



# 电解水析氢催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub> 的综合实验设计

邓子华, 钟霆峰, 左赵宏, 刘渝萍

(重庆大学 化学化工学院, 重庆 401331)

**摘要:** 基于科教融合模式, 设计了碱性电解水析氢电催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub> 综合实验。采用电化学沉积和电化学氧化的实验方法, 在泡沫镍基底原位制备了一种析氢性能良好的电催化剂。借助大型仪器共享平台, 运用场发射扫描电镜 (FESEM)、X 射线能谱仪 (EDS)、X 射线衍射仪 (XRD) 以及 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析了电催化剂的物相信息, 并运用线性扫描伏安法 (LSV)、电化学阻抗谱 (EIS)、循环伏安法 (CV) 和计时电位法 (CP) 探究了电催化剂的析氢性能。通过综合实验的训练, 开阔了大学生的视野, 提高了其综合实验技能和创新思维能力。

**关键词:** 综合实验; 科教融合; 电催化剂; 析氢反应

中图分类号: O646.5

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20230501

## Comprehensive Experiment Design on NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub> Electrocatalysts for the Alkaline Hydrogen Evolution Reaction

DENG Zihua, ZHONG Tingfeng, ZUO Zhaohong, LIU Yuping

(College of chemistry and chemical engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, China)

**Abstract:** A comprehensive experiment of NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub> electrocatalysts is designed for the alkaline hydrogen evolution reaction (HER), based on the science and education integration model. The efficient HER electrocatalyst was constructed in situ on the nickel foam substrate by electrochemical deposition and electrooxidation. Meanwhile, large instruments such as field emission scanning electron microscopy (FESEM), X-ray energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were utilized to analyze the phase information of the catalyst. Linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV) and chronopotential potentiometry (CP) were used to investigate the hydrogen evolution reaction of the catalyst. The comprehensive experiment broadens students' vision and significantly improves students' comprehensive experimental skills and innovative thinking ability.

**Key words:** comprehensive experiment; integration of science and education; electrocatalyst; hydrogen evolution reaction

科教融合是实验教学改革的一种重要模式, 将一部分科研成果提炼、整合为专业综合实验项目, 能够激发大学生的科研兴趣, 有效促进教学和科研协同发展<sup>[1-5]</sup>。本文基于科教融合的综合实验设计, 以应用化学、材料化学以及化学工程与工艺专业综合实验课程为载体, 以重庆大学大四学生为研究对象, 推进实验教学内容与科研项目子课题相衔接。教学内容涵盖材料的制备、仪器分析测试、材料性能评估等方面的多个知识点,

内容丰富, 剪系统性强。选用学科研究热点——双功能析氢催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub> 进行大学生的综合实验教学改革, 学生可以获得专业实验技能训练, 还能了解学科前沿研究动态, 拓展视野, 有利于提升学生的综合素养与创新思维能力。

### 1 综合实验设计思路

目前, 新能源、新材料、新技术和高端装备制造是科学研究的热门课题, 氢能是一种理想的

收稿日期: 2023-10-26; 修回日期: 2023-12-18

基金项目: 重庆大学研究生教改项目 (cqu230308); 重庆大学大型仪器设备功能开发项目 (gnkf2023006); 重庆市研究生教改项目 (yjg213015)。

作者简介: 邓子华 (1973-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事电催化材料方面的研究。E-mail: hg2531@cqu.edu.cn

新能源, 其制备和储存是学科前沿课题。本文将“电解水制氢催化剂”为例, 探索科教融合的专业综合实验教学改革。

### 1.1 综合实验过程设计

化学专业综合实验设计全程以学生为主体, 教师辅助指导。综合实验设计主要分为以下 4 个阶段。

1) 教师发布综合实验项目任务: 了解电解水析氢催化剂的研究现状, 熟悉电催化材料制备的方法, 掌握电化学合成材料的主要工艺条件, 熟悉电催化剂物理表征的分析手段和实验数据处理方法, 掌握电解水制氢催化剂的性能评估指标和方法。3~4 个学生组成一个实验小组, 按照实验任务要求, 进行文献调研, 拟出初步实验方案。

2) 教师组织学生开展实验方案 PPT 课堂研讨, 引导学生完善实验方案, 细化实验步骤, 分配实验小组任务。

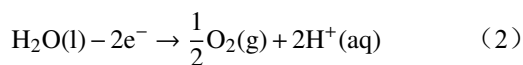
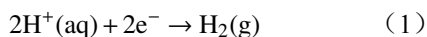
3) 实验小组学生到实验室完成实验工艺条件优化、产品分析表征及其性能测试, 教师全程督导。

4) 学生对实验结果进行分析讨论, 撰写综合实验分析报告。

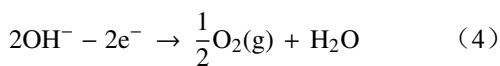
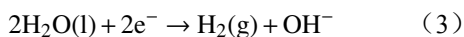
### 1.2 综合实验方案提出

利用太阳能、风能、潮汐能等可再生能源电解水制备氢气是降低制氢成本的有效途径<sup>[6-7]</sup>。电解水包括两个半反应, 分别发生在电解槽的阴极析氢反应(HER)和阳极析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)<sup>[7]</sup>。由于水的导电性较差, 电解水制氢常采用 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸性溶液或 1 mol/L KOH 碱性溶液改善水的导电性。

酸性介质中, 阴、阳极的反应式为:



碱性介质中, 阴、阳极的反应式为:



酸性介质中有丰富的质子 H<sup>+</sup>/H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 有利于氢中间体(H\*)在催化剂表面吸附, 再脱附形成氢分子<sup>[7-9]</sup>。然而, 酸性介质需要贵金属作为催化剂, 酸雾还会污染生成的氢气, 并腐蚀电解槽, 显著地增加了制氢成本, 从而阻碍其大规模的应用。碱性介质相对温和的化学环境可以避免上述

问题, 其最大的挑战是水的解离。在碱液中, 析氢反应首先需要水分解产生 H\*, 水分子的解离通常是速度控制步骤, 需要消耗更多的能量<sup>[9]</sup>。因此, 碱性介质中, 构筑析氢催化剂更应该关注水分子的解离效率。

大量研究表明过渡金属氢氧化物/氧化物能够有效促进水分子的解离, 但对 H\*吸附-脱附无明显的作用<sup>[10]</sup>。过渡金属氢氧化物/氧化物中, 氢氧化镍/氧化镍解离水的能力最好<sup>[11]</sup>。通常, 碱性介质中水分子的解离和 H\*吸附-脱附发生在不同的催化位点, 通过调节反应物在催化剂活性位点的结合能, 可以优化 HER 的动力学<sup>[12-13]</sup>。密度泛函理论(DFT)计算预测了一系列 Ni-M (M=Ti、V、W、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Mo) 双金属催化剂, 发现 Ni-Cu 具有最优的平衡 H\*的吸附-脱附能力, 其电解水 HER 性能更好<sup>[14]</sup>。因此, 析氢催化剂的设计需要整合各个组分的催化优势, 通过调控催化剂的组成、微观形貌、表/界面结构等多个因素, 构筑一个双功能催化剂。

结合文献调研, 电解水制氢催化剂的综合实验方案为: 通过优化实验工艺条件, 设计制备双功能电极催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>, 并进一步考察其物相结构和电化学析氢性能。

## 2 实验内容

### 2.1 实验仪器与试剂

1) 仪器包含: 电子天平、超声清洗仪、恒温水浴锅、真空干燥箱、电化学工作站 CHI660E (上海辰华公司)、热场发射扫描电镜 JSM-7800F (日本电子公司)、X 射线能谱仪 X-MaxN80 (英国牛津仪器公司)、X 射线衍射仪 XRD-7000 (日本岛津公司)、X 射线光电子能谱仪 ESCALAB 250Xi (英国赛默飞公司)。

2) 试剂包含: 泡沫镍(NF)、丙酮、盐酸(HCl)、无水乙醇(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)、氢氧化钾(KOH)、六水硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)、硫酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、五水硫酸铜(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)、超纯水(H<sub>2</sub>O), 所用试剂均为分析纯。

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub> 催化剂的制备

1) 泡沫镍(NF) 前处理

将泡沫镍裁剪成 1.0 cm × 1.5 cm 的小块放入小

烧杯中, 依次用丙酮、3 mol/L 盐酸、无水乙醇超声清洗 15 min, 去除 NF 表面油污, 将处理好的泡沫镍浸泡在无水乙醇中待用。

### 2) 溶液配置

电子天平分别称取  $60-x$  mmol 的 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $x(x=15、20、30、40、45)$  mmol 的 CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 3.5 mg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 超纯水溶解, 1000 mL 容量瓶定容, 配置成 Ni:Cu 摩尔比分别为 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 的电镀溶液。配置 1 mol/L KOH 电解液 1000 mL。

### 3) NiCu/NF 催化剂的制备

使用电化学工作站, 装配三电极体系: 阴极为工作电极采用预处理好的泡沫镍(NF); 阳极为对电极选用碳棒; 参比电极选用 Ag/AgCl 电极。电沉积条件设置: 电沉积时间分别为 300、600、900、1200、1500 s, 电流密度分别为 -0.05、-0.10、-0.15、-0.20、-0.25 A/cm<sup>2</sup>, 选用不同 Ni:Cu 摩尔比的镀液, 在恒温 30℃ 的条件下, 采用恒电流沉积的实验方法进行电化学沉积, 然后用超纯水清洗催化剂, 放入真空干燥箱干燥。

### 4) NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂的制备

将上一步骤制备的 NiCu/NF 催化剂, 在 1 mol/L KOH 溶液中, 恒温 30℃ 下, 在 0~0.7 V vs. Hg/HgO 电位范围内, 扫速为 5 mV/s, 采用 CV 电化学氧化方法制备 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂, CV 圈数分别设置为 5、10、15、20。将氧化后的催化剂用超纯水清洗干净, 放入真空干燥箱中烘干。

#### 2.2.2 物相表征

运用 FESEM 观察催化剂的表面形貌, 加速电压 5 kV, 工作距离 10 mm, 进行催化剂微观形貌观察; 采用 EDS 面扫描模式测试催化剂微区的元素分布; XRD 测试催化剂的晶体结构, 衍射角  $2\theta$  范围为 10°~90°, 步长为 5°/min; XPS 分析催化剂的表面元素价态。

#### 2.2.3 电化学测试

运用电化学工作站, 在三电极体系中进行电化学测试实验。工作电极为实验制备的 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 电极或者 NiCu/NF 电极; 辅助电极为 4 cm<sup>2</sup> 的石墨电极; 参比电极为 Hg/HgO 电极。电解质: 1 mol/L KOH 溶液, 恒温 30℃ 下测试。

电极析氢测试前, 先进行活化处理, 采用循环伏安法(CV)在电势范围为 -0.6~0 V vs. RHE

下以 50 mV/s 的速度扫描 30 圈, 待电极稳定; 再用线性扫描伏安法(LSV)以扫描速度为 1 mV/s, 在电势范围 -1.0~0.1V vs. RHE 测试极化曲线, 其中 LSV 曲线进行了溶液电阻 IR 校正, 以 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下对应的过电位来评判其 HER 活性; 应用 Tafel 斜率研究催化剂的动力学特性; 采用电化学阻抗测试(EIS)评价催化剂的电荷转移特征; 通过计时电位法(CP)评判催化剂的稳定性。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 制备工艺条件的优化

按照催化剂的制备步骤 3、步骤 4 制备了不同实验工艺条件下的双过渡金属催化剂, 对比催化剂的 HER 活性, 优化制备工艺条件。全班分为 8 个实验小组, 通过单因素控制方法, 分别完成 4 个工艺条件的优化(电沉积时间、电流密度、镀液金属浓度和电氧化圈数), 每两组分别完成一个工艺条件的优化和重现。不同工艺条件下催化剂 HER 的 LSV 曲线如图 1 所示, 分别考察了电沉积时间、不同 Ni:Cu 比的镀液、电沉积电流密度的 NiCu/NF 催化剂和 CV 氧化圈数的 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂的 HER 活性。通过催化剂 HER 活性对比, 确定在电沉积时间 600 s、镍铜比 3:1、沉积电流密度 -250 mA/cm<sup>2</sup>、氧化圈数 10 C 条件下制得的催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 的析氢活性最好。

### 3.2 形貌与结构表征

对制备的催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 和 NiCu/NF 进行了物相表征。催化剂的 FESEM 图如图 2 所示, 可以看出 NiCu/NF 的微观形貌为 50~200 nm 的小球, 表面较圆润, 而 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 的小球表面更粗糙, 并有少量片层形貌出现。

运用 Jade 软件分别对 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF、NiCu/NF、NF 这 3 个催化剂的 XRD 测试结果进行分析, 并用 Origin 作图。催化剂的 XRD 图如图 3 所示, 对比显示 NF 的晶体结构与 Ni 标准谱图(PDF 04-0850)相吻合,  $2\theta$  为 44.5°、51.8°、76.4°的衍射峰分别对应金属 Ni (111)、(200)、(220) 3 个晶面, 而 NiCu/NF 衍射峰均向小角度偏移, 表明单质 Cu 进入了 Ni 的晶格, 形成了 NiCu 合金。电化学氧化后, 催化剂中引入了 O 原子, 衍射峰变宽, 峰的位置向单质铜偏移, 跟合金 Cu<sub>0.81</sub>Ni<sub>0.19</sub>

(PDF 47-1406)的特征衍射峰一致,表明 NiCu 合金中镍部分氧化,但 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiO 的衍射峰未明

显检测出来,可能是其含量少或者以非晶态的形式存在, NiCu 合金是主要的相。

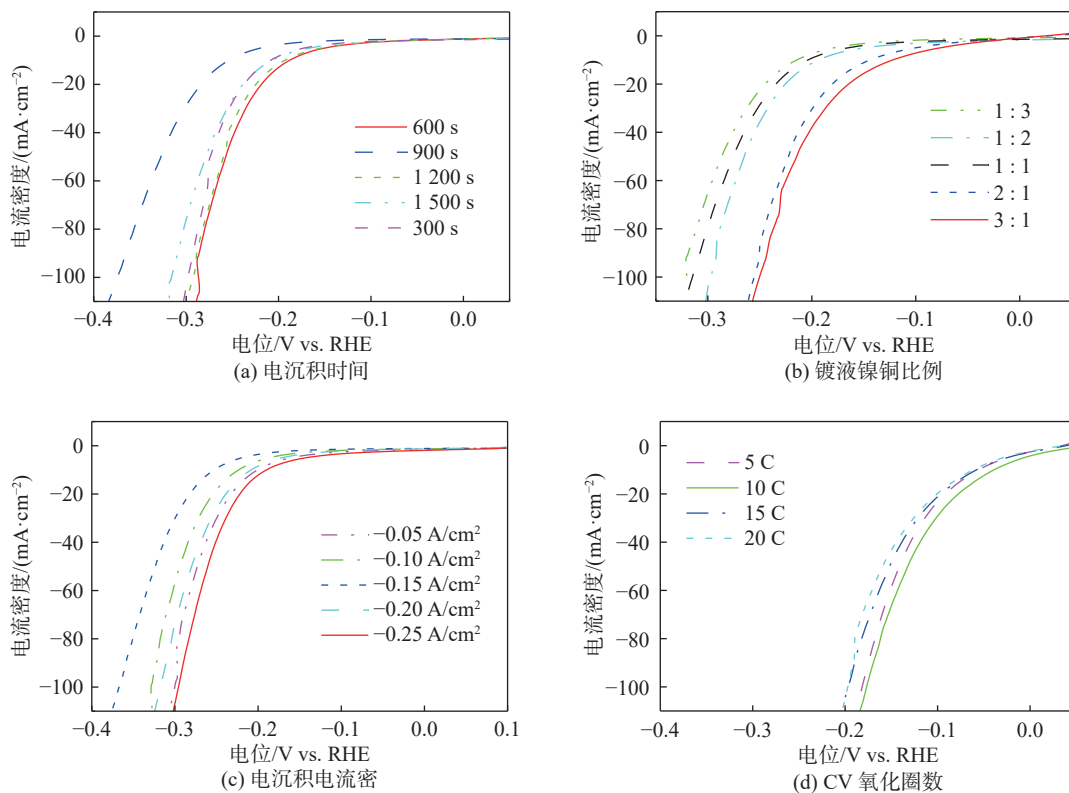


图 1 不同实验条件制备的催化剂的 LSV 曲线图

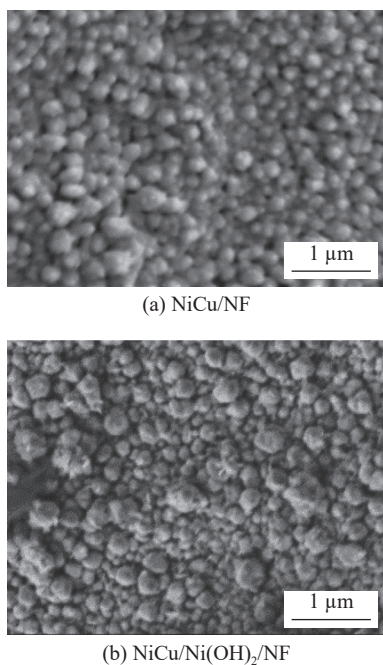


图 2 催化剂的 FESEM 图

采用 EDS 面扫描模式测试了催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 的微区元素组成及分布,如图 4 所

示,电极催化剂主要是由 Ni、Cu 和 O 元素组成并均匀分布,其中少量的 C 元素由对电极(碳棒)引起的。

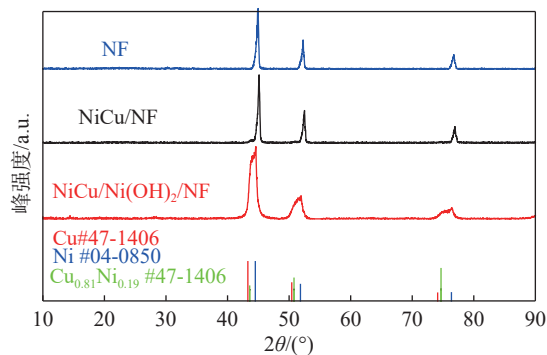
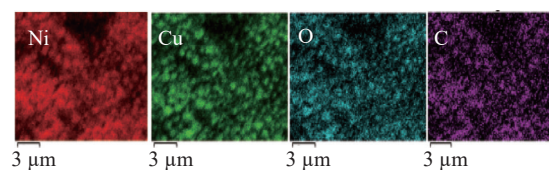
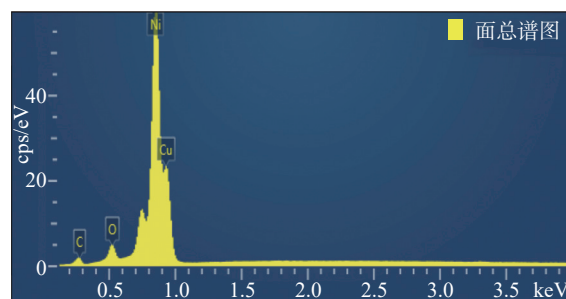
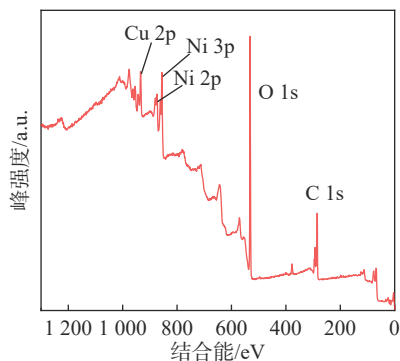


图 3 不同催化剂的 XRD 图

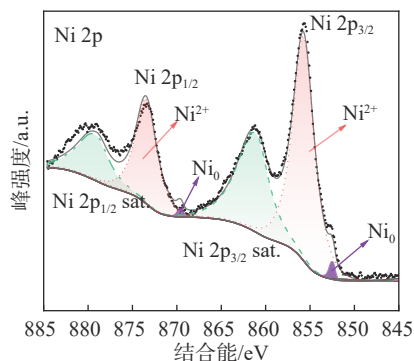
XPS 是分析样品表面元素价态的重要手段,催化剂的 XPS 全谱图如图 5(a) 所示,表明催化剂表面存在 Ni、Cu、O、C 元素。高分辨 Ni 2p 的 XPS 图如图 5(b)所示,展示了结合能在 852.58 eV 和 870.09 eV 处的特征峰是自旋-轨道耦合得到,归属于 Ni 的金属态。此外,位于 855.58 eV 和 873.28 eV 处的双峰分别归属于 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub>

轨道, 对应于 Ni<sup>2+</sup>。如图 5(c) 所示, 结合能为 932.48 eV 和 951.83 eV 处的双峰归属于金属 Cu, 同时还检测到了催化剂表面氧化所产生的 Cu<sup>2+</sup> 氧化态。结合 O 1s 的 XPS 图如图 5(d) 所示, 结合能在 529.38 eV 和 532.88 eV 处的吸收峰是金属氧化物(M-O)和氢氧化物(M-OH)中氧的特征峰, 由于镍与铜电极电势差距较大, 单质镍比铜更容易氧化, 推测催化剂中的氢氧化物为 Ni(OH)<sub>2</sub>/NiO。

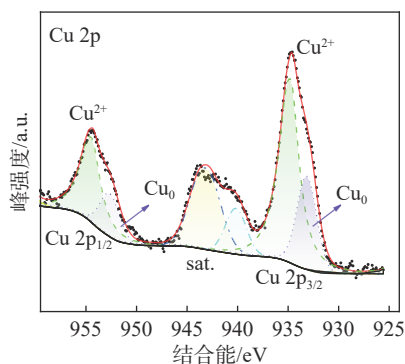
综上所述, 在电沉积时间 600 s、镍铜比 3:1、沉积电流密度 -0.25 A/cm<sup>2</sup>、氧化圈数 10 C 的条件下在泡沫镍基底上制备的电催化剂具有良好的微观形貌。从 XRD、EDS 和 XPS 综合分析, 泡沫镍基底成功沉积了 NiCu 双金属, 并且经过部分电化学氧化引入了镍的氢氧化物 Ni(OH)<sub>2</sub>, 从而证明 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub> 催化剂成功制备。

(a) NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂的 Mapping 图(b) NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂的 EDS 谱图图 4 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂的成分分析图

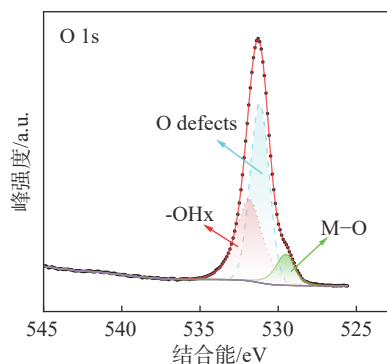
(a) 催化剂的 XPS 全谱图



(b) Ni 2p XPS 图



(c) Cu 2p 的 XPS 图



(d) O 1s 的 XPS 图

图 5 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂的 XPS 图

### 3.3 电化学性能测试

为了考察催化剂电解水 HER 性能, 在 1 mol/L KOH 电解液中, 采用标准三电极体系进行 LSV 测试。对比泡沫镍 NF、NiCu/NF、NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 和 20% Pt/C 这 4 种催化剂的 LSV 曲线如图 6(a) 所示, NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 的析氢性能远优于泡沫

镍 NF, 电流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 100 mA/cm<sup>2</sup> 的过电位分别为 56.76 mV 和 181.29 mV, 较 NiCu/NF 分别降低了 75.25 mV 和 56.16 mV, 接近 20% Pt/C 的活性, 对应的过电位如表 1 所示。实验结果表明在 NiCu/NF 中引入部分 Ni(OH)<sub>2</sub> 后, 明显降低了析氢过电位, 提高了析氢活性。

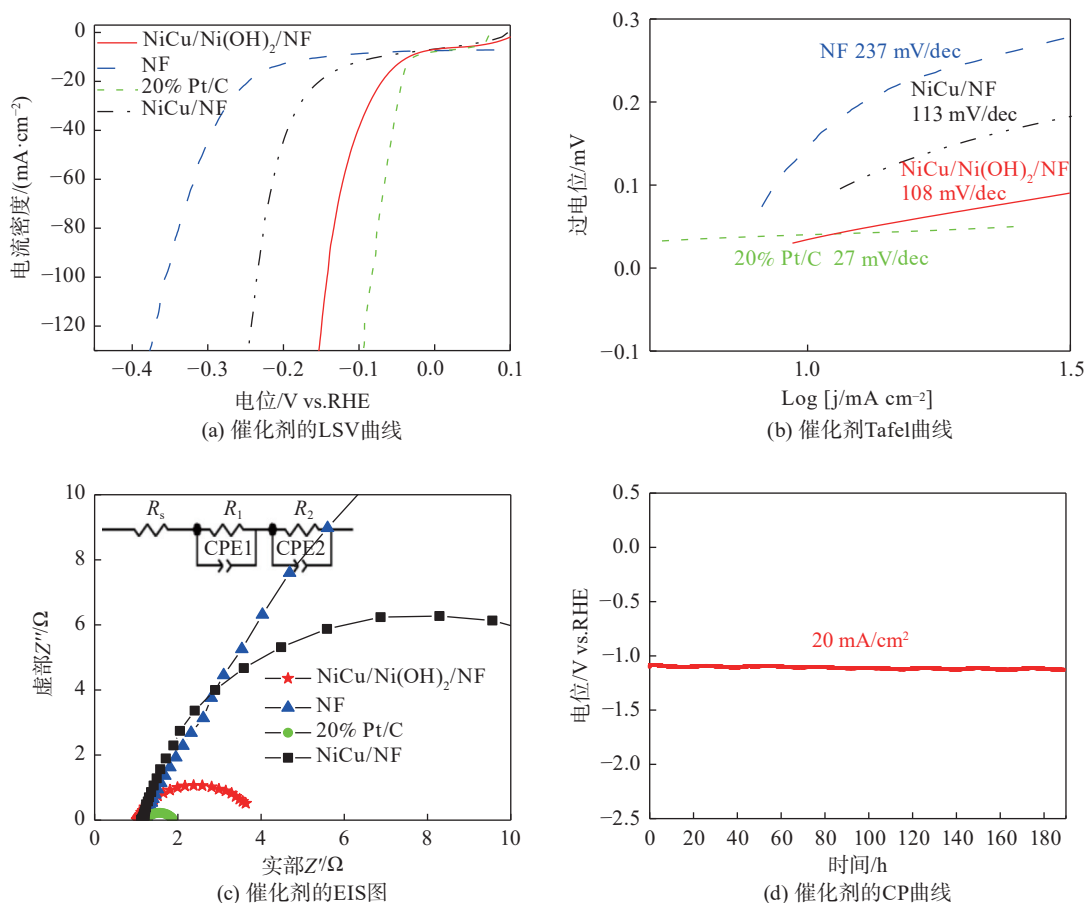


图 6 催化剂在 1 mol/L KOH 中的电化学性能图

表 1 催化剂不同电流密度的过电位(1 mol/L KOH)

催化剂	过电位 (10 mA·cm <sup>-2</sup> )/mV	过电位 (100 mA·cm <sup>-2</sup> )/mV
NF	227.87	361.82
NiCu/NF	132.01	237.45
NiCu/Ni(OH) <sub>2</sub> /NF	56.76	181.29
20%Pt/C	39.41	86.05

Tafel 曲线常用来评估电催化析氢反应动力学性质。较小的 Tafel 斜率往往代表更快的 HER 动力学, 更有利于 HER 反应。如图 6(b) 所示, NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂的 Tafel 斜率为 108 mV/dec, 低于 NiCu/NF 的 Tafel 斜率 113 mV/dec, 表明其有更快的催化反应动力学。

采用电化学交流阻抗(EIS)进一步研究催化剂在电解水 HER 的电荷传输特性, EIS 测试结果如图 6(c) 所示。其中 Nyquist 曲线中高频段的半圆表示了电荷转移阻抗( $R_{ct}$ ), 其值等于高频段半圆直径, 是动力学控制过程<sup>[15]</sup>; 内阻( $R_s$ )与电解液和电器元件系统的电阻有关, 可以通过曲线与实轴的截距获得。对比 4 种催化剂的 Nyquist 曲线, 可以看出, NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 的  $R_{ct}$  和  $R_s$  低于

NiCu/NF 和 NF, 略高于 20% Pt/C, 表明催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 在电解水 HER 过程中具有较快的电荷传输效率和较好的导电性, 其电极的传质和电子的传输能力较强, 有利于提高电化学 HER 活性。

电化学稳定性是评估催化剂能否长期有效使用的一个重要指标。目前, 对催化剂的稳定性测试主要有两种电化学方法: 一是采用循环伏安法(CV)对电极进行重复数千次的老化测试, 比较老化前、后催化活性的变化; 二是计时电位法/计时电流法, 在恒定电流密度/电位下, 测试其长时间连续地催化反应电位/电流密度的变化情况<sup>[16]</sup>。实验采用计时电位法(CP), 在 20 mA/cm<sup>2</sup> 恒电流密度下, NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 催化剂在 1 mol/L KOH 溶液中进行连续测试。结果如图 6(d) 所示, 经过 180 h 的测试, 催化剂的性能没有明显下降, 表明 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF 具有良好的电化学稳定性。

#### 4 结束语

本综合设计实验通过优化电化学沉积和氧

化的工艺条件, 成功制备了电解水析氢催化剂 NiCu/Ni(OH)<sub>2</sub>/NF, 综合应用了 FESEM、EDS、XRD、XPS、CV、LSV、EIS、CP 等实验技术方法。采用 Jade、Origin 等数据分析和作图软件, 考察了电极催化剂的物相结构及其电解水 HER 性能, 丰富了实验教学内容。充分利用大型仪器共享平台的仪器资源, 将实验教学改革与学科前沿研究有效融合, 调动了学生对实验技能学习的积极性, 锻炼了其综合分析问题的能力和创新思维能力, 为实验教学改革提供了示范作用。

### 参考文献

- [1] 谢一凡, 刘慧中, 杨若林, 等. 咖啡因提取的综合性实验教学[J]. 化学教育(中英文), 2019, 40(12): 40-43.
- [2] 董斌, 林家慧, 周亚楠. NiMo-Cu 纳米棒的制备及析氢性能综合实验设计[J]. 实验室技术与管理, 2022, 39(8): 176-180.
- [3] 牛丽丽, 张丽, 王培, 等. 改进型综合化学实验设计: 聚苯胺导电水凝胶的制备与表征[J]. 高分子通报, 2022(9): 74-80.
- [4] 贺占魁, 黄涛, 杨九民. 高校科学研究支撑实验教学机制探究[J]. 实验室研究与探索, 2019, 38(6): 194-197.
- [5] 谢小红. 应用型高校科教产教融合实验教学体系研究[J]. 闽江学院学报, 2022, 43(1): 92-97.
- [6] 徐斯然, 吴奇, 卢帮安, 等. “绿氢”工业化碱性催化剂研究现状及未来展望[J]. 物理化学学报, 2023, 39(2): 38-63.
- [7] 邓子华. 活性析氢催化剂的构筑及性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [8] WANG J, XU F, JIN H, et al. Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: Fundamentals to applications[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1605838.
- [9] SUBBARAMAN R, TRIPKOVIC D, STRMCNIK D, et al. Enhancing hydrogen evolution activity in water splitting by tailoring Li<sup>+</sup>-Ni(OH)<sub>2</sub>-Pt interfaces[J]. *Science*, 2011, 334(6060): 1256-1260.
- [10] 李孟婷, 郑星群, 李莉, 等. 碱性介质中氢氧化和析氢反应机理研究现状[J]. 物理化学学报, 2021, 37(9): 13-29.
- [11] KOU T, CHEN M, WU F, et al. Carbon doping switching on the hydrogen adsorption activity of NiO for hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 590.
- [12] LI F, HAN G, NOH H, et al. Balancing hydrogen adsorption/desorption by orbital modulation for efficient hydrogen evolution catalysis[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 4060.
- [13] HUANG J, HAN J, WU T, et al. Boosting hydrogen transfer during volmer reaction at oxides/metal nanocomposites for efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(12): 3002-3010.
- [14] WANG J, XIN S, XIAO Y, et al. Manipulating the water dissociation electrocatalytic sites of bimetallic nickel-based alloys for highly efficient alkaline hydrogen evolution[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, 61(30): e202202518.
- [15] 刘文超, 吕桂琴. 一步法制备纳米铂/石墨烯及电催化甲醇的交流阻抗和扩散系数测定[J]. 无机化学学报, 2016, 32(7): 1170-1176.
- [16] 饶达强. 镍-钼和镍/氢氧化镍薄膜的电化学制备及析氢性能研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2017.

编辑 葛晋