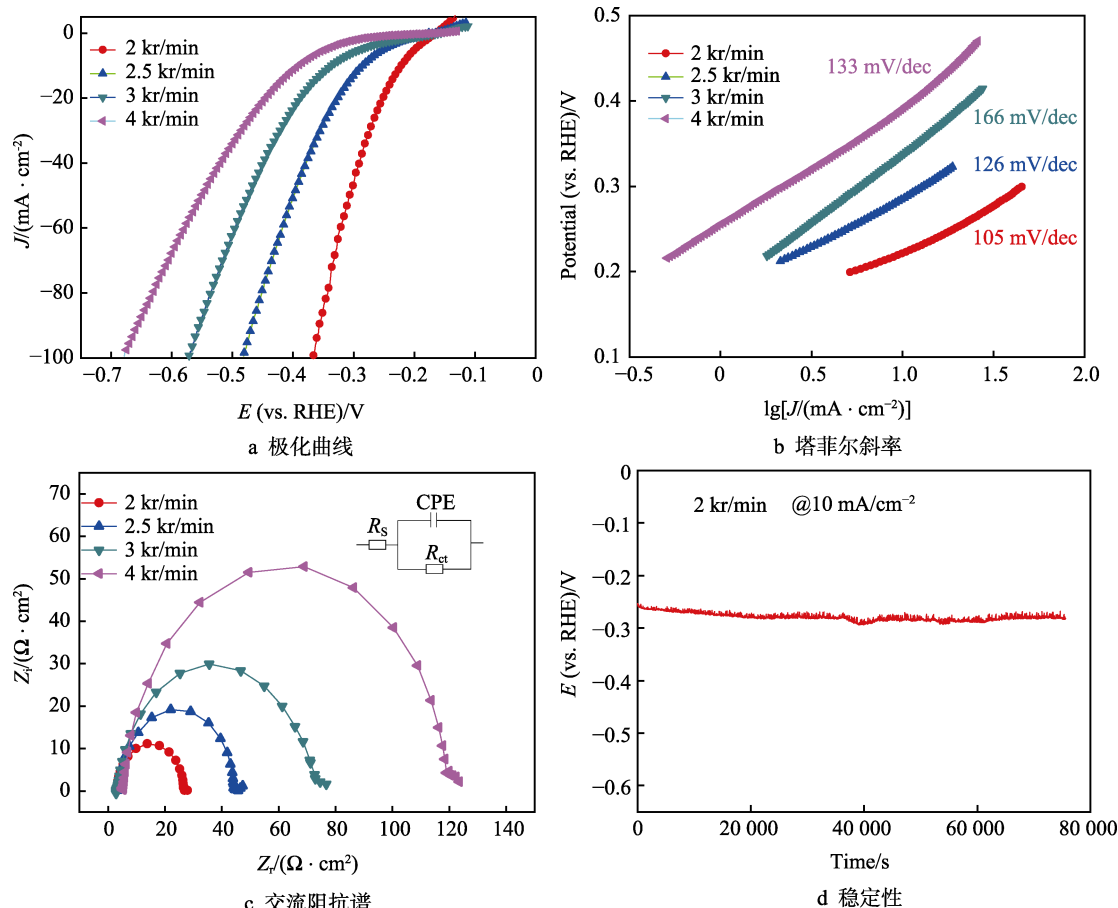


图8 多孔非晶阴极极化曲线、塔菲尔斜率、交流阻抗谱和稳定性

Fig.8 LSV curves (a), Tafel slope (b), Nyquist plots (c), and stability (d) of porous amorphous cathode

进行恒电流极化测试, 极化电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$ 。电位与时间曲线如图 8 d 所示, 样品在 80 000 s 的测试过程中表现出优异的稳定性。

### 3 结论

1) 随着铜辊转速的增大,  $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_6\text{B}_{12}$  前驱体条带中  $\alpha\text{-Fe}$  纳米晶含量减少, 2~3 kr/min 样品成功获得  $\alpha\text{-Fe}$  纳米晶/非晶双相合金。

2) 条带在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中发生  $\alpha\text{-Fe}$  纳米晶的选择性溶解。2~3 kr/min 样品经脱合金后得到非晶纳米多孔结构, 孔径随着转速的增加而减小。

3) 铜辊转速越低, 脱合金后真实表面积越大, 其电解水析氢性能便越优异。2 kr/min 多孔非晶样品的析氢性能最好, 电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时的过电位为 220 mV, 塔菲尔斜率为  $105 \text{ mV/dec}$ , 样品表现出优异的稳定性。

#### 参考文献:

- [1] ROGER I, SHIPMAN M A, SYMES M D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting[J]. *Nature reviews chemistry*, 2017, 1(1): 3.
- [2] 王敏. 国内外新能源制氢发展现状及未来趋势[J]. *化学工业*, 2018, 36(6): 13-18.  
WANG Min. The status quo and trend of producing hydrogen from new energy[J]. *Chemical industry*, 2018, 36(6): 13-18.
- [3] 李贺, 姚素薇, 张卫国, 等. 电化学技术制备析氢电极材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2005, 3(7): 718-722.  
LI He, YAO Su-wei, ZHANG Wei-guo, et al. Recent progress in electrochemical preparation of electrode materials for hydrogen evolution[J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2005, 3(7): 718-722.
- [4] 刘海梅. 纳米  $\text{TiO}_2$  包覆微米  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粒子的制备及表征研究[J]. *装备环境工程*, 2017, 14(9): 6-9.  
LIU Hai-mei. Preparation and characterization of micron  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  particles coated by  $\text{TiO}_2$  nanoparticles[J]. *Equipment environmental engineering*, 2017, 14(9): 6-9.
- [5] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. *物理学进展*, 2013(5): 177-351.  
WANG Wei-hua. The nature and characteristics of amorphous materials[J]. *Progress in physics*, 2013(5): 177-351.
- [6] KIRK D W, THORPE S J, SUZUKI H. Ni-based amorphous alloys as electrocatalysts for alkaline water electrolysis[J]. *International association for hydrogen energy*, 1997, 22(5): 493-500.
- [7] AELALEMU H, JÜTTNER K. Characterization of the electrocatalytic properties of amorphous alloys for oxygen and hydrogen evolution by impedance measurements[J]. *Electrochimica acta*, 1998, 33(8): 1101-1109.
- [8] ZHANG F, WU J, JIANG W, et al. New and efficient electrocatalyst for hydrogen production from water splitting: inexpensive, robust metallic glassy ribbons based on iron and cobalt[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(37): 31340-31344.
- [9] TAN Y, ZHU F, WANG H, et al. Noble-metal-free metallic glass as a highly active and stable bifunctional electrocatalyst for water splitting[J]. *Advanced materials interfaces*, 2017, 4(9): 1601086.
- [10] WANG W H, HU Y C, WANG Y Z, et al. A highly efficient and self-stabilizing metallic-glass catalyst for electrochemical hydrogen generation[J]. *Advanced materials*, 2016, 28(46): 10293-10297.
- [11] 张爽. Cu-Zr 二元合金体系的脱合金研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016.  
ZHANG Shuang. Study on de-alloying of Cu-Zr binary alloy system[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016.
- [12] 何茂山. Ti-Cu-Pd 非晶态合金的脱合金研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.  
HE Mao-shan. Study on the dealloying of Ti-Cu-Pd amorphous alloy [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [13] LUO X, LI R, ZHANG T, et al. Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses[J]. *Corrosion science*, 2013, 67: 100-108.
- [14] ERLEBACHER J. An atomistic description of dealloying[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2004, 151(10): 614.
- [15] OPPENHEIM I C, TREVOR D J, CHIDSEY C E, et al. In-situ scanning tunneling microscopy of corrosion of silver-gold alloys[J]. *Science*, 1991, 254(5032): 687-689.
- [16] ERLEBACHER J. An atomistic description of dealloying[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2004, 151(10): 614.
- [17] CHAO Q, DONG T K, HUI G, et al. Eutectic-derived mesoporous Ni-Fe-O nanowire network catalyzing oxygen evolution and overall water splitting[J]. *Advanced energy materials*, 2018, 8(5): 1701347.
- [18] LEI Z, RAN L, ZHANG T, et al. Homogeneous nanoporous Ni Particles produced by dealloying Mg-based metallic glass as efficient hydrogen evolution electrocatalyst[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2018, 165(3): 207-214.
- [19] XU W, ZHU S, LIANG Y, et al. A nanoporous metal phosphide catalyst for bifunctional water splitting[J]. *Journal of materials*. 2018, 6(14): 5574-5579.
- [20] JIN Y, LI R, ZHANG T, et al. A new strategy to fabricate nanoporous iron-based metallic glasses: Selective phase tailoring of amorphous nanocrystalline composite alloys through electrochemical dissolution[J]. *Acta materialia*, 2017, 133: 14-18.
- [21] ZHANG W, LAI W, CAO R. Energy-related small molecule activation reactions: oxygen reduction and hydrogen and oxygen evolution reactions catalyzed by porphyrin and corrole-based systems[J]. *Chemical reviews*, 2017, 117(4): 3717-3797.
- [22] ZOU X, ZHANG Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting[J]. *Chemical society reviews*, 2015, 44(15): 5148-5180.