

电沉积非晶/纳米晶 Ni-Mo-La 合金电极的析氢性能

高诚辉, 李 凝

(福州大学 机械工程及自动化学院, 福州 350108)

摘 要: 在非晶/纳米晶 Ni-Mo 合金镀液中添加适量的 LaCl₃ 溶液, 获得了非晶/纳米晶混合结构的 Ni-Mo-La 合金电极。结果表明: 稀土 La 元素的加入, 有利于镀层 Mo 含量的提高, 形成非晶态 Ni-Mo 合金, 细化镀层晶粒, 减小镀层微应变, 并使镀层表面积增加。在 25 °C、7 mol/L 的 NaOH 溶液中的电化学实验表明: Ni-Mo-La 合金电极比 Ni-Mo 合金电极具有更高的析氢催化活性, 在电流密度为 150 mA/cm² 条件下, Ni-Mo-La 合金电极的析氢过电位比 Ni-Mo 合金电极的降低了约 80 mV。Ni-Mo-La 合金具有储氢材料的特性, 其析氢过程含有吸氢—储氢—脱附的过程。

关键词: 纳米晶 Ni-Mo-La 合金; 析氢性能; 电沉积

中图分类号: TQ153.2

文献标志码: A

Hydrogen evolution reaction activity of electrodeposited amorphous/nanocrystalline Ni-Mo-La alloy electrode

GAO Cheng-hui, LI Ning

(College of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The amorphous/nanocrystal Ni-Mo-La alloy coating electrode was obtained in alkaline solution from amorphous/nanocrystal Ni-Mo deposited solution with an appropriate addition of LaCl₃. The experimental results show that the addition of La improves the Mo atom content of the deposits, the amorphous Ni-Mo phase formation, the refining grain size and the micro-strain decrease with the real surface area increasing. The electrochemical tests at 25 °C, 7 mol/L NaOH solution show that the hydrogen evolution activity of the Ni-Mo-La electrode is higher than that of Ni-Mo electrode. When the current is 150 mA/cm², the electrode hydrogen evolution overpotential of Ni-Mo-La alloy is lower about 80 mV than that of Ni-Mo electrode. The Ni-Mo-La alloy has a property of hydrogen storage materials, and its hydrogen evolution reaction is a adsorption hydrogen—hydrogen storage—desorption hydrogen process.

Key words: nanocrystal Ni-Mo-La alloy; hydrogen evolution reaction activity; electrodeposition

氢能源作为理想的二次能源在 21 世纪得到了广泛关注和应用, 电解水制氢是获得氢气的主要制备方法。自从阳极采用 DSA 钛阳极材料以来, 科研工作者致力于低能耗、高活性阴极材料的设计和开发。Ni-Mo 合金以其较高的催化活性、较低的析氢过电位和较优的耐蚀性能等特点被广泛关注^[1-4]。Ni-Mo 合金在 150 mA/cm² 电流密度下析氢反应过电位约 80 mV^[5], 但稳定性较差, 且在制备过程中析氢严重, 影响了镀层质量和化学活性; 稀土-镍基合金中, La 含量高达

10.3%^[6](摩尔分数)的镍镧合金镀层具有较高的稳定性和较高的催化活性。WANG 等^[7]和杜朝辉等^[8]采用合适的配位络合剂体系, 研究 La-Mo 和 La-Co-Mo 合金的耐蚀性能和电化学性能, 发现稀土元素的存在提高了合金镀层的析氢催化活性, 且镀层的稳定性增加, 同时表明该类合金具有较强的耐蚀性能和较低的析氢过电位, 可望成为氯碱工业上使用的阴极材料。文献 [9-12]表明, 稀土元素的特性吸附作用将有利于金属原子的沉积, 电流效率的提高和镀液稳定性的增加,

镀层表面质量变好、析氢催化活性提高。本文作者在制备非晶/纳米晶 Ni-Mo 合金镀层^[13]的基础上,引入 La 制备 Ni-Mo-La 合金电极, 希望提高 Ni-Mo 合金电极的电催化析氢性能和稳定性。

1 实验

1.1 合金电极的制备

电沉积 Ni-Mo-La 合金电解液的组成: 48 g/L $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、10 g/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、1.6 g/L LaCl_3 、50 g/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、16 g/L H_3BO_3 、2 g/L 糖精、24 mL/L 添加剂, 化学试剂均采用分析纯, 电解液用二次蒸馏水配制。电沉积非晶/纳米晶 Ni-Mo 合金对比试样的电解液不用 LaCl_3 , 其他相同。工艺条件为: pH 值为 10.5 ± 0.1 , 用 10% 的柠檬酸氨溶液调节; 电流密度为 $4.0 \sim 6.0 \text{ A/dm}^2$, WYK-305 型直流稳压电源控制电流密度; 温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, DF-101S 集热式磁力加热搅拌器加热控制镀液温度; 搅拌速度为 200 r/min; 沉积时间为 60 min。阳极采用纯度为 99.99% 的镍板, 成分分析的阴极采用紫铜片、其他采用低碳钢, 阴阳极面积比为 1:4, 非工作面用环氧树脂绝缘。电沉积前, 阴极工作面经金相砂纸磨光, 除去表面的氧化膜, 再用丙酮和 10% 的稀盐酸和 10% 的稀硝酸混合溶液分别进行除油和活化处理, 处理后用蒸馏水冲洗干净。

1.2 镀层成分及结构分析

用 XL30ESEM 扫描电子显微镜(35 kV)对合金镀层表面微观形貌进行分析表征; 合金结构与晶粒尺寸采用 X' Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪分析, Cu K_α 靶、扫描速度 $2^\circ/\text{min}$ 。采用络合滴定法对镀层成分进行分析。镀层剥离后用稀硝酸溶解, 再用氨水调 pH 到 8~9, 紫脲酸铵为指示剂, 以 8 mmol/L 的 EDTA 标准溶液对 Ni^{2+} 进行滴定^[14], 确定镀层中原子的相对含量。

1.3 合金电极性能的测定

采用三电极体系, 工作电极为 Ni-Mo、Ni-Mo-La 合金电极(面积为 1 cm^2 , 电极背面封以环氧树脂), 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂电极, 电解液为 7 mol/L 的 NaOH 溶液, 温度为 25°C 。所用设备为上海辰华公司研制的 CHI660C 型电化学工作站, 恒电流极化法, 极化电流密度为 200 mA/cm^2 。测定析氢反应的过电位和交流阻抗谱。

2 结果与讨论

2.1 Ni-Mo-La 镀层的结构分析

化学分析表明, 所获镀层 Ni、Mo、La 三元素共存, 组成为 $\text{Ni}_{74.1}\text{Mo}_{25.0}\text{La}_{0.9}$, 厚度约为 $82 \mu\text{m}$, 表明镀液中加入 LaCl_3 , 可获得 Ni-Mo-La 三元合金镀层, 与王森林和顾俊龙^[6]以及 SANCHES 等^[10]指出的三元素诱导共沉积相符。对比样镀层组成为 $\text{Ni}_{82.9}\text{Mo}_{17.1}$, 说明镀液中加入 LaCl_3 提高了镀层中 Mo 元素的含量, Ni 元素的含量有所降低。

两种镀层的 XRD 谱如图 1 所示。图 1(a)所示 Ni-Mo 合金在 2θ 为 43.87° 、 50.40° 、 74.67° 处均有衍射峰, 在 2θ 为 43.87° 附近出现底部宽化的衍射峰, 其强度明显低于晶态衍射峰, 但又区别于非晶态的衍射峰。从衍射峰来看, 镀层由部分非晶态与部分纳米晶构成, 称之为混晶结构。衍射峰底部宽化除与超细晶和微应变有关外, 还与镀层存在部分非晶有关。若不考虑非晶引起的宽化, 则根据傅氏级数分析法可测得(111)晶面的微应变约为 0.181 05%, 由 Scherrer 公式^[15]计算得到 $\text{Mo}_{17.1}\text{Ni}_{82.9}$ 合金沿(111)晶面生长的晶粒尺寸为 18.32 nm。钼和镍的原子半径分别为 0.201 和 0.162 nm, 均大于 0.12 nm。不可能形成间隙型固溶体, 只能形成置换型固溶体^[16-17]。

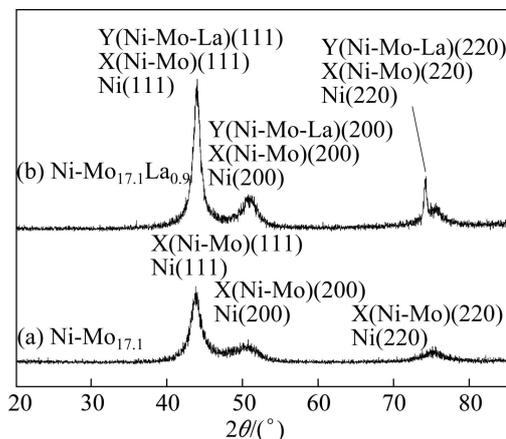


图 1 合金镀层的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of deposited alloys

图 1(b)所示为 Ni-Mo-La 合金镀层的 XRD 谱与 Ni-Mo 合金相比。衍射峰强度有所增强, 其峰位角也有所偏移, 但基本一致, 这与 La 的含量相对较低有关。根据傅氏级数分析法测得 Ni-Mo-La 合金镀层沿(111)晶面的微应变约为 0.076 14%, 晶粒尺寸约为 16.46 nm。微应变的减小使峰的宽化减小, 但 La 的引

入使镀层 Mo 含量增大, 有序度也将降低, 有利于宽化衍射峰。La 元素最外层的 4f 空轨道, 将共享 Ni、Mo 原子外层高速旋转的 d 壳层电子, 改变两原子的空间位置点阵; 原子半径较大的 La 和 Mo 元素对核外最外层电子的作用力较大, 必然引起原子中外层电子运动的偏移, 使得 NiMo 合金的生长受到影响。又 La 的最外层电子排布为 $5d^16s^2$, 在与其他原子结合时其结合能的降低将影响原子最外层电子向其相邻的原子转移的数量, 一般呈 +3 价与其他元素发生反应。物相分析结果表明: Ni-Mo 合金中的二元化合物主要为 α -NiMo 与 β -Ni₄Mo; Ni-Mo-La 合金中出现 LaNi₅ 和 Ni₂MoLa^[13, 17]相峰位。由于 La 为密排六方结构, 具有 +1 价中间价态; 而 Mo 元素为体心立方结构, 有 +1、+4 中间价态, 其还原过程相对复杂^[17-19]。

Ni-Mo 和 Ni-Mo-La 镀层的表面形貌如图 2 所示。由图 2 可看出, Ni-Mo 合金表面呈胞状结构, 大颗粒中布满细小颗粒。Ni-Mo-La 合金镀层表面形貌基本上类似于砂状颗粒, 颗粒大小似乎略大于 Ni-Mo 合金中胞状颗粒的尺寸, 表面也略显粗糙。说明 La 的加入不仅改变了形成合金的结构成分和空间构型, 对镀层的表面形貌及其沉积机理也有一定的影响。进一步放大 Ni-Mo-La 合金的表面形貌, 如图 2(b) 右上角所示, 发现大颗粒之间的结合不紧密, 有孔的存在, 其进一步增加了镀层的真实表面。表面粗糙度增加有利于提高真实表面积, 作为电极应用可提高其催化活性^[20]。

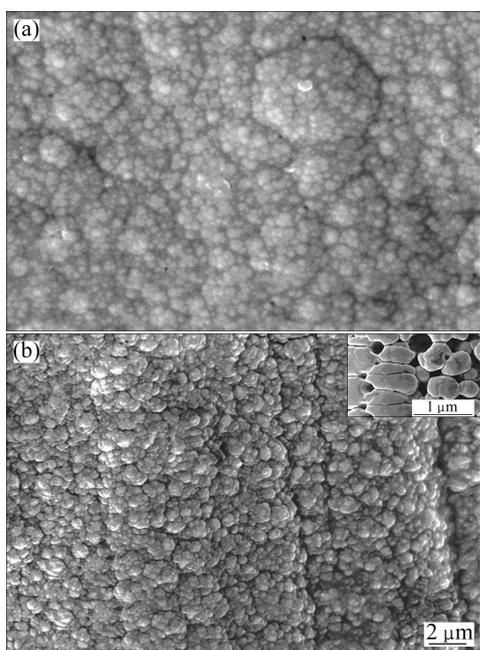


图 2 合金镀层表面的 SEM 像

Fig.2 SEM images of deposited Ni-Mo (a) and Ni-Mo-La (b) alloys

2.2 Ni-Mo-La 合金镀层电极的析氢性能

两种合金镀层在 25 °C、7 mol/L NaOH 溶液中的析氢性能曲线见图 3。由图 3 可见, 在 150 mA/cm² 的析氢电流密度下, Ni-Mo-La 合金电极的析氢电位比 Ni-Mo 合金电极的析氢电位降低约 80 mV, 说明稀土 La 的引入明显提高了电极的析氢催化活性。一方面, 稀土 La 的存在提高了电极本身的电化学活性, 可能是 La 与 Ni、Mo 存在的某种协同作用有关^[20], 由于 La 具有空的 4f 轨道, 将 Mo 半充满的 d 轨道和 Ni 未成对的 d 电子形成极易吸附和脱附氢原子的空间结构; 同时, La 又吸引其共用外层电子到空的 4f 轨道上, 由于 d 电子的共享给出适合于质子结合与传递的电子结构, 将作用水分子中 H 解离, 从而提高了电极的析氢电催化活性^[20-22]。La 又极易与 H 形成较大键能的 La—H 键, 从而 Ni-Mo-La 易于吸附大量的自由 H 原子, 在电解过程中提供活性中心, 便于水的解离, 使得析氢过电位相对较低。另一方面, 在电极制备过程中, 稀土元素 La 的存在, 将吸附一定量的金属 Ni 离子和 H 离子^[6, 11], 在电流作用下优先在基底表面的缺陷处沉积; 由于稀土元素的电位较负, 电镀过程中析氢现象明显增强, 大量的析氢降低电流效率, 但氢的析出可以形成镀层内部的疏松多孔结构(见图 2(b) 右上角), 从图 2 镀层表面形貌可见, Ni-Mo-La 镀层中有大小不等的砂状颗粒均匀分布在镀层中, 表面结构比 Ni-Mo 镀层表面显得粗糙, 多孔与粗糙都会使得电极比表面积增大, 电极电催化活性也相应提高。

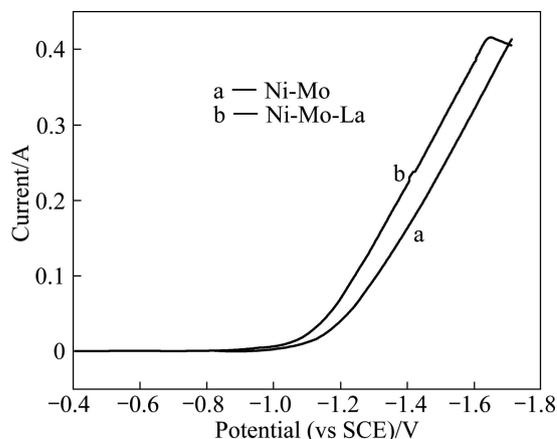


图 3 合金镀层的析氢性能曲线

Fig.3 Hydrogen evolution curves of deposited Ni-Mo (a) and Ni-Mo-La (b) alloy

2.3 Ni-Mo-La 镀层电极的电化学动力学和析氢机理

混晶结构的 Ni-Mo-La 和 Ni-Mo 合金镀层在 25 °C、7 mol/L 的 NaOH 溶液中, 电流密度为 200 mA/cm²

条件下的极化曲线如图 4 所示。由图 4 可见, Ni-Mo-La 合金镀层的腐蚀电位为 $\varphi = -0.324$ V, 腐蚀电流密度 $J = 1.48 \times 10^{-5}$ A/cm², Ni-Mo 合金镀层的腐蚀电位为 $\varphi = -0.667$ V, 腐蚀电流密度 $J = 1.78 \times 10^{-5}$ A/cm²。Ni-Mo-La 合金镀层的腐蚀电流比 Ni-Mo 合金镀层的腐蚀电流较小, 腐蚀电位正移 0.343 V, 表明 Ni-Mo-La 合金镀层在碱性溶液中具有更明显的腐蚀保护作用。

根据极化曲线外推法获得的电极的电化学动力学参数如表 1 所列。

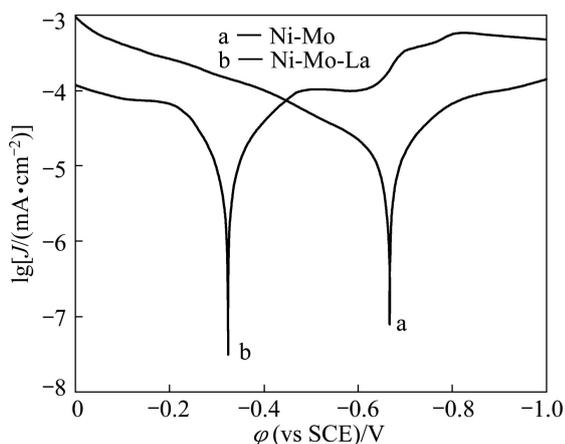


图 4 25 °C、7 mol/L NaOH 溶液中合金电极的极化曲线

Fig.4 Polarized curves of electrodes in 7 mol/L NaOH solution at 25 °C

表 1 由极化曲线获得的电极的电化学动力学参数

Table 1 Electrochemical kinetic parameters of electrodes from polarized curves

Electrode	φ_a / mV	φ_b / mV	J_0 / (A·cm ⁻²)	φ^{11} / mV	Phase
Ni-Mo	-534.1	289.3	1.67×10^{-5}	192	Amph-nano
Ni-Mo-La _{0.92}	-417.9	182.1	8.92×10^{-5}	133	Amph-nano

1) $J = 200$ mA/cm²

从表 1 中参数也可看出, Ni-Mo-La 合金电极的过电位比 Ni-Mo 合金电极的过电位低得多, 与前面的结果一致。交换电流密度可定量描述电极反应的可逆程度, J_0 愈大, 则所需过电位愈小, 说明电极反应的可逆性大。Ni-Mo-La 合金的交换电流密度较大, 即电极平衡不易遭到破坏, 电极的耐腐蚀能力增强, 电极反应的可逆性较大。

图 5 所示为 Ni-Mo 合金和 Ni-Mo-La 合金的交流阻抗谱。Ni-Mo 合金为单一的半圆, 即反应过程受化学反应控制; 而 Ni-Mo-La 合金电极出现两个时间常数, 即反应过程为扩散和化学反应同时作用。电极电

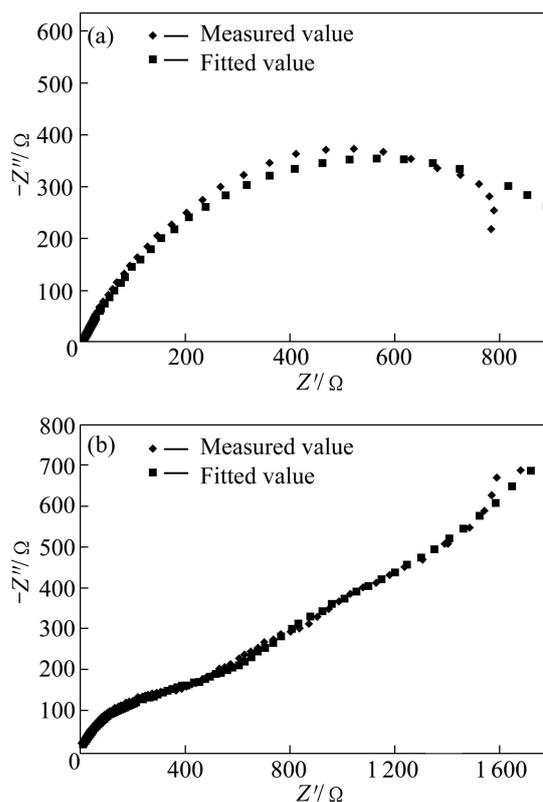


图 5 合金的交流阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectra and equivalent circuit of Ni-Mo (a) and Ni-Mo-La (b)

解所对应的半圆, 对应于电极表面的电化学反应步骤, 半圆直径等于电化学反应阻抗 R_r , 半径越小, 电极表面的电化学反应活性越高。图 6 所示为合金电极在电解过程中的拟合电路图。图 6 中的 R_s 为电解液电阻; R_1 和 R_2 分别为溶液阻抗、合金镀层之间的接触阻抗; C_{PE} 为其相应的恒相位角元素, 与集流体与合金镀层、合金镀层间的接触电容有关; Z_w 表示 Warburg 阻抗; C_d 为电容。结合图 5 分析可知, Ni-Mo-La 合金的曲线半径较小, 即电化学反应活性较高。高频区第一个容抗弧为电极表面孔隙造成, 其阻值的大小仅与电极表面的孔隙率有关; 第二个容抗弧为电化学反应过程造成, 反映电极表面双电层处的电子转移电阻。低频区出现了斜率为 1 的斜线, 产生了韦伯阻抗的特征, 这说明电解过程中产生了弥散效应, 因此, 可推测 Ni-Mo-La 合金电极表面的析氢过程属于半无限扩散过程, 其阻值大小应该取决于电极表面与溶液之间的镀液浓度差。稀土元素 La 的引入使得电极表面电子转移电阻小, 因而对应着较高的电化学反应活性。拟合电路的 CPE 电路结构也表明材料储存了更多的活性中心^[23]。

表 2 所列为等效电路图拟合相应元件参数的等效数值。从表 2 拟合数据可以看出, 含有稀土 La 的

Ni-Mo-La 合金的真实表面积较大, 具有与溶液更大的接触表面; 另一方面, 图 2 镀层表面较粗糙的砂状多孔结构也有利于吸附氢的扩散和逸出, 因此, 吸放氢在动力学上变得容易。电解过程中合金结构内自由 H 原子易于重新结合, 为电解过程提供更多的活性中心, 电极的析氢电化学活性进一步提高。

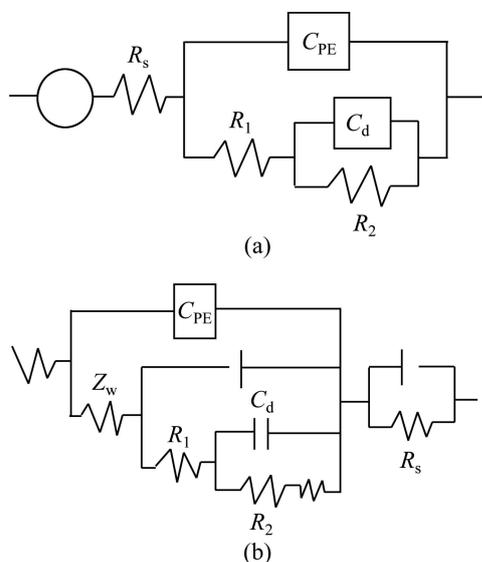


图 6 合金的等效电路图

Fig.6 Equivalent circuit of deposited Ni-Mo (a) and Ni-Mo-La (b)

表 2 Ni-Mo 合金等效电路图各元件参数

Electrode	R_s/Ω	$C_d/(F \cdot cm^{-2})$	C_{PE}	S_{real}/cm^2
Ni-Mo	6.86	3.49×10^{-3}	2.07×10^{-3}	174.5
Ni-Mo-La	2.78	4.68×10^{-3}	4.53×10^{-3}	234

3 结论

1) 在 Ni-Mo 合金电极中引入稀土元素 La, 有利于细化晶粒、减小微应变和提高镀层中 Mo 含量, 生成具有储氢能力的非晶/纳米晶 Ni-Mo-La 混合物。

2) Ni-Mo-La 合金电极比 Ni-Mo 合金具有更高的析氢催化活性。混晶结构 Ni-Mo-La 合金电极的析氢过电位比非晶/纳米晶 Ni-Mo 合金电极在 25 °C、7 mol/L NaOH 溶液中降低了约 80 mV, 具有较低的析氢过电位。La 的引入有利于提高合金电极的析氢催化活性。

3) Ni-Mo-La 合金镀层的腐蚀电流小于 Ni-Mo 合金镀层的腐蚀电流, 腐蚀电位的正移, 表明 Ni-Mo-La 合金镀层在碱性溶液中具有更明显的腐蚀保护作用。

La 的引入有利于提高合金电极的腐蚀电位, 提高合金电极的耐腐蚀性能。

4) Ni-Mo 混晶结构合金的电解析氢过程为一复合析氢过程。Ni-Mo-La 合金具有储氢材料的特性, 其析氢过程含有吸氢—储氢—脱附的过程。

REFERENCES

- [1] GUEVARA-LARA A, ROBERT B, VRINAT M. Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 328(2): 99-108.
- [2] ANDONOVA S, VLADOV CH, PAWELEC B, SHTEREVA I, TYULIEV G, DAMYANOVA S, PETROV L. Effect of the modified support γ -Al₂O₃-CaO on the structure and hydrodesulfurization activity of Mo and Ni-Mo catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 328(2): 201-209.
- [3] WANG X Q, LI G L, UMIT S O. Hydrogenation of hexanal over sulfided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. J Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 217(1/2): 219-229.
- [4] 罗北平, 武 鹤, 余红霞, 王国祥. Fe-Ni-Mo 合金镀层表面化学状态及微观结构[J]. 湖南理工学院学报: 自然科学版, 2006, 19(2): 55-58.
LUO Bei-ping, WU Hao, YU Hong-xia, WANG Guo-xiang. Surface chemical states and microstructure of Fe-Ni-Mo alloy by electrodeposition[J]. Journal of Hunan Institute of Science and Technology: Natural Sciences, 2006, 19(2): 55-58.
- [5] ZENG Y, MA M, XIAO X M, LI Z L, LIAN S X, ZHOU S M. Kinetic model of induced codeposition of Ni-Mo alloys[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2000, 18(1): 29-34.
- [6] 王森林, 顾俊龙. 镍-钼合金的电沉积及其晶化行为与析氢性能[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(3): 368-372.
WANG Sen-lin, GU Jun-long. Electro-deposition of Ni-La alloy and its crystallization and hydrogen evolution performance [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(3): 368-372.
- [7] WANG J S, ZHOU M L, ZUO T Y, NIE Z R, ZHANG J X. Advances in thermionic cathode of tungsten and molybdenum [J]. Rare Metals, 2001, 20(3): 137-141.
- [8] 杜朝军, 李金辉, 郑盛会. 电沉积钼合金及其析氢电催化性能研究[J]. 化工技术与开发, 2004, 33(5): 8-9.
DU Chao-jun, LI Jin-hui, ZHENG Sheng-hui. Study on Mo alloys electrodeposition and their electrocatalytic property for hydrogen evolution[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2004, 33(5): 8-9.
- [9] JIANG Q K, ZHANG G Q, YANG L. La-based bulk metallic glasses with critical diameter up to 30 mm [J]. Acta Materialia, 2007, 55(13): 4409-4418.
- [10] SANCHES L S, DOMINGUES S H, MARINO C E B,

- MASCARO L H. Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings [J]. *J Electrochemistry Communications*, 2004, 6(6): 543-548.
- [11] ITOH K, SHOUMURA T, MORI K, SUGIYAMA M, FUKUNAGA T. Structure of amorphous $\text{LaNi}_5\text{D}_{3.3}$ studied by neutron and X-ray diffraction[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, 353(18/21): 1975-1978.
- [12] BACH H T, VENHAUS T J, PAGLIERI S N, et al. The effect of surface state on the kinetics of cerium-hydride formation[J]. *J Alloys and Compounds*, 2007, 446/447: 567-570.
- [13] 李凝, 高诚辉, 杨素珍. 稀土La对非晶纳米晶Ni-Mo合金性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2009, 27(2): 251-256.
LI Ning, GAO Chen-hui, YANG Su-zhen. Effects of lanthanum on microstructure and properties of amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloy coating [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2009, 27(2): 251-256.
- [14] BERG A K. Conformational states and physicochemical characterizations of Escherichia coli peptide deformylase[M]. Mallik: North Dakota State University, 2008: 245-247.
- [15] ZHANG Yi, MA Jun, FANG Yong-kui, DUAN Ji-guo. Formation and thermal stability of amorphous Ni-Mo-P alloys [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2004, 14(S1): 147-151.
- [16] ZHUANG Y, PODLAHA E J. NiCoFe ternary alloy deposition: I an experimental kinetic study [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(6): 2231-2236.
- [17] SHI Si-qi, OUYANG Chu-ying, LEI Min-sheng. Crystal structure and electrochemical characteristics of non- AB_3 type La-Ni system alloys[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 911-915.
- [18] BERRY L G. Powder diffraction file joint committee on powder diffraction standards[S]. 1973.
- [19] MURPHY S, USOV V, SHVETS I V. Morphology of Ni ultrathin films on Mo(110) and W(100) studied by LEED and STM[J]. *Surf Sci*, 2007, 601(23): 5576-5584.
- [20] OKIDO M, DEPO J K, CAPUANO G A. The mechanism of hydrogen evolution reaction on a modified raney-nickel composite-coated electrode by AC impedance [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(1): 127-133.
- [21] HUANG J Z, XU Z, LI H L, KANG G H, WANG W J. Effects of sputtering conditions on electrochemical behavior and physical properties of Ni-Mo alloy electrode [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(5): 1092-1096.
- [22] HUOT J Y, TRUDEAU M L, SCHLUZ R. Low hydrogen overpotential nanocrystalline Ni-Mo cathodes for alkaline water electrolysis [J]. *J Electrochemical Society*, 1991, 138(5): 1316-1321.
- [23] 陈立新, 李露, 王新华, 代发帮, 郑坊平, 雷永泉. $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.4}\text{Zr}_x(x=0\sim 0.06)$ 储氢电极合金的相结构及电化学性能 [J]. *物理化学学报*, 2006, 22(5): 523-527.
CHEN Li-xin, LI Lu, WANG Xin-hua, DAI Fa-bang, ZHENG Fang-ping, LEI Yong-quan. Phase structures and electrochemical properties of $\text{V}_{2.1}\text{TiNi}_{0.4}\text{Zr}_x(x=0\sim 0.06)$ hydrogen storage electrode alloys[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2006, 22(5): 523-527.

(编辑 李艳红)