

表面功能化

电沉积工艺参数对镍-钼-锌三元合金电极析氢催化性能的影响

彭文屹^a, 朱峰^a, 邓晓华^b, 陶钧^a, 周颖钰^a

(南昌大学 a.材料科学与工程学院 b.空间科学技术研究院, 南昌 330031)

摘 要: **目的** 采用直流电沉积法在铜基底上制备镍-钼-锌三元合金电极, 提高电解水析氢过程中阴极电极的效率。**方法** 使用电化学工作站研究不同电沉积工艺参数对镍-钼-锌三元合金镀层析氢性能的影响, 使用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射分析仪 (XRD)、能谱仪 (EDS) 对合金镀层表面形貌、相结构及元素含量进行表征。通过线性扫描伏安法 (LSV) 对析氢过电位进行测量, 采用塔菲尔极化获得塔菲尔斜率, 采用电化学阻抗法 (EIS) 表征合金镀层的析氢催化性能。**结果** 最佳工艺参数为: 温度 45 °C, pH=10.5, 电流密度 100 mA/cm²。该合金在 10 mA/cm² 下相对氢标电位仅为 139 mV, 塔菲尔斜率为 103 mV/dec, 活化电极电阻 (R_{ct}) 随着电压的升高而降低。合金中 Ni、Mo 和 Zn 的原子比分别为 68.23%、10.09% 和 21.68%。合金镀层为非晶结构, 表面是纳米级颗粒堆叠而成的粗糙形貌。**结论** 不同的工艺参数对 Ni-Mo-Zn 电极析氢性能有着重大影响, 其析氢性能随着 pH 值的升高而上升, 随着电流密度的升高而先增后减, 随着电沉积温度的升高而上升。Ni-Mo-Zn 高的析氢性能源于其元素协同作用、非晶结构和粗糙表面。

关键词: Ni-Mo-Zn 合金镀层; 析氢催化性能 (HER); 电催化; 电沉积; 非晶

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0173-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.020

Effect of Electrodeposition Process Parameters on Catalytic Performance of Ni-Mo-Zn Ternary Alloy Electrode for Hydrogen Evolution

PENG Wen-yi^a, ZHU Feng^a, DENG Xiao-hua^b, TAO Jun^a, ZHOU Ying-yu^a

(a.School of Materials Science and Engineering, b.Institute of Space Science and Technology,
Nanchang University, Nanchang 330031, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare Ni-Mo-Zn ternary alloy electrode on copper base by direct current electrodeposition, so as to improve the efficiency of cathode electrode in hydrogen evolution reaction of electrolytic water. The effects of different electrodeposition process parameters on the hydrogen evolution performance of nickel-molybdenum-zinc ternary alloy coatings were investigated. Scanning electron microscope energy, dispersive spectrometer and X-ray diffractometer were used to characterize the morphology, phase structure and element composition of the coatings. The hydrogen evolution overpotential was measured by linear sweep voltammetry (LSV), the Tafel slope was obtained by Tafel polarization, and the hydrogen evolution catalytic performance of the alloy coating was characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The

收稿日期: 2019-04-17; 修订日期: 2019-06-20

Received: 2019-04-17; Revised: 2019-06-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51461030, 51501085)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51461030, 51501085)

通讯作者: 彭文屹 (1968—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为高熵合金、新型智能材料和材料表面改性。邮箱: 376725858@qq.com

Corresponding author: PENG Wen-yi (1968—), Female, Doctor, Professor, Research focus: high entropy alloys, new smart materials and surface modification of materials. E-mail: 376725858@qq.com

optimum process parameters were temperature of 45 °C, pH=10.5 and current density of 100 mA/cm². The relative hydrogen standard potential of the alloy was only 139 mV at 10 mA/cm². Meanwhile the Tafel slope was 103 mV/dec and the activation electrode resistance (R_{ct}) decreased as the voltage increased. The atomic ratios of nickel, molybdenum and zinc were 68.40%, 9.54% and 22.06%, respectively. The microstructure was amorphous and the surface was rough due to stacking of nano-scale particles. Different process parameters have a significant impact on the hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Zn electrode, which show that the hydrogen evolution reaction of Ni-Mo-Zn increased first and then decreased with the increase the pH value and the current density, but increased with the increase of temperature monotonously, respectively. Ni-Mo-Zn has a high hydrogen evolution reaction performance due to its amorphous structure, elemental synergy and rough surface.

KEY WORDS: electrolysis of water; hydrogen evolution reaction (HER); electro-catalysis; electrodeposition; amorphous

目前,工业电解水制氢一般使用镀镍或镍基材料作为阴极,但其低的催化活性导致实际商用电解槽的工作电压(1.8 V~2.0 V)远高于理论电压(1.23 V),造成了能源耗[1]。电极的电催化性能主要取决于能量因素和几何因素[2,3],前者由材料组分和物相结构决定,后者由制备方法决定。目前析氢电极主要分为贵金属电极、金属硫化物电极、碳及其碳化物电极。Pt、Ir 和 Ru 基催化剂可以降低析氢过电位,实现高效水分解,但贵金属的稀缺性与高成本制约了其电解制氢的发展[4,5]。众多文献[6-10]表明,过渡金属硫化物有可能代替铂,但目前文献报道的金属硫化物结构复杂,只有在某种工艺下制备的特殊结构才能表现出优异的析氢催化性能。碳及碳氮化合物析氢催化电极[11]对氢的脱、吸附性差,不适宜作为氢催化剂。Ni 基合金一直以来备受关注,并被用于工业电极,镍基二元合金电极[12-14]析氢催化性能如下: Ni-Mo > Ni-Zn > Ni-Co > Ni-W > Ni-Fe > Ni-Cr > Ni。其中 Ni-Mo 和 Ni-Zn 合金析氢性能优异,基于 Ni-Mo 合金 d 轨道电子的协同效应[15],第三种元素的加入可增加电极的活性位点和表面积[16],电沉积法可得到非晶结构的合金镀层[17],且工艺参数的改变影响着合金的析氢性能[18]。

本文采用经济高效的直流电沉积法制备出了一种新型高析氢活性的非晶 Ni-Mo-Zn 三元合金电极,通过温度、pH 值和电流密度调控 Ni-Mo-Zn 合金电极电沉积过程中合金电极的形貌、结构和组分,系统地揭示了工艺条件的改变对合金析氢电催化性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

紫铜片为阴极,镍片为阳极,阴极工作面积为 1 cm × 1 cm。电镀前对阴极材料进行如下预处理:粗磨—去离子水清洗—细磨—去离子水清洗—丙酮清洗—去离子水清洗—活化—去离子水清洗—无水乙醇超声波清洗—吹干。阳极材料粗磨洗净即可。电镀液为: Na₂MoO₄·2H₂O 30 g/L, NiSO₄·6H₂O 60 g/L, Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 80 g/L, NaCl 20 g/L, NH₃·H₂O

20 mL/L, 糖精 2 g/L, ZnSO₄·2H₂O 10 g/L。电沉积工艺见表 1, 使用饱和氢氧化钠溶液调节 pH, 并使用 pH 计测量。使用外接直流稳压电源控制电流密度。

表 1 Ni-Mo-Zn 合金电沉积工艺
Tab.1 Electrodeposition parameters of Ni-Mo-Zn alloy

Serial number	Temperature/°C	pH	Current density (mA·cm ⁻²)
1	25	10.5	100
2	35	10.5	100
3	45	10.5	100
4	45	9.5	100
5	45	11.5	100
6	45	10.5	60
7	45	10.5	140

1.2 试样表征

使用 PANalytical EMPYREAN X 射线衍射仪(XRD)以掠入射角的方式进行检测,掠入射角度为 2.5°,以 0.02°的步长速度扫描,衍射角 2θ 的范围为 20°~95°。采用 JEOL JSM 6701F 扫描电镜对镀层表面进行检测,并使用 EDS 进行元素分析。使用上海辰华电化学工作站进行电化学测试, Ni-Mo-Zn 合金为工作电极,石墨电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极。LSV 测试过程中,扫描速率为 2 mV/s,溶液为 6 mol/L 的 NaOH 溶液,扫描范围为-1.5 V~-1.1 V。EIS 测试过程中,以 6 mol/L 的 NaOH 作为测试溶液,扫描频率从 10 000 Hz 到 0.01 Hz,振幅为 5 mV,分别在开路电位、开路电位负方向 50 mV 和开路电位负方向 100 mV 下进行测试。

2 实验结果与讨论

2.1 电沉积温度的影响

图 1 所示为不同电沉积温度下制备的 Ni-Mo-Zn 合金电极的 LSV 曲线。结果表明,随着电沉积温度的升高,所获得的 Ni-Mo-Zn 合金电极析氢性能提高。随着温度的升高,扩散层离子浓度和电流效率均提

高，易于形成晶粒更加细小的电沉积层，有利于合金电极析氢性能的提高。图 2 为不同电沉积温度下

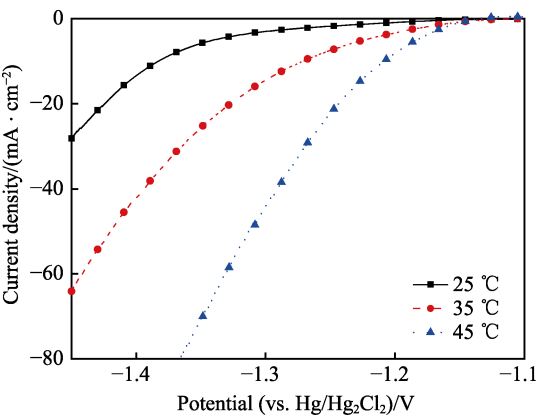


图 1 电沉积温度对 Ni-Mo-Zn 合金镀层析氢性能的影响
Fig.1 Effect of electrodeposition temperature on HER of Ni-Mo-Zn coatings

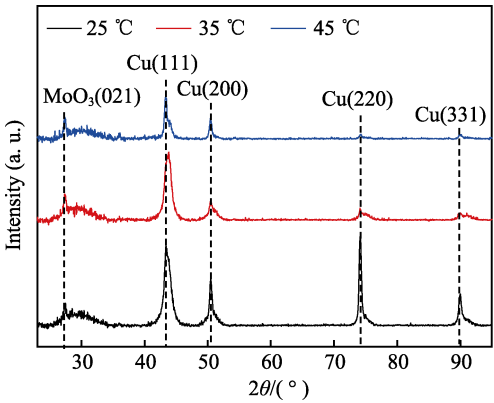


图 2 不同电沉积温度下合金电极的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of alloy electrode at various electrodeposition temperature

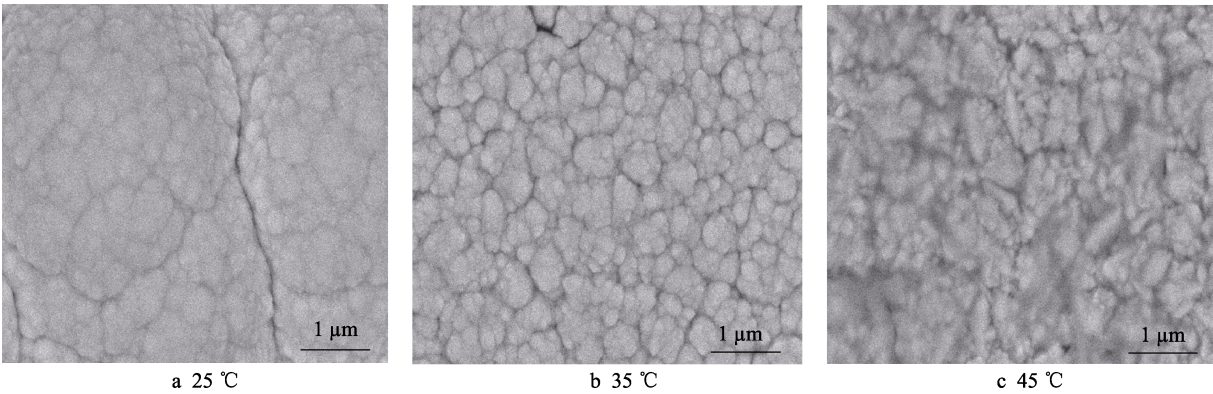


图 3 不同电沉积温度下合金镀层的扫描电镜图
Fig.3 SEM images of alloy coatings at various electrodeposition temperature

2.2 电沉积 pH 值的影响

图 4 为不同 pH 值下制备的合金镀层的 LSV 曲线，结果表明，pH 值为 10.5 时，合金镀层的析氢性能最好。图 5 为不同 pH 下的 Ni-Mo-Zn 合金镀层的 XRD 图谱。三条曲线基本形状一致，说明合金镀层

制备的合金电极的 XRD 图谱。在 $2\theta\approx 24^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 之间均有明显非晶特征“馒头”峰，且包含一个 MoO_3 晶体衍射峰，剩余四个衍射峰均为铜的衍射峰。随着温度的升高， $2\theta\approx 74^{\circ}$ 、 90° 处的衍射峰逐渐宽化消失， $2\theta\approx 44^{\circ}$ 、 52° 处的衍射峰半峰宽逐渐变大，说明随着电沉积温度的升高，沉积层的晶粒尺寸越来越小，结晶度降低。

图 3 为不同电沉积温度下制备的合金电极的扫描电镜图。图 3a 所示镀层由球型颗粒堆垛而成，晶粒大小均匀，表面有较大的缝隙，并未将整个表面完全覆盖。图 3b 中，合金表面晶粒由球型颗粒向不规则多边形颗粒转变，裂缝消失，晶粒间晶界明显，完全覆盖基体表面。而图 3c 中晶粒更加细小，由多边形向小角度棱形转变，且无规律地堆叠在一起，大小不一，相对更加粗糙。这与图 2 所示的合金镀层晶粒大小随着电沉积温度上升而降低相一致。EDS 结果见表 2，合金镀层中锌元素的含量随着电沉积温度的升高而升高，而镍、钼元素含量降低。这是因为电沉积的温度升高使得锌离子浓度提高且活性增强，更容易形成络合物，这样在阴极表面更容易吸附而还原成锌单质，从而使得合金镀层中锌元素增加，镍和钼原子相对减少。

表 2 不同电沉积温度合金镀层的 EDS 结果
Tab.2 EDS results of alloy coatings at different electrodeposition temperature

Temperature/°C	Ni/at%	Zn/at%	Mo/at%
25	80.17	11.87	7.76
35	75.26	16.09	8.65
45	68.40	22.06	9.54

物相结构基本一致，在 $2\theta\approx 25^{\circ}\sim 35^{\circ}$ 有一明显的“馒头”峰，且在此峰中间包含了 MoO_3 晶体峰，其余为铜基体的衍射峰。pH 值为 10.5 对应的 XRD 图谱的晶体衍射峰最弱，半高宽最大，表明此时的 Ni-Mo-Zn 合金镀层晶粒尺寸最小，析氢催化性能最佳，这与图 4 结果是一致的。

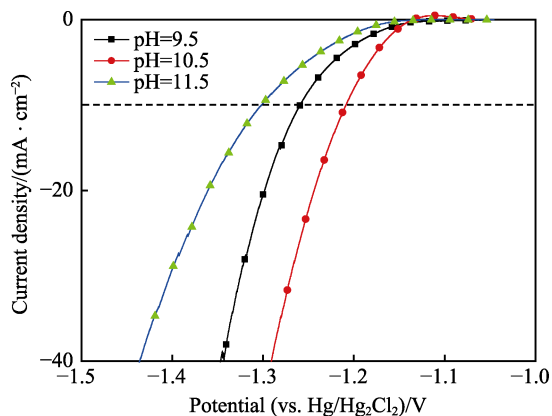


图4 电沉积 pH 对 Ni-Mo-Zn 合金镀层析氢性能的影响
Fig.4 Effect of electrodeposition pH on HER of Ni-Mo-Zn coatings

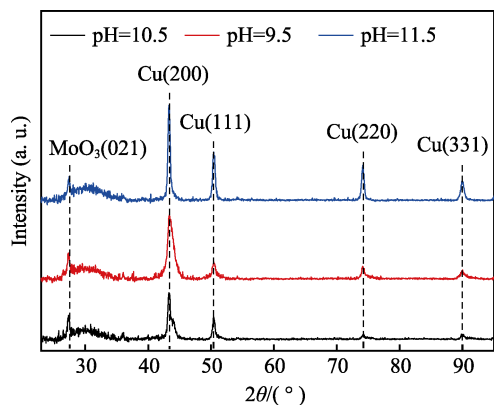


图5 不同 pH 值下合金电极的 XRD 图
Fig.5 XRD patterns of coatings at different electrodeposition pH values

图 6 为不同 pH 值下电沉积制备的 Ni-Mo-Zn 合金的扫描电镜图。pH 为 9.5 时 (如图 6b 所示), 合金镀层表面是大小不一的球胞状颗粒, 颗粒粗大且排布疏松; pH 为 10.5 时 (如图 6a 所示), 合金镀层表面相对颗粒尺寸变小, 形貌相对锐化, 由球状变成了具有棱角的沙粒状, 完整覆盖整个基体表面; pH 为 11.5 时 (如图 6c 所示), 合金镀层的表面颗粒变为球状颗粒和沙粒状颗粒一起堆叠, 相比于图 6a 中的晶粒, 排布相对疏松, 并且晶粒间出现了明显缝隙。由表 3 可知, 随着 pH 值的升高, 镍元素含量增加, 钼和锌元素含量降低。pH 较低时, 氢氧根离子浓度相对较低, 铵根离子较多, 形成的锌的络合物较多, 沉积层中锌元素含量较高, 因此 pH 值的提高导致合金镀层中锌元素含量下降。pH 的升高将抑制镍钼中间络合物 $[\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_4]^{4-}$ 的形成, 而钼原子不能从溶液中单独被还原出来, 只能与镍发生共沉积而被还原出来, 此时镍离子的还原反应得到相对增强。所以 pH 的提高导致合金镀层中钼元素的含量降低, 镍元素含量增加。pH 过低影响络合物的稳定性, pH 过高抑制络合物的形成。结果表明, pH 值在 10.5 时制备的 Ni-Mo-Zn 合金的析氢催化性能最为优异。

表 3 不同电沉积 pH 值合金镀层的 EDS 结果
Tab.3 EDS results of alloy coatings at different electrodeposition pH values

pH	Ni/at%	Zn/at%	Mo/at%
9.5	65.92	24.45	9.63
10.5	68.40	22.06	9.54
11.5	75.07	16.60	8.33

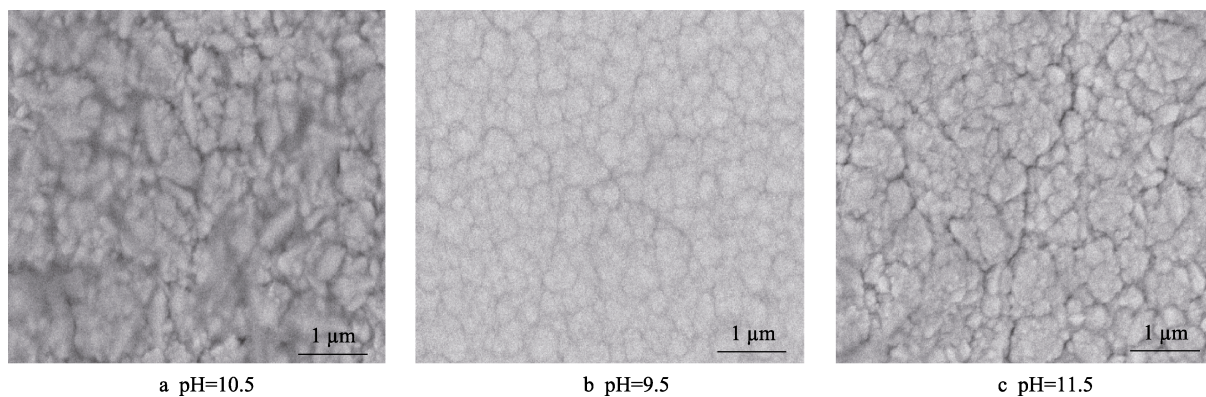


图 6 不同电沉积 pH 值下合金镀层的扫描电镜图
Fig.6 SEM images of alloy coatings at various electrodeposition pH values

2.3 电沉积电流密度的影响

图 7 为电沉积过程中不同电流密度下制备的合金镀层的 LSV 曲线。随着电流密度的升高, Ni-Mo-Zn 合金电极的析氢催化性能先增后减, 电流密度为 100 mA/cm^2 时制备的合金电极析氢催化性能最佳。图 8 为不同电流密度下 Ni-Mo-Zn 合金镀层的 XRD

图谱, 在 $2\theta \approx 25^\circ \sim 35^\circ$ 有一明显的“馒头”峰, 且在此峰中间包含了 MoO_3 晶体峰。在 2θ 约 44° 和 52° 处是铜基体的晶体衍射峰。取 2θ 为 $70^\circ \sim 80^\circ$ 和 $85^\circ \sim 95^\circ$ 处 XRD 曲线放大, 可以发现: 在 $70^\circ \sim 80^\circ$ 之间, 电流密度为 60 mA/cm^2 和 100 mA/cm^2 时, $\text{Cu}(220)$ 晶面的衍射峰较弱; 电流密度升至 140 mA/cm^2 时, 晶体衍射峰消失, 出现了非晶峰。而 $85^\circ \sim 95^\circ$ 之间, 电流密

度为 60 mA/cm² 和 140 mA/cm² 时均出现非晶峰；电流密度为 100 mA/cm² 时，依然出现了 Cu(331) 晶面较弱的衍射峰。随着电流密度的增大，晶粒尺寸减小。而一般情况下，考虑到几何因素，镀层中晶粒越小，晶粒之间界面就越多，真实表面积会相对增大，析氢催化性能更加良好，但此处并没有完全遵守这一规律。如前所述，几何因素是决定电极析氢催化性能的重要指标之一，这里指的是反应粒子与阴极表面对于氢气析出最有利的空间对应关系。晶粒尺寸固然是重要指标，但金属离子电结晶后以不同堆垛形式形成的最终表面才是真正的化学反应面积。

图 9 为不同电沉积电流密度下制备的合金扫描电镜图。电流密度为 60 mA/cm² 时，电流效率低，电沉积合金镀层由各种大小不一的球形晶粒堆垛成“菜花”状，各个“菜花”的边界明显。电流密度提高到 100 mA/cm² 时，电沉积效率提高，镀层上的晶粒来不及长大便被新的晶粒覆盖，于是基体表面形成了相对尖锐的晶粒，且完整地覆盖基体表面，晶粒尺寸减小。电流密度提高到 140 mA/cm² 时，晶核形成及长大更快，其晶粒更加细小，电沉积前期形成的镀层具有较低的析氢过电位，基体表面大量产生氢气，镀层内应力增大，其表面产生较多裂纹。表 4 为不同电流密度下制备的合金镀层的 EDS 结果，随着电流密度的增加，锌元素含量一直增加，镍元素含量一直减少，钼元素含量先增后减。随着电流密度的增加，钼元素含量有所增加，镍含量降低，但电流密度大到一定程度后，电沉积过程会产生大量的氢气，析氢过程对镍钼诱导共沉积产生了抑制作用，于是镍钼含量降低，锌的相对含量一直增加。

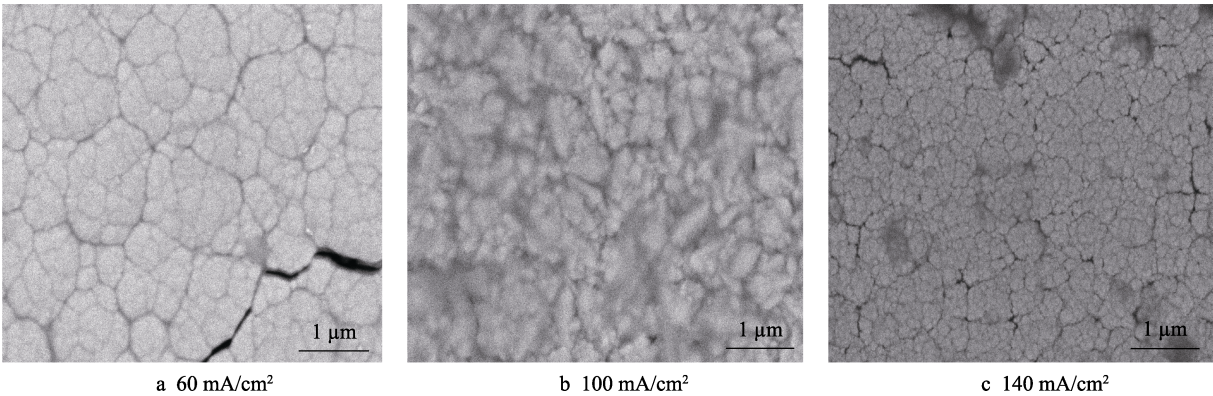


图 9 不同电沉积电流密度下合金镀层的扫描电镜图
Fig.9 SEM images of alloy coatings at various electrodeposition current densities

表 4 不同电沉积电流密度下合金镀层的 EDS 结果
Tab.4 EDS results of coatings at different electrodeposition current densities

Current density/(mA·cm ⁻²)	Ni/at%	Zn/at%	Mo/at%
60	75.11	16.62	8.27
100	68.40	22.06	9.54
140	67.85	26.87	5.28

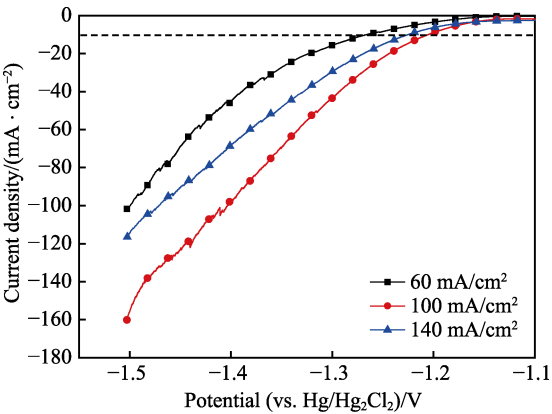


图 7 电沉积电流密度对 Ni-Mo-Zn 合金镀层析氢性能的影响
Fig.7 Effect of electrodeposition current density on HER of Ni-Mo-Zn alloy coatings

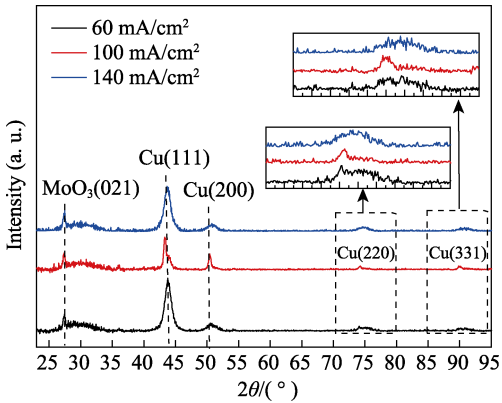


图 8 不同电流密度下合金电极的 XRD 图
Fig.8 XRD patterns of alloy electrode at different current densities

2.4 电化学性能测试

图 10 为镍钼锌三元合金和铂的 LSV 曲线图和塔菲尔极化曲线，测试温度为 25 ℃，溶液为 6 mol/L 氢氧化钠溶液。由图 10a 可知，Pt 电极的 η_{10} =101 mV，Ni-Mo-Zn 合金电极的 η_{10} =139 mV。Pt 被认为是析氢性能最为优异的电极，但成本太高，本文中所制备

的镍钼锌低成本三元合金电极 η_{10} 仅比 Pt 高 38 mV, 对于成为铂的替代品有一定的潜力。图 10b 为图 10a 对应的塔菲尔极化曲线, 镍钼锌合金电极和铂电极的阴极塔菲尔斜率 b 分别为 103 mV/dec 和 41 mV/dec。由前述分析可知, 电沉积法制备的三元合金为非晶态, 锌元素的加入提高了合金电极的粗糙度和比表面积, 三种元素的协同作用使三元合金的析氢催化性能优异。图 11 为 Ni-Mo-Zn 三元合金电化学阻抗谱, 表 5 是按图 11 等效电路拟合计算后的电化学阻抗值。0、50、100 mV 三个析氢过电位分别代表了在开路电位下、析氢反应刚开始和析氢反应稳定的电极状态。随着电位的升高, R_{ct} 下降, 表明析氢反应易于进行, 但 50 mV 和 100 mV 时 R_{ct} 区别不大, 说明在 50 mV 时合金电极进入析氢稳定状态, 这与电化学阻抗谱一致。

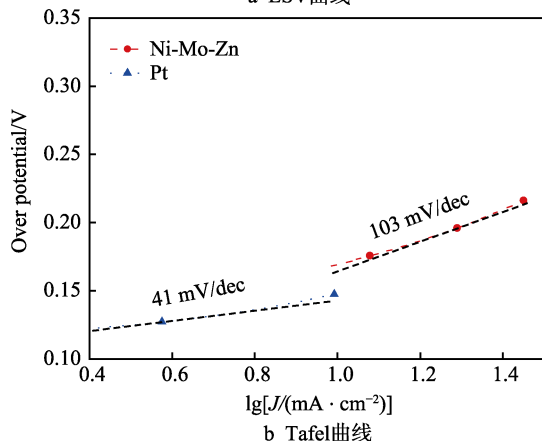
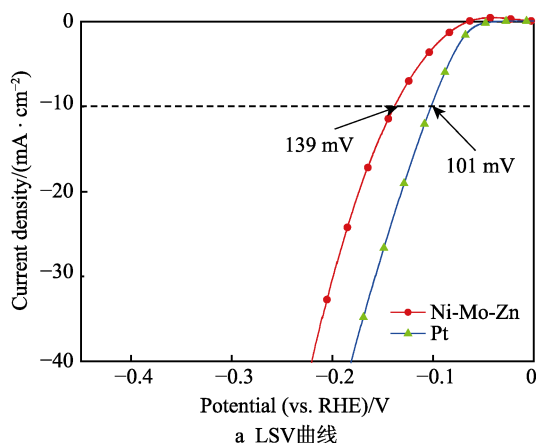


图 10 Ni-Mo-Zn 合金电极和 Pt 电极的 LSV 曲线和塔菲尔曲线

Fig.10 LSV (a) and Tafel (b) plot of Ni-Mo-Zn and Pt electrodes

表 5 Ni-Mo-Zn 合金模拟计算后的电化学阻抗值
Tab.5 EIS fitting results of Ni-Mo-Zn alloy

Over potential/mV	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{sur}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	2.308	4.025	743.5
50	2.301	4.72	191.8
100	2.454	0.6723	200.5

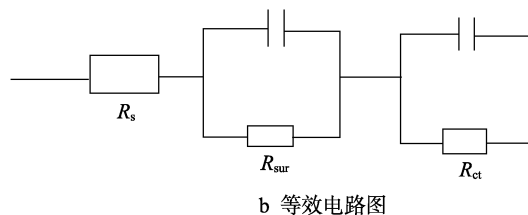
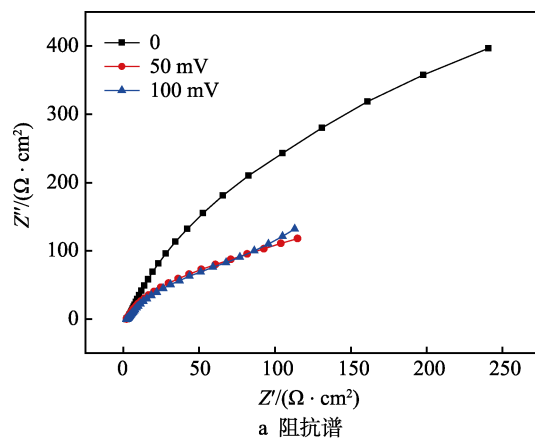


图 11 Ni-Mo-Zn 合金电极阻抗谱和等效电路图
Fig.11 EIS(a) and equivalent circuit (b) of Ni-Mo-Zn alloy electrode

3 结论

1) 温度升高, 合金镀层晶粒尺寸变小, 表面粗糙度增大, 锌和钼含量增加, 镍含量降低, 合金析氢催化性能随温度升高而提高。pH 值的升高导致合金表面晶粒由球形堆垛演变成尖锐的“沙砾”状堆垛, 镍含量提高, 钼与锌含量降低, 合金的析氢催化性能先增后减。随着电流密度的提高, 表面晶粒尺寸逐渐减少, 锌元素含量增加, 镍元素含量减少, 钼元素含量先增后减, 析氢催化性能先增后减。

2) Ni-Mo-Zn 合金电极具有高析氢活性, 在 10 mA/cm² 电流密度下相对氢标电位仅为 139 mV, 阴极塔菲尔斜率 b 为 103 mV/dec。

3) Ni-Mo-Zn 合金电极具有高析氢活性原因如下: 一方面, 锌与镍、钼晶体结构不同, 但原子半径相差不大, 电沉积过程中容易形成置换固溶体, 晶格畸变增大, 晶界处活化能增大, 活性位点增多; 另一方面, 锌元素的添加增强了金属元素之间的协同作用, 增大了合金的反应面积。

参考文献:

- [1] 王艳辉, 吴迪铺, 迟建. 氢能及制氢的应用技术现状及发展趋势[J]. 化工进展, 2001, 20(1): 6-8.
WANG Yan-hui, WU Di-pu, CHI Jian. The status and development current of hydrogen energy and its application technology[J]. Chemical industry and engineering

- progress, 2001, 20(1): 6-8.
- [2] CHOO R T C, TOGURI J M, SHERIK A M, et al. Mass transfer and electrocrystallization analyses of nanocrystalline nickel production by pulse plating[J]. Journal of applied electrochemistry, 1995, 25(4): 384-403.
- [3] GRIGERA T S, MARTÍN Mayor V, PARISI G, et al. Phonon interpretation of the boson peak in supercooled liquids[J]. Nature, 2003, 422(6929): 289-292.
- [4] ZERADJANIN A R, GROTE J P, POLYMEROS G, et al. A critical review on hydrogen evolution electrocatalysis: Re-exploring the volcano-relationship[J]. Electroanalysis, 2016, 28(10): 2256-2269.
- [5] LI Y, ZHANG H, XU T, et al. Under-water superaerophobic pine-shaped Pt nanoarray electrode for ultrahigh-performance hydrogen evolution[J]. Advanced functional materials, 2015, 25(11): 1737-1744.
- [6] YIN Y, HAN W, ZHANG Y, et al. Contributions of phase, sulfur vacancies, and edges to the hydrogen evolution reaction catalytic activity of porous molybdenum disulfide nanosheets[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138: 5087-5092.
- [7] GAO G, SUN Q, DU A. Activating catalytic inert basal plane of molybdenum disulphide to optimize hydrogen evolution activity via defect doping and strain engineering[J]. The journal of physical chemistry C, 2016, 120: 7965-7972.
- [8] CHEN R, SONG Y, WANG Z, et al. Porous nickel disulfide/reduced graphene oxide nanohybrids with improved electrocatalytic performance for hydrogen evolution[J]. Catalysis communications, 2016, 85: 26-29.
- [9] LU Ang-yu, YANG Xiu-lin, CHIEN-CHIH Tseng, et al. High-sulfur-vacancy amorphous molybdenum sulfide as a high current electrocatalyst in hydrogen evolution[J]. Small, 2016, 12(40): 5530-5537.
- [10] DING S S, HE P, FENG W R, et al. Novel molybdenum disulfide nanosheets-decorated polyaniline: Preparation, characterization and enhanced electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction[J]. Journal of physics and chemistry of solids, 2016, 91: 41-47.
- [11] SHINDE S S, SAMI A, LEE J H. Nitrogen-and phosphorus-doped nanoporous graphene/graphitic carbon nitride hybrids as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution[J]. Chem cat chem, 2015, 7(23): 3873-3880.
- [12] RAJ I A. On the catalytic activity of Ni-Mo-Fe composite surface coatings for the hydrogen cathodes in the industrial electrochemical production of hydrogen[J]. Applied surface science, 1992, 59(3/4): 245-252.
- [13] RAJ I A. Nickel based composite electrolytic surface coatings as electrocatalysts for the cathodes in the energy efficient industrial production of hydrogen from alkaline water electrolytic cells[J]. International journal of hydrogen energy, 1992, 17(6): 413-421.
- [14] RAJ I A. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells[J]. Journal of materials science, 1993, 28(16): 4375-4382.
- [15] 刘萍, 唐致远, 宋全生, 等. Ni-Mo 合金电极的制备条件对其析氢性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(3): 11-14.
- LIU Ping, TANG Zhi-yuan, SONG Quan-sheng, et al. Effect of preparation condition of Ni-Mo alloy on electrocatalytic activity for hydrogen evolution[J]. Plating & finishing, 2006, 28(3): 11-14.
- [16] XIA M, LEI T, LV N, et al. Synthesis and electrocatalytic hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Cu alloy coating electrode[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(10): 4794-4802.
- [17] 屠振密, 安茂忠, 胡会利. 现代合金电沉积理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2016: 285-286.
- TU Zhen-mi, AN Mao-zhong, HU Hui-li. Modern theory and technology of alloy electrodeposition[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2016: 285-286.
- [18] QIN Hai-sen, WANG Shu-liang, JING Yang-zhong, et al. Effects of different stirring methods on microstructure and electrocatalytic hydrogen evolution properties of Ni-Fe-Co coatings[J]. Surface technology, 2018, 47(6): 38-43.