



## 多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极的制备及其析氢性能

吴 靛<sup>1,2,3</sup>, 李 卓<sup>1,2,3</sup>, 张乾坤<sup>1,2,3</sup>, 肖逸锋<sup>1,2,3</sup>, 周子坤<sup>1,2,3</sup>

- (1. 湘潭大学 机械工程学院, 湘潭 411105;
2. 湘潭大学 焊接机器人及应用技术湖南省重点实验室, 湘潭 411105;
3. 湘潭大学 复杂轨迹加工工艺及装备教育部工程研究中心, 湘潭 411105)

**摘 要:** 采用粉末冶金方法烧结制备了多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极, 讨论不同La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量对电极析氢性能的影响。利用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)等测试手段对电极的微观结构和物相组成进行表征。结果表明: Ni-Cu-Ti合金体系中La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂可有效提高电极材料的电荷传输速率, 多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极在6 mol/L KOH溶液中表现出良好的析氢催化活性, 其整体析氢催化活性明显优于多孔Ni-Cu-Ti、Ni-Cu-W、Ni-Cu-Co、Ni-Cu-Zr和Ni-Cu电极; 当烧结温度为1000 °C时, 成分为Ni-Cu-Ti-9La的多孔复合电极具有最佳的析氢催化性能, 其Tafel斜率为63.18 mV/dec, 电流密度在10 mA/cm<sup>2</sup>时过电位为1077 mV(vs Hg/HgO), 多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极催化活性的提高得益于d轨道左半金属元素La和右半金属元素Ni、Cu之间的协同作用和其真实表面积的增大。

**关键词:** Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极; 多孔材料; 粉末冶金; 析氢性能

文章编号: 1004-0609(2022)-07-2006-13

中图分类号: TG146

文献标志码: A

**引文格式:** 吴 靛, 李 卓, 张乾坤, 等. 多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极的制备及其析氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 2006–2018. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40180

WU Liang, LI Zhuo, ZHANG Qian-kun, et al. Preparation and hydrogen evolution performance of porous Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrodes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 2006–2018. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40180

氢能是一种二次能源, 具有热值大、无污染、获取资源广泛等优点, 在未来的新能源发展中占有重要的地位。氢气的获取方法有很多, 其中最常见的是基于析氢反应的电解水制氢, 其具有环境友好、法拉第效率高等优点, 是一种经济的制氢途径<sup>[1-2]</sup>。为了降低析氢反应的过电位以提高析氢效率, 通常需要具备较高活性的电催化剂。迄今为止, 铂族金属被认为是最有效率的析氢催化剂, 但由于其高成本和稀缺性阻碍了它们在析氢行业的应

用, 因此, 寻找一种活性高、耐用的廉价催化剂来代替贵金属是十分必要的<sup>[3-5]</sup>。Ni作为一种廉价的材料, 由于其良好的电催化性能得到了广泛的研究, 提升Ni的电催化活性的常见方式是在Ni中引入其他金属元素或金属化合物<sup>[6-9]</sup>。

在Ni基合金电解析氢材料中, Ni-Cu合金因为其优异的析氢性能, 得到了科研人员的广泛关注。孙强强等<sup>[10]</sup>指出Ni电极中Cu的掺入能改善其导电性, 并且Ni和Cu之间的协同作用能提高电极的本

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2018JJ3505)

收稿日期: 2021-04-21; 修订日期: 2021-09-29

通信作者: 肖逸锋, 教授, 博士; 电话: 13107322821; E-mail: xiaoyifeng@xtu.edu.cn

征催化活性。YU等<sup>[11]</sup>以Ni、Cu粉末通过粉末冶金方式得到多孔Ni-Cu合金,其比表面积大,开孔率超过31.5%,Ni和Cu的协同作用及其无限固溶性质使多孔Ni-Cu合金在碱性水溶液中具有较好的耐腐蚀性能和较高的电催化活性。

不仅是Cu元素,其他金属元素的引入也能提高Ni的催化活性。刘秋平等<sup>[12]</sup>通过电沉积法制备了Ni-Ti镀层,发现Ti的加入有利于提高镀层电极的析氢催化活性;范晋平等<sup>[13]</sup>在Ni-Mo二元合金镀层中加入W,发现Ni-Mo-W三元合金镀层的析氢反应活性明显高于Ni-Mo二元合金镀层;周琦等<sup>[14]</sup>发现Ni和Co之间产生的协同作用能形成更有利于电子转移的通道,并促进析氢反应的进行;刘善淑等<sup>[15]</sup>通过电沉积法制备了Ni-S-Zr合金电极,发现Zr元素的引入使得形成的三元合金镀层具有较高的析氢催化活性。因此,在Ni中引入何种金属元素是一个非常关键的点。

另一方面,过渡族元素因其特殊的电子层结构,被广泛地应用于改善电极材料的电催化性能上。稀土金属La元素的基态外层电子分布为5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>,其4f轨道能级的能量比5d轨道能级的能量低,使得5d轨道有更多的位置提供给其他电子,因此,La元素和其化合物催化活性很高<sup>[16-17]</sup>。同时,稀土化合物的掺杂可以优化电极的表面形态,细化组织和晶粒,增加电极的比表面积和反应活性位点,降低析氢反应的电荷传递阻抗,提高其交换电流密度,从而提高电极材料的电催化活性<sup>[18-20]</sup>。

本文中在Ni-Cu二元合金的基础上掺杂Ti、W、Co、Zr和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以探究对电极析氢催化活性的影响,通过粉末冶金方法制备了多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极,采用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)等方法表征电极的微观结构和物相组成,通过阴极极化测试、交流阻抗谱测试、循环伏安测试和计时电位法等电化学技术研究多孔电极在6mol/L的KOH溶液中的析氢催化性能,并与相应的多孔镍基三元合金电极进行比较,为新型电解水析氢催化电极的研究提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 电极制备

将纯度为99.9%,粒径为3~5 μm的球形镍粉、

球形铜粉、球形钛粉(长沙天久金属材料有限公司)按5.5:3.5:1的质量比称量,再将粒径为5~7 μm的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>细粉加入到称量好的镍铜钛混合粉末中,质量分数分别为1%、3%、5%、7%、9%、11%、13%和15%(分别记为x=1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15);为了进行对比测试,称量四份Ni、Cu细粉并分别混入Ti粉、W粉、Co粉和Zr粉,质量比均为5.5:3.5:1,并称量质量比为6:4的Ni、Cu细粉,将称量好并混合的粉末分别置于V型混料机上混合12 h后,在压力机(DDJ-50)100 MPa的压力下,保压60 s压制成尺寸为24 mm×8 mm×2 mm方形条状样品;将压制好的样品置于真空加热炉(JTZK1-16)中烧结,加热速度控制在5 °C/min,升温到1000 °C并保温90 min;随炉冷却后将样品浸泡在乙醇溶液中并置于超声波中清洗15 min,干燥后得到多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极。

### 1.2 电极结构表征及性能测试

采用X射线衍射(XRD)(Rigaku D/max-2500、石墨单色仪、Cu K<sub>α</sub>)和扫描电镜(SEM)(NOVA NANOSEM 230)对制备的多孔电极材料的相组成、晶体结构和表面形貌进行分析。孔隙度采用Archimedes法测定,开孔隙度( $\theta_0$ )公式如下:

$$\theta_0 = \frac{\rho_0(m_0 - m_1)}{\rho_1(m_1 - m_2)} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\rho_0$ 为纯水密度; $\rho_1$ 为石蜡密度; $m_0$ 为干燥多孔材料质量; $m_1$ 为充满石蜡的多孔材料在空气中的质量; $m_2$ 为充满石蜡的多孔材料在纯水中的质量。使用FBP-3III型多孔性能检测仪测试多孔材料的透气度和平均孔径,透气率计算公式如下:

$$K = \frac{Q}{\Delta p \cdot A} \quad (2)$$

式中: $K$ 为透气率; $Q$ 为气体通过多孔材料的流量; $A$ 为多孔材料测试区域的面积; $\Delta p$ 为作用在多孔材料上下表面的气体静压差。多孔材料的平均孔径计算公式如下:

$$d = \frac{4\gamma \cdot \cos \theta}{\Delta p} \quad (3)$$

式中: $d$ 为孔径大小; $\gamma$ 为液体介质的表面张力; $\theta$ 为液体介质和多孔材料的接触角; $\Delta p$ 为作用在多孔材料上下表面的气体静压差。

用CS350电化学工作站(CHI660D,上海辰华

仪器公司)对电极材料进行电化学测试。测试所用的工作电极为所烧结的多孔电极,辅助电极为铂片电极,参比电极为Hg/HgO电极,电解液为6 mol/L的KOH溶液。在测试之前,先把暴露的几何表面积为1 cm<sup>2</sup>的工作电极固定在三口烧瓶中并置于电解液中进行阴极活化(过电位为-0.3 V)30 min,以去除电极表面存在的氧化层,然后进行阴极极化测试,测量范围为-0.01~-2.0 V(vs Hg/HgO),扫描速度为4 mV/s。所测量的电化学阻抗的频率为10 kHz~0.01 Hz,振幅为10 mV。工作电极表面距离鲁金毛细管尖端约1 mm,以降低能量损耗和减少其他因素的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极的物相分析

图1(a)所示为多孔Ni-Cu-Ti电极掺杂了不同含量La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后的XRD谱。其中,Ni-Cu-Ti-xLa中的x表示掺杂质量分数x%的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。由图1(a)可知,所有电极的XRD谱中都出现了CuNi、Ni<sub>3</sub>Ti和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的相衍射峰,CuNi在43.9°、51.1°和75.3°处的这三个强峰分别对应(111)、(200)和(220)晶面(PDF #65-9048),其余峰由于含量较小表现为弱峰。其中,Ni<sub>3</sub>Ti的峰出现在22.6°、42.3°、46.5°、60.8°和74.3°处,相对于标准的卡片PDF #75-0878整体峰

位向左偏移,这可能是混杂了体积更大的Cu原子导致的晶面间距变大;La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的峰对应PDF #05-0602和PDF #54-0213两张卡片;TiO出现在36.2°和42.0°处(PDF #86-2352),分别对应(111)和(200)晶面;在29.2°和48.7°处出现了La的峰,分别对应(111)和(220)晶面(PDF #02-0607)。3La到15La的图谱中,在42.0°处新出现了一个TiO峰,这表明TiO的含量有所增加,因此,可以推测La的出现是由于在材料烧结过程中Ti和La之间发生了电子的转移。如图1(b)所示,多孔Ni-Cu-Ti-9La复合电极和多孔Ni-Cu-Ti电极具有相似的相组成,掺杂La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后微量的CuTi相和NiTi相消失,出现了新的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和La相,同时三大主峰(111)、(200)和(220)的强度大幅降低。

### 2.2 多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>电极的表面形貌及结构

图2所示为多孔Ni-Cu-Ti电极和掺杂了不同含量的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后电极表面的SEM像。从图2中可以看出,随着La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的增大,多孔材料的组织和孔隙逐渐变小,表面粗糙度逐渐增大,当La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量达到9%时,孔隙还较为丰富,骨架中可见细小且均匀的孔洞,当La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量达到15%时,电极只形成了极其少量的孔隙。

为了进一步探究多孔Ni-Cu-Ti电极材料掺杂La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后的孔隙变化规律,对多孔电极材料的孔结构参数进行了测量,结果如表2所示。由表2可以

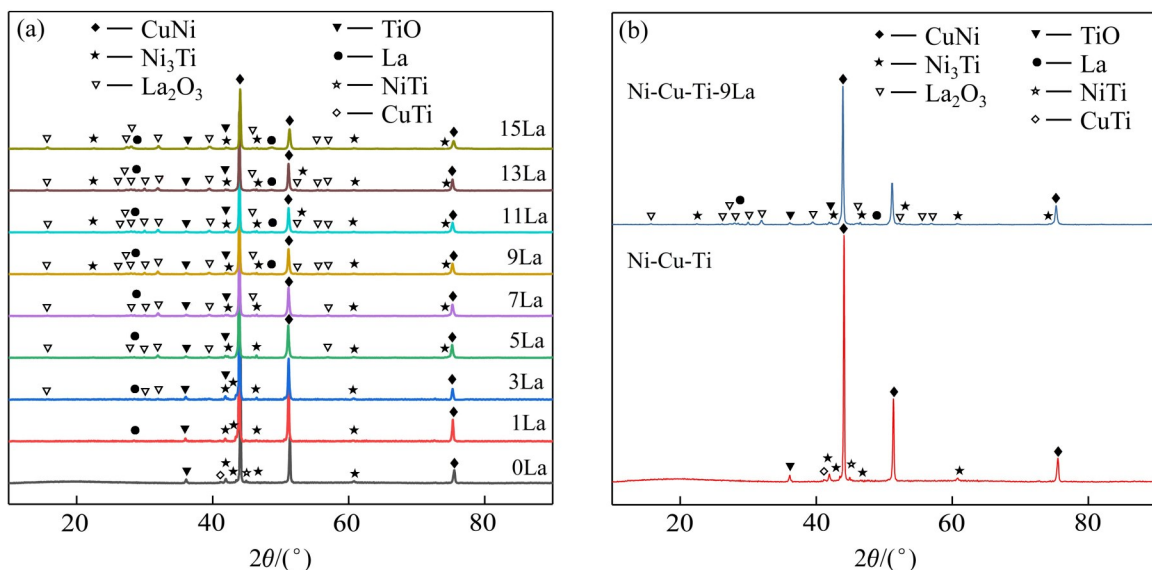


图1 不同La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的Ni-Cu-Ti-xLa多孔电极以及未掺杂La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的多孔电极的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of porous Ni-Cu-Ti-xLa electrodes with different La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping(a); 9% doped and undoped La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porous electrodes(b)

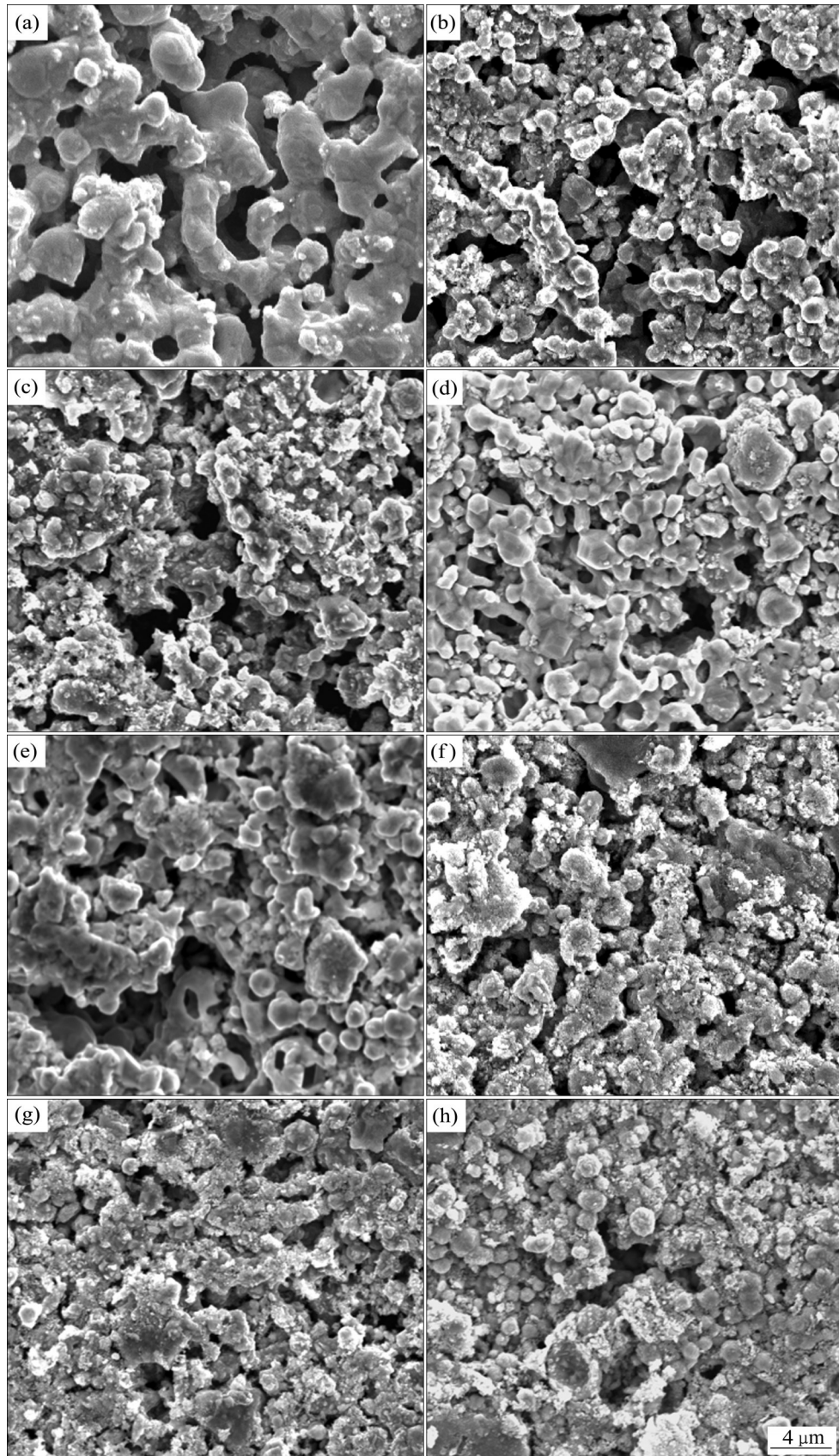


图2 不同La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的Ni-Cu-Ti-xLa多孔电极的SEM像

Fig. 2 SEM images of porous Ni-Cu-Ti-xLa electrodes with different La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping levels: (a)  $x=1$ ; (b)  $x=3$ ; (c)  $x=5$ ; (d)  $x=7$ ; (e)  $x=9$ ; (f)  $x=11$ ; (g)  $x=13$ ; (h)  $x=15$

看出, 电极掺杂了 $\text{La}_2\text{O}_3$ 后孔隙率出现一定程度的下降, 这是由于 $\text{La}_2\text{O}_3$ 相和La相组成的颗粒状组织弥散分布在电极内部孔隙的表面, 使孔隙的空间减小, 而电极表面的粗糙度得到了极大提高, 掺杂量为1%~9%的电极孔隙率在30%左右, 而当掺杂量为11%时孔隙率下降到27.5%左右。透气率和平均孔径也随着 $\text{La}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增多而减小。通常来说, 在孔隙率一定的条件下, 孔径越小, 材料的表面积就越大, 故其析氢性能越好, 但小孔径会使材料的透气率下降, 过低的透气率会影响氢气的释放, 也会造成析氢性能的下降。因此, 控制好电极的孔隙率, 孔径和透气率三者之间的平衡也很关键。综合SEM像来看, 当掺杂量超过11%后, 电极内部相当一部分的孔隙空间被 $\text{La}_2\text{O}_3$ 相和La相填充。

图3(a)和3(b)所示分别为1000 °C下烧结的多孔

Ni-Cu-Ti 电极和多孔Ni-Cu-Ti-9La复合电极的SEM像。可以看出, 未掺杂 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的Ni-Cu-Ti电极的表面较光滑, 孔隙丰富, 结构组织饱满且贯通; 而当掺杂了 $\text{La}_2\text{O}_3$ 后, 电极组织和孔隙变小, 表面呈现大量细小不规则的颗粒状结构, 这种结构使电极的表面粗糙度增大, 因而增大了其真实表面积。

图4(a)和(b)所示分别为多孔Ni-Cu-Ti电极和多孔Ni-Cu-Ti-9La复合电极在相同放大倍数下的背散射电子成像。与Ni-Cu-Ti电极相比, Ni-Cu-Ti-9La电极中出现了新生成的白色相, 从表1所示的各测试点的EDS成分测试结果来看, 浅灰色的区域为 $\text{Ni}_3\text{Ti}$ 相, 而深灰色的区域为CuNi相, 白色的区域中La和O原子的含量并不符合 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的摩尔比, 因此表明该区域由弥散在组织中的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 相和La相组成, 这进一步验证了XRD的结果。同时, 从背散

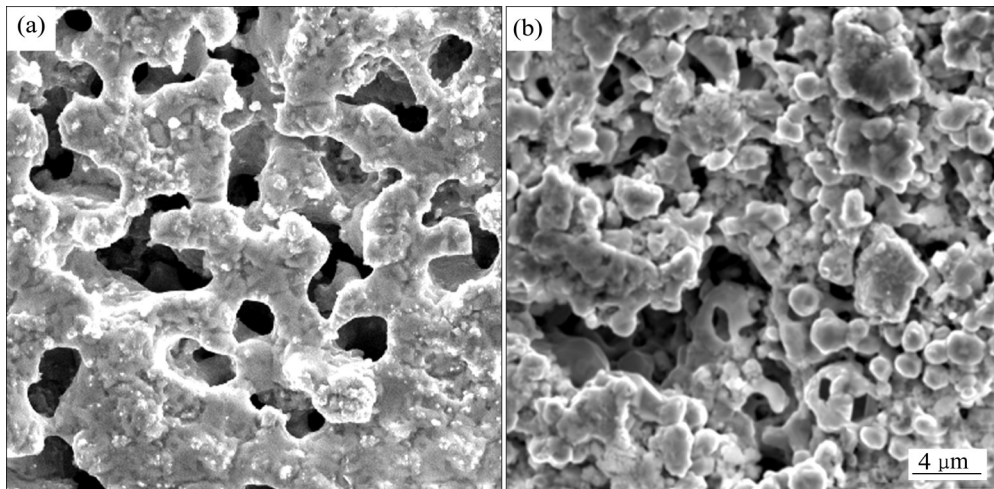


图3 多孔Ni-Cu-Ti和Ni-Cu-Ti-9La电极的SEM像

Fig. 3 SEM images of porous Ni-Cu-Ti(a) and Ni-Cu-Ti-9La(b) electrodes

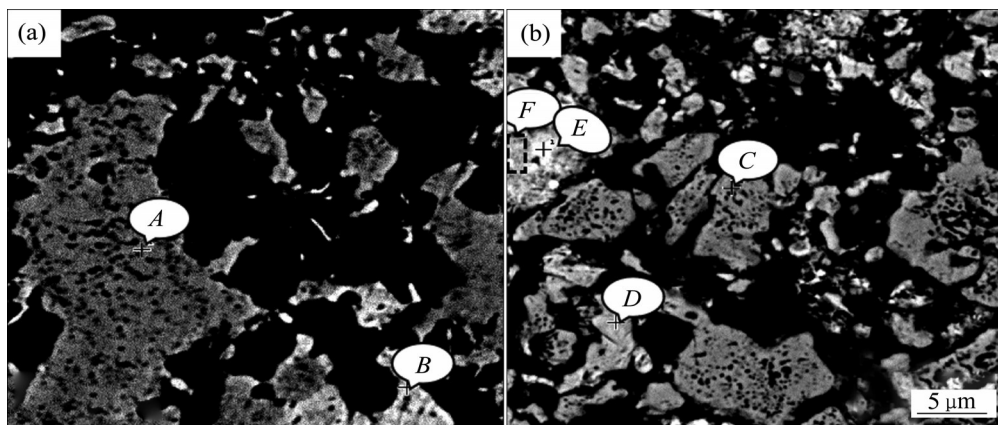


图4 多孔Ni-Cu-Ti和Ni-Cu-Ti-9La电极的BSE像

Fig. 4 BSE images of porous Ni-Cu-Ti(a) and Ni-Cu-Ti-9La(b) electrodes

表1 图3中各测试点的EDS成分测试结果

Table 1 EDS component test results of each test point shown in Fig. 3

Point	Mass fraction/%				
	Ni	Cu	Ti	La	O
A	77.92	-	22.08	-	-
B	50.40	49.60	-	-	-
C	72.62	-	27.38	-	-
D	48.48	51.52	-	-	-
E	-	-	-	40.62	59.38
F	-	5.61	6.82	65.32	22.26

表2 多孔 Ni-Cu-Ti 和 Ni-Cu-Ti-9La 电极的孔结构参数

Table 2 Pore structure parameters of porous Ni-Cu-Ti and Ni-Cu-Ti-9La electrodes

Porous electrode	Mean pore size/ $\mu\text{m}$	Porosity/%	Air permeability/ $(\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1})$
Ni-Cu-Ti	1.86	38.80	17.88
Ni-Cu-Ti-1La	1.56	31.71	13.79
Ni-Cu-Ti-3La	1.29	31.06	12.57
Ni-Cu-Ti-5La	1.05	29.98	11.54
Ni-Cu-Ti-7La	0.94	30.01	10.70
Ni-Cu-Ti-9La	0.85	30.97	9.88
Ni-Cu-Ti-11La	0.74	27.45	9.64
Ni-Cu-Ti-13La	0.68	27.73	9.45
Ni-Cu-Ti-15La	0.65	27.62	9.27

射图中也能看出两种电极的孔隙率都比较高, 显然, Ni-Cu-Ti-9La 电极的孔隙度和组织比 Ni-Cu-Ti 电极的更小, 并且组织也更加均匀致密。

## 2.3 多孔 Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极的催化析氢性能

### 2.3.1 阴极极化曲线和塔菲尔斜率

在电极的阴极极化中, 同一电位对应的电流密度越大或同一电流密度对应的析氢电位越正, 则表示电极材料的析氢催化活性越高<sup>[21]</sup>。图5所示为掺杂了不同含量 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的多孔 Ni-Cu-Ti-xLa 复合电极材料的阴极极化曲线。如图5(a)和(b)所示, 当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量为 1%~9% 时, 随着掺杂量的增大, 电极在同等电流密度下的析氢过电位逐渐正移, 这表示电极的析氢性能逐渐得到提升; 而当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量为 9%~15% 时, 随着掺杂量的增大, 电极的析氢过电位反而负移, 其析氢性能逐步降低, 但性

能最弱的 Ni-Cu-Ti-15La 的析氢活性也比 Ni-Cu-Ti-3La 的高。当 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂量为 9% 时, 多孔电极的析氢活性达到峰值, 析氢性能最为优越。这可以用先前测试的结果来解释, 当掺杂量小于 9% 时, 随着掺杂量的增大, 虽然孔隙率的降低会造成电极表面积的减小, 但其增大的表面粗糙度使电极拥有更大的表面积, 弥补甚至超过了孔隙率带来的影响, 同时, 孔径的减小也进一步增强了电极的析氢活性; 而当掺杂量超过 9% 时, 过小的透气率阻碍了反应过程中氢气的释放, 由此降低了电极的析氢性能, 比较图5(a)和(b)可知, Ni-Cu-Ti-15La 的析氢活性比 Ni-Cu-Ti-3La 要更高, 这说明透气率的影响要低于孔径、粗糙度及协同作用带来的收益。塔菲尔斜率可以用来反映材料的本征析氢催化活性, 塔菲尔斜率的绝对值越低, 表示反应越容易进行, 在这里, 所有的塔菲尔斜率都用绝对值表示, 根据 Tafel 公式可知过电位  $\eta$  与电流密度  $J_0$  关系如下:

$$\eta = a + b \lg J_0 \quad (4)$$

式中:  $a$  是 Tafel 截距;  $b$  是塔菲尔斜率;  $J_0$  为交换电流密度。图5(c)所示为不同合金电极的阴极极化测试的结果, 其电化学参数如表3所示。当电流密度在  $-1100 \text{ mA/cm}^2$  时, 多孔 Ni-Cu-Ti-9La 复合电极的析氢过电位为  $-1331 \text{ mV}$ , 而多孔 Ni-Cu-Ti、Ni-Cu-W、Ni-Cu-Co、Ni-Cu-Zr 和 Ni-Cu 电极对应的析氢过电位分别为  $-1450$ 、 $-1526$ 、 $-1671$ 、 $-1675$  和  $-1710 \text{ mV}$ , 可以看出多孔 Ni-Cu-Ti-9La 复合电极拥有最正的析氢过电位, 表明多孔 Ni-Cu-Ti-9La 复合电极的析氢性能最优秀。取 Ni-Cu-Ti-9La 和 Ni-Cu-Ti 极化曲线的强极化区进行线性拟合, 塔菲尔拟合曲线如图5(d)所示, 多孔 Ni-Cu-Ti-9La 复合电极和多孔 Ni-Cu-Ti 电极的塔菲尔斜率分别为  $63.18 \text{ mV/dec}$  和  $71.53 \text{ mV/dec}$ , 表明 Ni-Cu-Ti-9La 的析氢反应速率更快, 拥有更高的本征析氢催化活性, 这进一步证明了多孔 Ni-Cu-Ti-9La 电极析氢性能的优越。

### 2.3.2 反应活化能

反应活化能可以作为评价催化性能的参数指标, 计算反应活化能的 Arrhenius 公式如下<sup>[22]</sup>:

$$\lg J_0 = \lg A - E_a / (2.303RT) \quad (5)$$

式中:  $J_0$  为交换电流密度;  $A$  为频率因子, 只与反

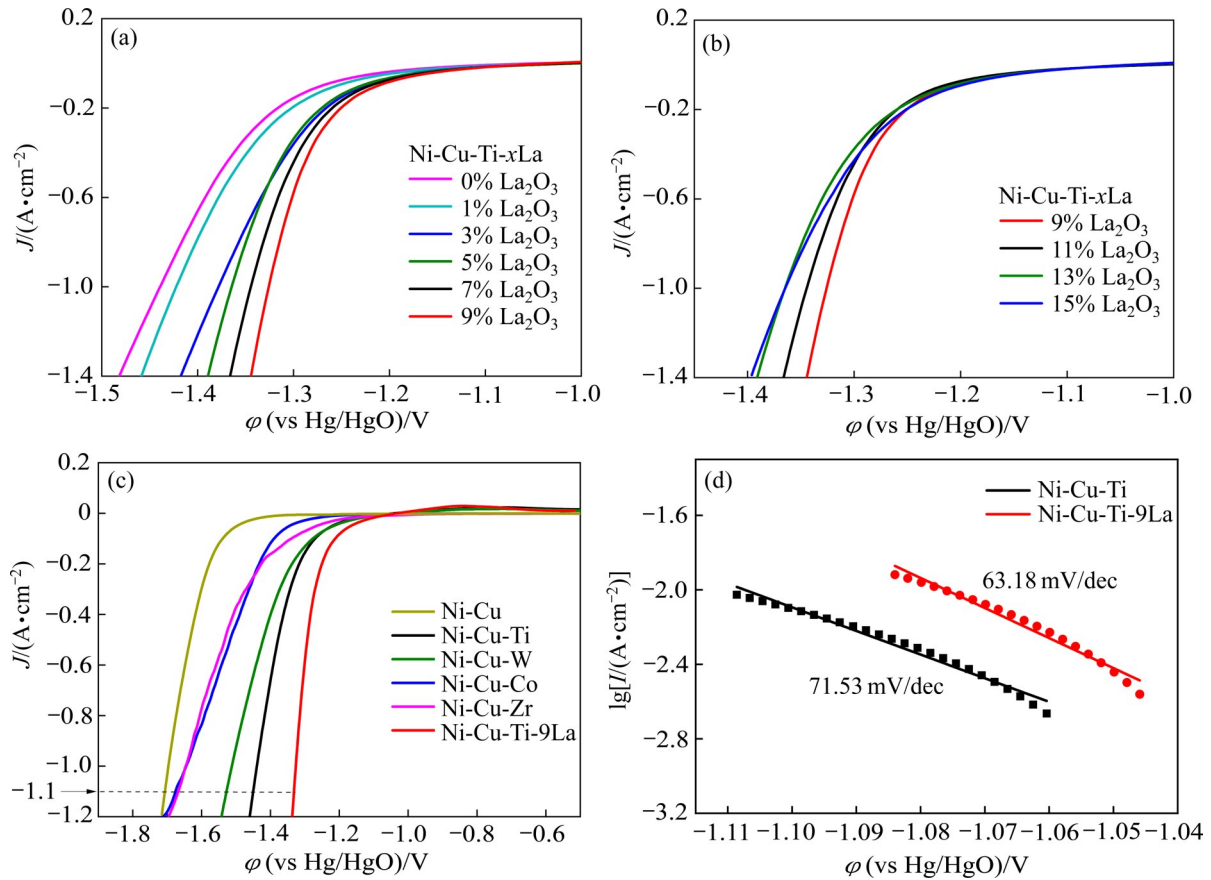


图5 多孔Ni-Cu-Ti-xLa电极的阴极极化曲线, 掺杂不同元素的Ni-Cu基多孔电极的阴极极化曲线以及多孔Ni-Cu-Ti和Ni-Cu-Ti-9La电极的Tafel拟合斜率

Fig. 5 Cathodic polarization curves of porous Ni-Cu-Ti-xLa electrodes((a), (b)), cathodic polarization curves of Ni-Cu based porous electrodes doped with different elements(c) and Tafel fittings of porous Ni-Cu-Ti and Ni-Cu-Ti-9La electrodes slopes(d)

表3 不同多孔电极的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of different porous electrodes

Porous electrode	$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_0/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Onset potential (vs Hg/HgO)/V	$\varphi_{-1.1 \text{ A/cm}^2}/\text{V}$
Ni-Cu	-383.63	$2.26 \times 10^{-4}$	-1.49	-1.710
Ni-Cu-Zr	-190.56	$0.24 \times 10^{-3}$	-1.25	-1.671
Ni-Cu-Co	-199.03	$0.31 \times 10^{-3}$	-1.32	-1.675
Ni-Cu-W	-153.63	$0.87 \times 10^{-3}$	-1.19	-1.526
Ni-Cu-Ti	-71.53	$1.39 \times 10^{-3}$	-1.04	-1.450
Ni-Cu-Ti-9La	-63.18	$6.28 \times 10^{-3}$	-1.02	-1.331

应本性有关;  $E_a$ 为反应活化能;  $R$ 为摩尔气体常数;  $T$ 为热力学温度。图6(a)和(c)所示为多孔Ni-Cu-Ti-9La复合电极和多孔Ni-Cu-Ti电极在不同温度下的阴极极化曲线, 两种电极的析氢活性都随着温度的升高而增强, 在318 K表现出最佳的活性。如图6(b)和(d)所示, 计算并拟合直线斜率后

求得的多孔Ni-Cu-Ti-9La复合电极和多孔Ni-Cu-Ti电极的反应活化能分别为5.4 kJ/mol和19.54 kJ/mol, 表明Ni-Cu-Ti-9La拥有更高的本征析氢催化活性, 而本征析氢催化活性的提升来源于d轨道左半金属元素La和右半金属元素Ni、Cu之间的协同作用<sup>[23]</sup>。

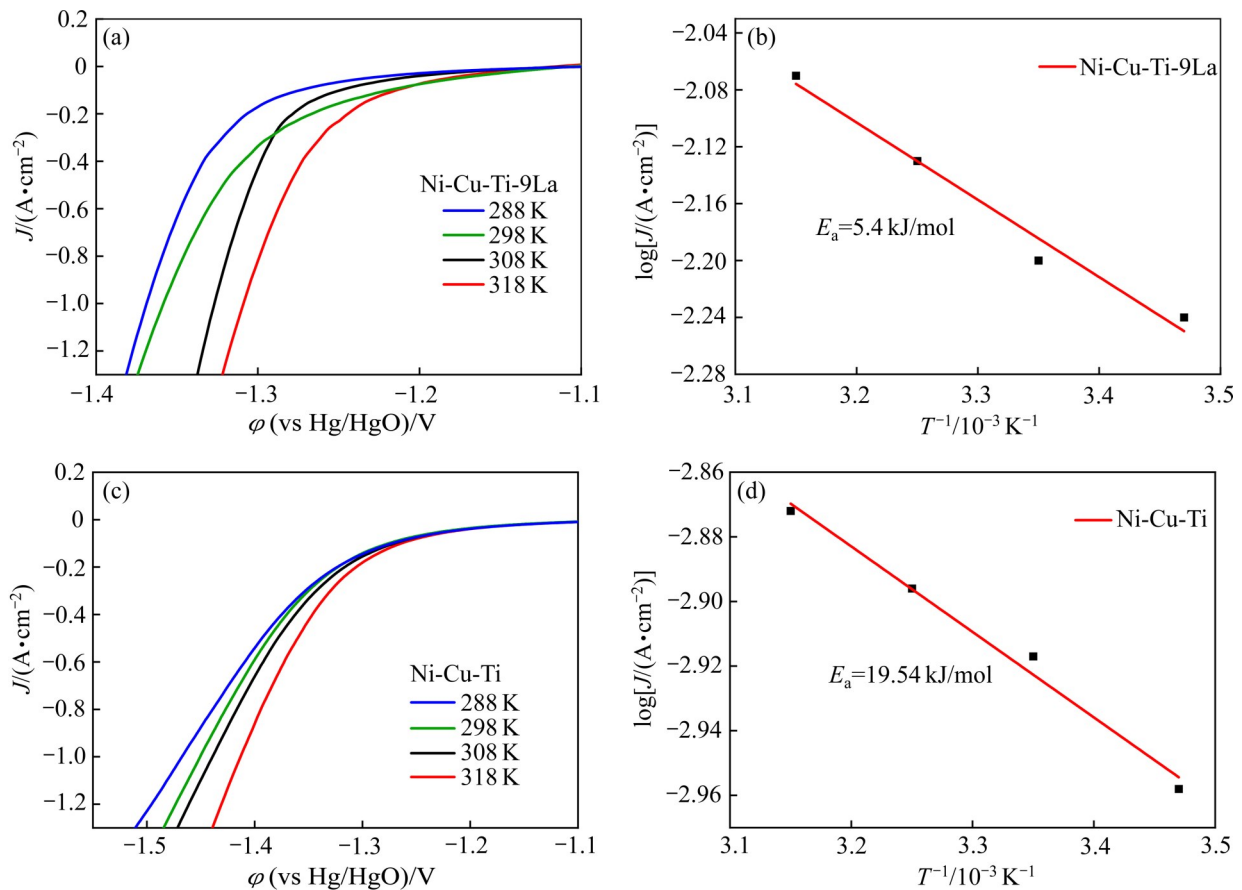


图6 多孔 Ni-Cu-Ti-9La 电极和多孔 Ni-Cu-Ti 电极在不同温度下的阴极极化曲线和 Arrhenius 图

Fig. 6 Cathodic polarization curves ((a), (c)) and Arrhenius diagrams ((b), (d)) of porous Ni-Cu-Ti-9La electrodes and porous Ni-Cu-Ti electrodes at different temperatures

### 2.3.3 析氢稳定性

使用计时电流法对多孔电极进行了稳定性测试, 在 298 K、6 mol/L KOH 电解质中, 将 Ni-Cu-Ti-9La 电极和 Ni-Cu-Ti 电极以恒电位 -850 mV 电解 20 h。图 7(a) 所示为其恒电位电解曲线。由图 7(a) 可知, 经过一定时间的稳定后, Ni-Cu-Ti-9La 复合电极和 Ni-Cu-Ti 电极的电流密度分别稳定在 -350 mA/cm<sup>2</sup> 和 -100 mA/cm<sup>2</sup>, 在 20 h 内的波动均小于 10 mA, 表现出优良的析氢稳定性。图 7(b) 所示为多孔 Ni-Cu-Ti-9La 电极在电位 -1300 mV 下的间断电解曲线(由电极恒电解 2 h 后空气中间断 2 h, 共重复 4 次所得)。由图 7(b) 可知, 第一次间断电解后电流密度下降 32 mA/cm<sup>2</sup>, 而后三次间断电解后电流密度下降均低于 5 mA/cm<sup>2</sup>, 这表明多孔 Ni-Cu-Ti-9La 电极在间歇性电解中也具有优异的稳定性。

图 8 所示为多孔 Ni-Cu-Ti-9La 复合电极在恒电

位 -0.85 V 下经过 20 h 电解析氢后的开路曲线。由图 8 可以看出, 其开路电位上升非常缓慢, 经过 4 h 后, 电位才基本趋向于稳定。这是由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相具有特殊的吸/放氢性能以及 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺杂使得晶格常数变大, 可以提高电极材料的吸氢容量<sup>[24]</sup>。因此, 在多孔 Ni-Cu-Ti-9La 复合电极断电后, 吸附的氢继续保护电极, 导致开路电位缓慢上升。

### 2.3.4 催化析氢机理

电极材料的电荷传输能力是影响其析氢电催化性能的重要因素, 可以对比电极材料在同一过电位下的阻抗图谱来探讨其电荷传输能力<sup>[25]</sup>。图 9(a) 所示为烧结温度 1000 °C 下不同多孔 Ni-Cu-Ti-xLa 复合电极在 298 K、过电位 100 mV 下测试所得的阻抗图, 表现为两个不同的圆弧, 使用双时间常数串联模型进行拟合, 如图 9(b) 插图所示。其中,  $R$  为电解溶液的电阻,  $R_1$  为电解液与电极接触的界面电

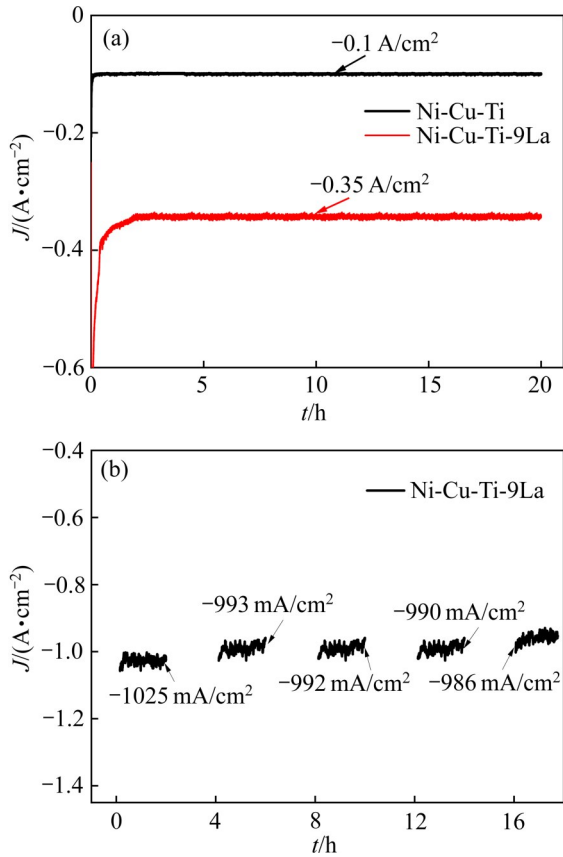


图7 多孔 Ni-Cu-Ti 和 Ni-Cu-Ti-9La 电极的恒电位电解曲线以及多孔 Ni-Cu-Ti-9La 电极的间断电解曲线

Fig. 7 Potentiostatic electrolysis curves of porous Ni-Cu-Ti and Ni-Cu-Ti-9La electrodes(a) and intermittent electrolysis curves of porous Ni-Cu-Ti-9La electrode(b)

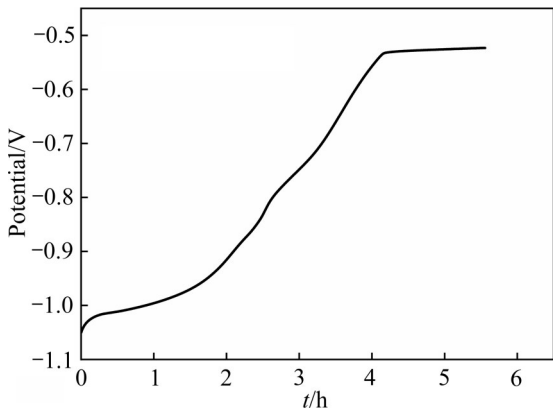


图8 多孔 Ni-Cu-Ti-9La 电极在长时间恒电位电解后的开路曲线

Fig. 8 Open-circuit curve of porous Ni-Cu-Ti-9La composite electrode after long-term potentiostatic electrolysis

阻,  $R_2$  为电荷转移电阻。 $R_2$  的大小约为阻抗圆弧的直径, 故阻抗圆弧对应的直径越小, 电极材料的电荷转移电阻就越小, 析氢反应越容易进行<sup>[26]</sup>。

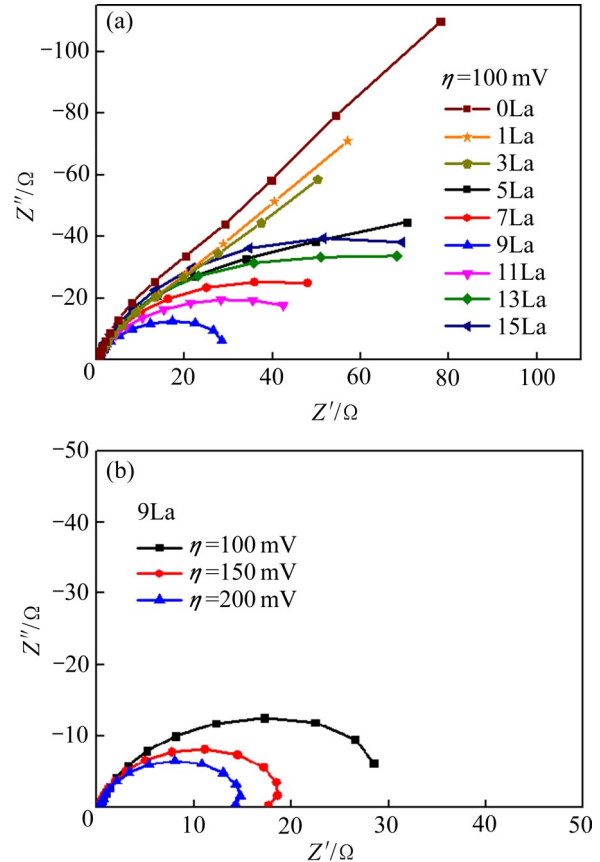


图9 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  掺杂量的多孔 Ni-Cu-Ti-xLa 电极在同一过电位下的 Nyquist 图以及多孔 Ni-Cu-Ti-9La 电极在不同过电位下的 Nyquist 图

Fig. 9 Nyquist diagrams of Ni-Cu-Ti-xLa porous electrodes with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  doping amounts at same overpotential(a) and Nyquist diagrams of porous Ni-Cu-Ti-9La electrodes at different overpotentials(b) (Inset is equivalent circuit diagram)

由图9(a)可知, 当  $\text{La}_2\text{O}_3$  含量为 1%~9% 时, 交流阻抗圆弧对应的直径随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  含量的增大而减小, 表4所示为对阻抗弧拟合后所得各元件的拟合值, 逐渐减小的  $R_2$  值意味着电极的电荷传输能力逐渐增强; 而当  $\text{La}_2\text{O}_3$  含量为 9%~15% 时, 交流阻抗圆弧对应的直径随着  $\text{La}_2\text{O}_3$  含量的增大而增大, 表明对应的阻抗  $R_2$  也逐渐增大, 电极的电荷传输能力逐渐减弱。这说明  $\text{La}_2\text{O}_3$  相降低了电极的阻抗, 增强了电极的电荷传输能力, 促进了析氢反应过程, 有效地提高了电极的析氢活性, 这证明了  $\text{La}_2\text{O}_3$  的掺杂量为 9% 时电极的阻抗最小, 电荷传输能力最强, 这与阴极极化测试的结果相符合。

通过循环伏安测试(CV)来表征多孔电极的真实

表4 不同电极的等效电路图中各元件拟合值

Table 4 Fitting values of each element in equivalent circuit diagram of different electrodes

$w(\text{La}_2\text{O}_3)/\%$	$R/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	25.33	220.23	989.00
1	8.71	80.45	295.10
3	7.74	70.48	275.70
5	2.21	39.60	103.70
7	1.39	29.88	63.61
9	0.64	17.72	31.75
11	1.36	24.65	60.11
13	1.88	32.74	84.62
15	3.94	70.90	93.52

表面积, 在 298 K 温度下、6 mol/L KOH 溶液中、-1.05~-1.10 V(vs Hg/HgO) 区间中对 Ni-Cu-Ti 电极和 Ni-Cu-Ti-9La 电极以不同扫描速度进行扫描, 图 10(a)和 10(b)所示分别为所得 CV 曲线。然后取中间电位 -1.075 V 对应的上下电流密度与扫描速率作图, 结果如图 10(c)所示。电流密度  $J_{\text{dl,ave}} = (J_a + J_c)/2$  与扫描速率之间的公式:

$$J_{\text{dl,ave}} = C_{\text{dl}} (dE/dt) \quad (6)$$

式中:  $C_{\text{dl}}$  是电极的双层电容;  $J_a$  和  $J_c$  分别是阳极和阴极的电流密度, 由  $C_{\text{dl}}$  可以计算出表面粗糙度  $S_{\text{real}} = C_{\text{dl}}/20^{[27]}$ 。

由图 10(c)可知, Ni-Cu-Ti-9La 电极和 Ni-Cu-Ti 电极的  $C_{\text{dl}}$  值分别为 267 mF/cm<sup>2</sup> 和 109 mF/cm<sup>2</sup>, 前者是后者的 2.5 倍左右。这表明 Ni-Cu-Ti-9La 电极的表面粗糙度大于 Ni-Cu-Ti 电极, 拥有更大的真实表面积和更多的反应活性位点。另外, 从表 3 可以得出, Ni-Cu-Ti-9La 电极的实际表观催化活性相对 Ni-Cu-Ti 电极高出 4 倍左右, 而本征催化活性相对只高出 2 倍左右, 可以推测出另一部分实际表观催化活性的增强是来自于粗糙度的增大, 这也说明在 Ni-Cu-Ti 中掺杂 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有效降低了电极的阻抗并提高了其本征催化活性, 同时细化了电极的组织骨架, 掺杂后所形成的颗粒状表面结构增大了电极的表面粗糙度, 提高了材料的真实面积, 使其拥有更多的反应活性位点, 从而使得电极的析氢活性得到极大的增强。

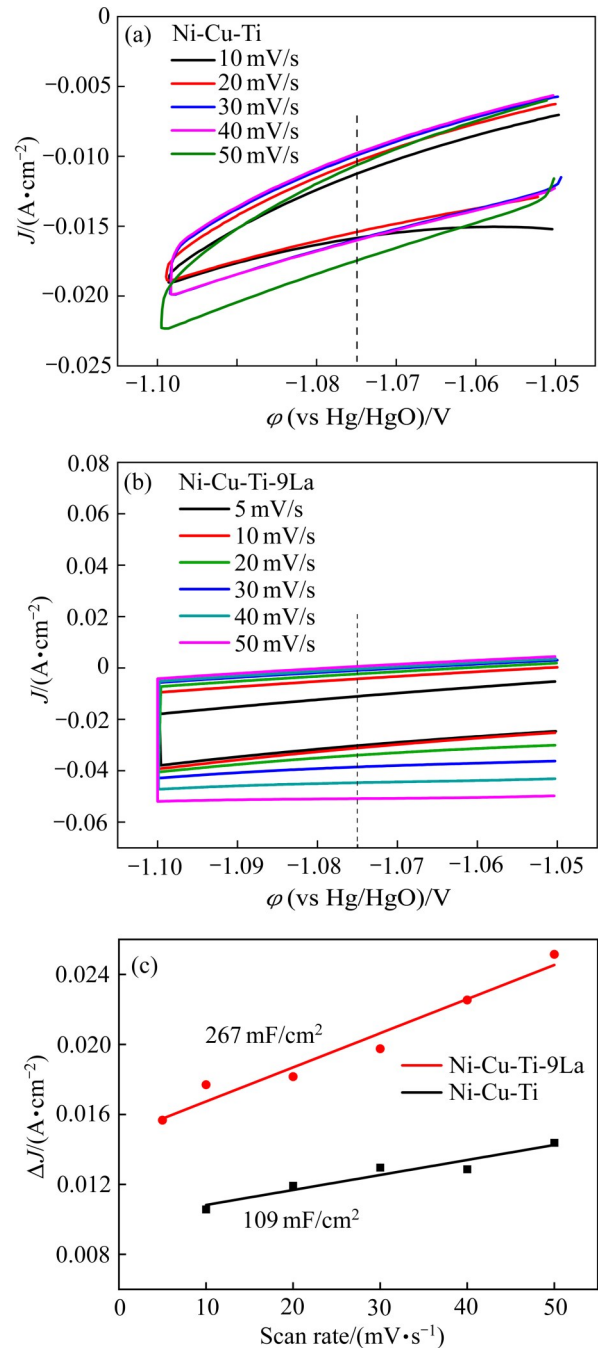


图 10 多孔 Ni-Cu-Ti 和 Ni-Cu-Ti-9La 电极分别在不同扫描速率下的 CV 图以及多孔 Ni-Cu-Ti 和 Ni-Cu-Ti-9La 电极的电流密度与扫描速度的关系曲线

Fig. 10 CV diagrams of porous Ni-Cu-Ti and Ni-Cu-Ti-9La electrodes at different scan rates((a), (b)) and relationship between current density and scan rate of porous Ni-Cu-Ti and Ni-Cu-Ti-9La electrodes(c)

### 3 结论

1) 通过粉末冶金方法烧结制备多孔 Ni-Cu-Ti-

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极,采用阴极极化测试、交流阻抗谱测试、循环伏安测试对电极进行析氢催化性能的表征,并在同等条件下与多孔Ni-Cu-Ti、Ni-Cu-W、Ni-Cu-Co、Ni-Cu-Zr和Ni-Cu电极进行对比。在298 K温度下、6 mol/L KOH电解质中,多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极的析氢催化性能表现优异,析氢催化活性由强到弱依次为Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ni-Cu-Ti>Ni-Cu-W>Ni-Cu-Co>Ni-Cu-Zr>Ni-Cu。

2) 在Ni-Cu-Ti的基础上掺杂粒径为5-7 μm的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>细粉,La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂可有效提高电极材料的电荷传输速率,多孔Ni-Cu-Ti-xLa复合电极的电催化性能普遍比多孔Ni-Cu-Ti电极更好,这是由于La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相和La相的存在提高了电极的本征催化活性并改变了表面结构以增大其真实表面积。在Ni-Cu-Ti-xLa体系中,当La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量为1%~9%时,电极析氢催化活性逐渐提高的主要原因是电极的本征催化活性的增强(由于La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和La含量的增大)和真实表面积的增大(由于粗糙度的增大和孔径的减小);而当La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量为9-15%时,电极析氢催化活性逐渐降低的主要原因是由于电极透气率的降低,阻碍了反应过程中氢气的释放;当La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂量为9%时是孔隙率、孔径和透气率对电极析氢性能影响的最佳平衡点,与协同作用带来的性能提升有机结合后,大幅度降低了析氢过电位,达到Ni-Cu-Ti-xLa体系析氢活性的峰值,其Tafel斜率为63.18 mV/dec, 1077 mV(vs Hg/HgO)的过电位可实现10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度,多孔Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合电极催化性能的提高得益于d轨道左半金属元素La和右半金属元素Ni、Cu之间的协同作用。

## REFERENCES

- [1] MAROUFMASHAT A, FOWLER M, SATTARI KHAVAS S, et al. Mixed integer linear programming based approach for optimal planning and operation of a smart urban energy network to support the hydrogen economy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(19): 7700-7716.
- [2] WANG Ya-jing, WANG Jian-kang, XIE Tai-ping, et al. Ru doping in Ni(OH)<sub>2</sub> to accelerate water reduction kinetics for efficient hydrogen evolution reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 485: 506-512.
- [3] PEI Wei, ZHOU Si, BAI Yi-zhen, et al. N-doped graphitic carbon materials hybridized with transition metals (compounds) for hydrogen evolution reaction: understanding the synergistic effect from atomistic level[J]. *Carbon*, 2018, 133: 260-266.
- [4] DONG Chen-long, LIU Xiang-ye, WANG Xin, et al. Hierarchical Ni/NiTiO<sub>3</sub> derived from NiTi LDHs: A bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(11): 24767-24774.
- [5] 熊昆,高媛,周桂林. 电解水析氢非铂催化剂的设计与发展[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(6): 1289-1301.  
XIONG Kun, GAO Yuan, ZHOU Gui-lin. Design and development of non-Pt catalysts in water electrolysis for hydrogen production [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(6): 1289-1301.
- [6] KADAM S, ENYASHIN A, HOUBEN L, et al. Ni-WSe<sub>2</sub> nanostructures as efficient catalysts for electrochemical hydrogen evolution reaction (HER) in acidic and alkaline media[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(3): 1403-1416.
- [7] 李喜德,曹德华,冯新东,等. Ni-Cr-Cu三元合金电极制备及其析氢性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2021, 50(8): 2905-2912.  
LI Xi-de, CAO De-hua, FENG Xin-dong, et al. Preparation of Ni-Cr-Cu alloy membrane electrode and its hydrogen evolution performance[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(8): 2905-2912.
- [8] POTVIN E, LASIA A, MÉNARD H, et al. Study of the kinetics of the hydrogen evolution reaction on phosphate-bonded composite nickel electrodes by the open-circuit potential decay method[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1991, 138(4): 900-905.
- [9] 吴靓,郭小花,徐阳,等. 镍基析氢电极在碱性溶液中析氢行为[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 309-318.  
WU Liang, GUO Xiao-hua, XU Yang, et al. Electrochemical performance of porous Ni-based electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2): 309-318.
- [10] 孙强强,周春生,张国春,等. 多孔枝晶镍铜合金的制备及其电催化析氢、肼氧化性能[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(4): 703-714.  
SUN Qiang-qiang, ZHOU Chun-sheng, ZHANG Guo-chun, et al. Synthesis of porous dendritic nickel-copper alloy and electrocatalytic performances towards hydrogen evolution and hydrazine oxidation[J]. *Chinese Journal of Inorganic*

- Chemistry, 2020, 36(4): 703-714.
- [11] YU Lin-ping, LEI Ting, NAN Bo, et al. Characteristics of a sintered porous Ni-Cu alloy cathode for hydrogen production in a potassium hydroxide solution[J]. Energy, 2016, 97(2): 498-505.
- [12] 刘秋平, 董虹星, 郑国渠, 等. Ti含量对Ni-Ti镀层形貌及其电解析氢性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(3): 386-390, 454.
- LIU Qiu-ping, DONG Hong-xing, ZHENG Guo-qu, et al. Effects of Ti content on morphology and hydrogen evolution behavior of Ni-Ti coatings[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2015, 33(3): 386-390, 454.
- [13] FAN Jin-ping, CUI Shuang, CHEN Jian-she, et al. Electrochemical properties of pulse plating amorphous Ni-Mo-W alloy coating in alkaline medium[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(3): 538-543.
- [14] 周琦, 冯基伟, 李志洋, 等. 纳米多孔Ni-Co电极的制备及其电催化析氢性能[J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(6): 1-5.
- ZHOU Qi, FENG Ji-wei, LI Zhi-yang, et al. Preparation of Nano-porous Ni-Co electrode and its performance of electrocatalytic hydrogen evolution[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2018, 44(6): 1-5.
- [15] 刘善淑, 成旦红. 电沉积Ni-S-Zr合金电极析氢电催化性能的研究[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 670-673.
- LIU Shan-shu, CHENG Dan-hong. Electrochemical catalytic behavior of hydrogen evolution on electrodeposited Ni-S-Zr alloy electrode[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(4): 670-673.
- [16] 谭东. 稀土元素的特性和用途(上)[J]. 广西化工, 1990, 19(1): 2-7.
- TAN Dong. Characteristics and application of rare earth elements (Volume One) [J]. Guangxi Chemical Industry, 1990, 19(1): 2-7.
- [17] 王燕, 赵瑞阳, 朱怀工, 等. 新型Ce掺杂Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb电极的制备及其性能研究[J]. 现代化工, 2016, 36(11): 90-93, 95.
- WANG Yan, ZHAO Rui-yang, ZHU Huai-gong, et al. Preparation of a novel Ce-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb electrode and its electro-catalytic performance[J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(11): 90-93, 95.
- [18] 张士民, 陈必清, 高利霞, 等. 稀土-复合电极的研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1681-1684.
- ZHANG Shi-min, CHEN Bi-qing, GAO Li-xia, et al. Research progress of rare earth-composite electrodes[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7): 1681-1684.
- [19] 高诚辉, 李凝. 电沉积非晶/纳米晶Ni-Mo-La合金电极的析氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2819-2824.
- GAO Cheng-hui, LI Ning. Hydrogen evolution reaction activity of electrodeposited amorphous/nanocrystalline Ni-Mo-La alloy electrode[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2819-2824.
- [20] 冯艳, 刘莉, 殷立勇, 等. 稀土元素La对Mg-6Al-5Pb镁合金组织和腐蚀电化学行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2623-2631.
- FENG Yan, LIU Li, YIN Li-yong, et al. Effect of lanthanum on microstructure and electrochemical corrosion behavior of Mg-6Al-5Pb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2623-2631.
- [21] ANANTHARAJ S, EDE S R, KARTHICK K, et al. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(4): 744-771.
- [22] SANTOS D M F, ŠLJUKIĆ B, SEQUEIRA C A C, et al. Electrocatalytic approach for the efficiency increase of electrolytic hydrogen production: Proof-of-concept using platinum: dysprosium alloys[J]. Energy, 2013, 50(4): 486-492.
- [23] JAKŠIĆ M M. Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel theory for bonding in metals and intermetallic phases[J]. Electrochimica Acta, 1984, 29(11): 1539-1550.
- [24] 陈野, 张密林, 韩莹, 等. 镧改性二氧化锰电极超大容量电容器的研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 30-33.
- CHEN Ye, ZHANG Mi-lin, HAN Ying, et al. Research on supercapacitors with lanthanum oxide-doped MnO<sub>2</sub> electrode[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2005, 29(1): 30-33.
- [25] 王玉, 盛敏奇, 翁文凭, 等. 电沉积非晶态Co-W合金镀层在碱性溶液中的电催化析氢研究[J]. 材料研究学报, 2017, 31(10): 773-780.
- WANG Yu, SHENG Min-qi, WENG Wen-ping, et al. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on electrodeposited amorphous co-W alloy coatings in alkaline solution[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(10): 773-780.
- [26] 杨余芳, 罗娟. 多孔Ni-WC复合材料的脉冲电沉积及其电催化析氢性能[J]. 材料保护, 2020, 53(8): 79-84, 95.
- YANG Yu-fang, LUO Juan. Pulse electrodeposition of

- porous Ni-WC composites and their characterization for electrocatalytic hydrogen evolution reaction[J]. *Materials Protection*, 2020, 53(8): 79–84, 95.
- [27] 冯基伟, 周琦. 不同Co含量对纳米多孔Ni-Co结构及析氢催化性能的影响[J]. *无机化学学报*, 2019, 35(10): 1746–1754.
- FENG Ji-wei, ZHOU Qi. Effect of different co contents on structure of nanoporous Ni-co and catalytic performance of hydrogen evolution[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, 35(10): 1746–1754.

## Preparation and hydrogen evolution performance of porous Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrodes

WU Liang<sup>1,2,3</sup>, LI Zhuo<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Qian-kun<sup>1,2,3</sup>, XIAO Yi-feng<sup>1,2,3</sup>, ZHOU Zi-kun<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. Key Laboratory of Welding Robot and Application Technology of Hunan Province, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. Engineering Research Center of Complex Trajectory Processing Technology and Equipment, Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** The porous Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrodes were prepared by powder metallurgy sintering. The effects of different doping amounts of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the hydrogen evolution performance of the electrodes were discussed. The phase composition and microstructure of the electrodes were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that the doping of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Ni-Cu-Ti alloy can effectively improve the charge transfer rate of the electrode material. The porous Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrode has a good catalytic activity for hydrogen evolution reaction in 6 mol/L KOH solution, and its overall catalytic activity for hydrogen evolution is better than that of porous Ni-Cu-Ti, Ni-Cu-W, Ni-Cu-Co, Ni-Cu-Zr, and Ni-Cu electrodes. When the sintering temperature is 1000 °C, the porous composite electrode with the composition of Ni-Cu-Ti-9La has the best catalytic performance for hydrogen evolution reaction. The Tafel slope is 63.18 mV/dec and the overpotential is 1077 mV (vs Hg/HgO) at the current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>. The improvement of catalytic activity of the porous Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite electrode is attributed to the synergistic effect between the left semimetal element La and the right semimetal element Ni and Cu of the d-orbital, as well as the increase of its real surface area.

**Key words:** Ni-Cu-Ti-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrode; porous materials; powder metallurgy; hydrogen evolution performance

**Foundation item:** Project(2018JJ3505) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

**Received date:** 2021-04-21; **Accepted date:** 2021-09-29

**Corresponding author:** XIAO Yi-feng; Tel: +86-13107322821; E-mail: xiaoyifeng@xtu.edu.cn

(编辑 龙怀中)