

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.11.006

## Ni-Sn/MoO<sub>2</sub>复合电极的制备及析氢性能研究

祝子锐, 邢乐红\*, 赵宇桐, 左越, 孙晨阳, 郝云贵, 付小桐

(牡丹江师范学院 化学化工学院 黑龙江省光电功能材料重点实验室, 黑龙江 牡丹江 157012)

**摘要:** 在焦磷酸盐体系中, 通过复合电沉积技术制备了Ni-Sn/MoO<sub>2</sub>复合镀层, 探究了MoO<sub>2</sub>质量浓度对Ni-Sn/MoO<sub>2</sub>复合镀层析氢性能和稳定性的影响。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能量色散X射线谱仪(EDS)对复合镀层进行了物理表征。结果表明, MnO<sub>2</sub>颗粒成功沉积到复合镀层中, 并改变了Ni-Sn合金电极的组成和微观形貌。通过线性极化曲线(LSV)、塔菲尔曲线(Tafel)、电化学阻抗谱(EIS)、计时电位法(CP)对复合镀层的析氢性能和稳定性进行了测试, 与Ni-Sn合金电极相比, MoO<sub>2</sub>的加入有效地提高了Ni-Sn/MoO<sub>2</sub>复合镀层的性能, 在10 mA/cm<sup>2</sup>极化电流密度下, MoO<sub>2</sub>浓度为0.75 g/L时制备的复合镀层表现出最低的析氢过电位(296.91 mV), 具有更高的析氢性能和稳定性。

**关键词:** 复合电沉积; Ni-Sn/MoO<sub>2</sub>复合镀层; 析氢性能; 稳定性

**中图分类号:** TQ116.2      **文献标识码:** A

## Preparation and hydrogen evolution performance of Ni-Sn/MoO<sub>2</sub> composite electrodes

Zhu Zirui, Xing Lehong\*, Zhao Yutong, Zuo Yue, Sun Chenyang, Hao Yungui,  
Fu Xiaotong(Heilongjiang Key Laboratory of Photoelectric Functional Materials, School of Chemistry and  
Chemical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China)

**Abstract:** Ni-Sn/MoO<sub>2</sub> composite coatings were prepared by composite electrodeposition in pyrophosphate system. The effect of MoO<sub>2</sub> concentration on the hydrogen evolution activity and stability of Ni-Sn/MoO<sub>2</sub> composite coatings was investigated. The composite coatings were physically characterized by XRD, SEM and EDS. The results showed that MnO<sub>2</sub> particles were successfully deposited into the composite coating, and the composition and the microscopic morphology of Ni-Sn coating were altered. The hydrogen evolution activity and stability of composite coatings were tested by LSV, Tafel, EIS, and CP. Compared with Ni-Sn alloy coating, the addition of MoO<sub>2</sub> effectively improved the performance of composite coating. When the MoO<sub>2</sub> concentration was 0.75 g/L, the composite coatings showed the lowest hydrogen evolution overpotential (296.91 mV) at a polarized current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>, and had the highest hydrogen evolution performance and stability.

收稿日期: 2024-04-15

修回日期: 2024-05-18

**作者简介:** 祝子锐(2002—), 男, 本科生, 主要从事析氢材料方面的研究, email: 2411193353@qq.com

**\*通信作者:** 邢乐红(1983—), 女, 博士, 副教授, 主要从事复合材料方面的研究, email: xinglehonghit@126.com

**基金项目:** 黑龙江省自然科学基金联合引导项目(LH2022B023); 黑龙江省基本科研业务费科研项目(1453ZD028); 牡丹江师范学院研究生课程思政教学研究项目(MSYJZX2022005); 牡丹江师范学院研究生课程思政高质量建设项目(高等电化学, KCSZKC-2022008); 牡丹江师范学院研究生科技创新项目(kjcx2022-068md-jnu); 牡丹江师范学院大学生创新创业训练计划项目(202310233006)

**Keywords:** composite electrodeposition; Ni-Sn/MoO<sub>2</sub> composite coating; hydrogen evolution performance; stability

随着经济社会的发展,能源危机和环境污染问题得到广泛关注。与化石燃料相比,氢能作为可再生能源,被认为是化石能源最佳替代品,具有良好的发展前景<sup>[1]</sup>。目前制氢方法包括生物制氢<sup>[2]</sup>、化石燃料制氢<sup>[3]</sup>、电解水制氢<sup>[4]</sup>等,电解水制氢技术成本相对较低、环保可持续等优点,具有良好的发展前景<sup>[5]</sup>,电极材料的性能是影响制氢效率的主要因素。开发具有高催化活性的电极材料来降低析氢反应的过电位是至关重要的,镍基材料具有良好的导电性和析氢反应活性<sup>[6]</sup>,是较为高效的析氢电极材料。

研究表明,通过电化学方法将具有催化活性的固体材料沉积到镍镀层中形成镍基复合电极受到了广泛关注<sup>[7]</sup>。例如,Xing 等<sup>[8]</sup>采用复合电沉积技术制备了 Ni-SnO<sub>2</sub> 复合电极,与 Ni 电极相比,Ni-SnO<sub>2</sub> 复合电极具有更高的析氢活性,SnO<sub>2</sub> 在 Ni 镀层中的共沉积细化了镀层结晶,增加了电催化活性位点,更有利于 HER 的活性。石鑫婷等<sup>[9]</sup>制备的 Ni/TiO<sub>2</sub> 复合电极也表现出较好的析氢性能,这是由于 TiO<sub>2</sub> 表面存在的羟基基团能够促进水的裂解和 OH<sub>ads</sub>,加快析氢反应速率。CeO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>、RuO<sub>2</sub><sup>[11]</sup> 等作为复合相材料制备出的复合镀层也表现出优异的析氢催化活性。

MoO<sub>2</sub> 具有良好的亲水性和稳定性等优势被广泛应用于催化领域。本文通过复合电沉积方法制备 Ni-Sn/MoO<sub>2</sub> 复合镀层,通过 XRD、SEM、EDS 和电化学测试对复合镀层进行表征和分析,研究了镀液中 MoO<sub>2</sub> 浓度对复合镀层析氢活性和稳定性的影响。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 镀液组成及工艺条件

镀液组成基本成分:50 g/L Ni(SO<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 5 g/L NH<sub>4</sub>Cl, 200 g/L K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, 20 g/L NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH, 15 g/L SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O。镀液中 MoO<sub>2</sub> 质量浓度为 0.5、0.75、1.0、1.25 g/L,合成的复合镀层分别命名为 NSM-0.5、NSM-0.75、NSM-1.0、NSM-1.25。

Ni-Sn/MoO<sub>2</sub> 复合镀工艺条件:镀液 pH=8.1, T=35 °C,沉积时间 30 min,电流密度 2 A/dm<sup>2</sup>。

### 1.2 工艺流程

阳极:高纯镍板粗细砂纸打磨,HCl 溶液活化并用去离子水冲洗。

阴极:采用 5 cm×5 cm 紫铜片为基底,粗细砂纸打磨,去离子水冲洗,吹干。依次采用无水乙醇、20 wt.% 的 NaOH 溶液、10 wt.% 的 HCl 溶液超声清洗,冲洗吹干。

### 1.3 物理表征与性能检测

#### 1.3.1 物理表征

通过 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku, Smartlab)分析材料的结构与组成,扫描速度 2.00 °/min,扫描范围 5 °~90 °。采用电子扫描显微镜(SEM, Quattro S)对镀层表面形貌进行观察。

#### 1.3.2 镀速的测定

采用增重法<sup>[12]</sup>对镀层进行镀速测定,根据公式(1)计算。

$$v = \Delta\omega / (s \cdot t) \quad (1)$$

式中:  $v$  为沉积速度( $\mu\text{m/h}$ );  $s$  为试样面积( $\text{dm}^2$ );  $\Delta\omega$  为试样电镀后的增重( $\text{g}$ );  $t$  为电镀时间( $\text{h}$ )。

#### 1.3.3 电化学测试

采用美国 PARSTAT 4000 型电化学工作站在 1 mol/L NaOH 溶液中对复合镀层进行电化学测试。饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,1 cm×1 cm×0.1 mm 铂片电极为辅助电极,测试面积为 0.785 cm<sup>2</sup>。极化曲线测量的电压范围为 -1.8 V~ -0.7 V,扫描速率为 5 mV/s。根据公式(2)拟合可得析氢反应动力学参数。

$$\eta = a + b \log(j/j_0) \quad (2)$$

式中:  $j$  为电流密度;  $j_0$  为交换电流密度;  $b$  为 Tafel 斜率;  $\eta$  为镀层的析氢过电位。

电化学阻抗谱测试频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,扰动振幅为 5 mV。计时电位曲线的电流密度为 -100 mA/cm<sup>2</sup>,时间为 10 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 和 EDS 分析

图 1 为 Ni-Sn 和 NSM 复合镀层的表面形貌。由图 1(f) 和图 1(g) 可以看出,MoO<sub>2</sub> 的加入使镀层结

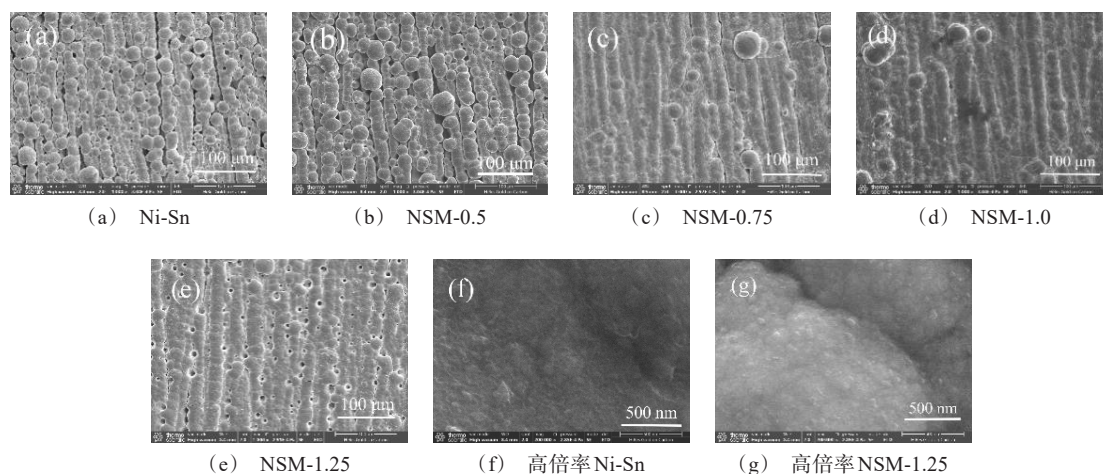


图1 Ni-Sn和NSM复合镀层的SEM图

Fig. 1 The SEM images of Ni-Sn coating and Ni-Sn/MoO<sub>2</sub> composite coatings

晶细化,提高了复合镀层的比表面积,有利于析氢反应的发生<sup>[13]</sup>。过多的MoO<sub>2</sub>颗粒沉积会降低镀层的导电性,影响镀层的析氢性能。当镀液中MoO<sub>2</sub>浓度较低时,MoO<sub>2</sub>颗粒在复合镀层表面分布不均匀且含量较低。当镀液中MoO<sub>2</sub>浓度较高时,MoO<sub>2</sub>颗粒在复合镀层表面产生团聚,并在电极表面发生脱落。因此,适宜浓度的MoO<sub>2</sub>颗粒能够均匀地分散在复合镀层上,增大复合镀层的比表面积,对电催化析氢反应有一定的促进作用。当镀液中MoO<sub>2</sub>颗粒质量浓度为0.75 g/L时,复合镀层表面结晶最细致,形成均匀的镀层。从图2和表1可以看出,复合镀层由Ni、Sn、Mo和O四种元素构成,也证明了MoO<sub>2</sub>颗粒成功沉积在复合镀层当中。复合镀层中MoO<sub>2</sub>的含量为17.4 wt.%。

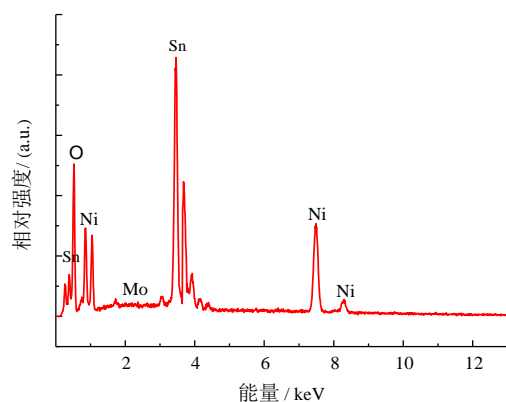


图2 NSM-0.75复合镀层的EDS谱图

Fig. 2 EDS image of NSM-0.75 composite coating

表1 NSM-0.75复合镀层的组成

Tab.1 Composition of the NSM-0.75 composite coating

| 元素 | 质量百分比/% | 原子百分比/% |
|----|---------|---------|
| O  | 17.2    | 53.2    |
| Ni | 28.7    | 24.2    |
| Mo | 0.2     | 0.1     |
| Sn | 53.9    | 22.5    |

## 2.2 XRD分析

图3为Ni-Sn和NSM-0.75复合镀层的XRD图谱。

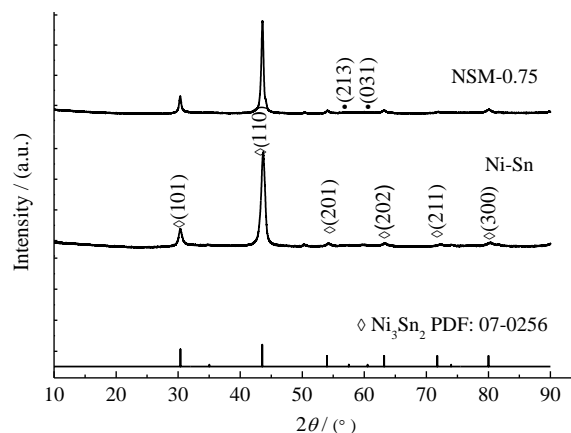


图3 Ni-Sn和NSM-0.75复合镀层的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of Ni-Sn coating and NSM-0.75 composite coating

由图可知,MoO<sub>2</sub>的加入改变了复合镀层中Ni-Sn的衍射峰强度,这说明MoO<sub>2</sub>成功沉积到复合镀层中,与EDS结果吻合。Ni-Sn镀层的所有衍射

峰均与  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  标准卡片(JCPDS: 07-0256)的晶面特征衍射峰相对应,说明成功合成了 Ni-Sn 合金镀层。NSM-0.75 的 XRD 图谱中位于  $53.96^\circ$ 、 $60.19^\circ$  的衍射峰对应  $\text{MoO}_2$  的 (213)、(031) 晶面,这说明  $\text{MoO}_2$  颗粒成功沉积在复合镀层中。通过 XRD 谱图看出,由于 Ni-Sn 合金的衍射峰强度较强,导致  $\text{MoO}_2$  衍射峰显现的较弱。同时发现  $\text{MoO}_2$  颗粒的加入增强了复合镀层中 Ni-Sn (111) 晶面的衍射峰强度,有利于析氢反应的发生<sup>[14]</sup>。

### 2.3 $\text{MoO}_2$ 浓度对复合镀层镀速的影响

采用增重法并通过公式(1)计算得到镀液中  $\text{MoO}_2$  浓度对复合镀层镀速的影响如图 4 所示。由图可知,当镀液中  $\text{MoO}_2$  浓度为 0.75 g/L 时,NSM 复合镀层的镀速最大。这是由于当镀液中  $\text{MoO}_2$  浓度为 0.75 g/L 时,镀液具有良好的导电性和分散性,有利于加快电镀速率<sup>[15]</sup>。

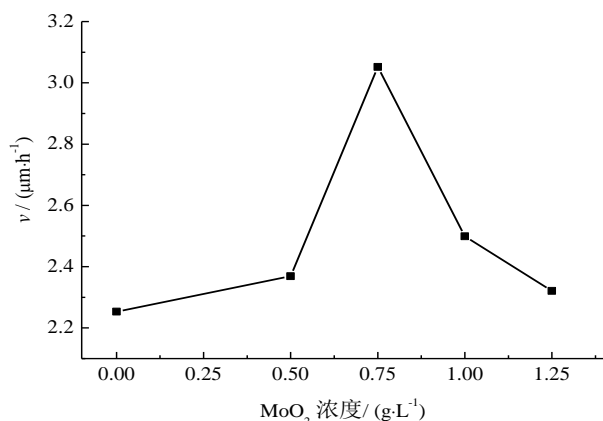


图 4 镀液中  $\text{MoO}_2$  浓度对复合镀层镀速的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{MoO}_2$  concentration in the plating solution on deposition rate of the composite coatings

### 2.4 LSV 曲线分析

图 5 为 Ni-Sn 和 NSM 复合镀层的 LSV 曲线。从图中可以看出,当极化电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$  时,NSM 复合镀层的析氢电位值比 Ni-Sn 更大,这表明  $\text{MoO}_2$  的加入使镀层的析氢性能有显著地提高。随着  $\text{MoO}_2$  浓度的增加,复合镀层的析氢电位值先增大后减小,即电催化析氢性能先改善后变差,当  $E = -1.0 \text{ V}$  时,析氢交换电流密度值最高可达  $1.27 \mu\text{A/cm}^2$ 。 $\text{MoO}_2$  的加入使镀层结晶细化,提高了复合镀层的比表面积和析氢活性位点数量,加快了析氢反应速率<sup>[16]</sup>。

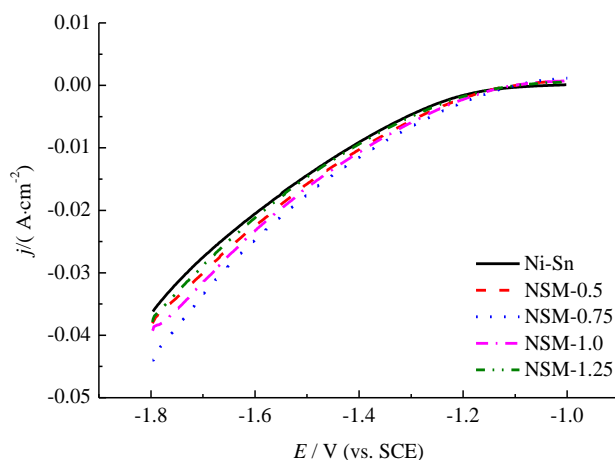


图 5 Ni-Sn 和 NSM 复合镀层极化曲线

Fig. 5 LSV curves of Ni-Sn and NSM composite coatings

### 2.5 Tafel 曲线分析

图 6 为 Ni-Sn 和 NSM 复合镀层的 Tafel 曲线,根据公式(2)所得电化学参数列于表 2。Tafel 斜率  $b$  能够反映出镀层的析氢催化活性, $b$  值越小析氢反应越快<sup>[17]</sup>。复合镀层 Tafel 斜率均接近  $74 \text{ mV/dec}$ ,说明复合镀层的析氢反应的控制步骤均为 Volmer 机理<sup>[18]</sup>。并且  $\text{MoO}_2$  颗粒的加入大幅度提高了复合镀层的交换电流密度,当镀液中  $\text{MoO}_2$  浓度为 0.75 g/L 时,复合镀层的结晶更加细致,具有更多的析氢反应活性位点,促使吸附氢的形成,析氢反应速率加快。由表 1 可知,镀液中  $\text{MoO}_2$  浓度为 0.75 g/L 时制备的 NSM 复合镀层交换电流密度值最大为  $1.27 \mu\text{A/cm}^2$ ,析氢过电位值最小为  $296.90 \text{ mV}$ ,电催化析氢性能最好,与 LSV 结果一致。

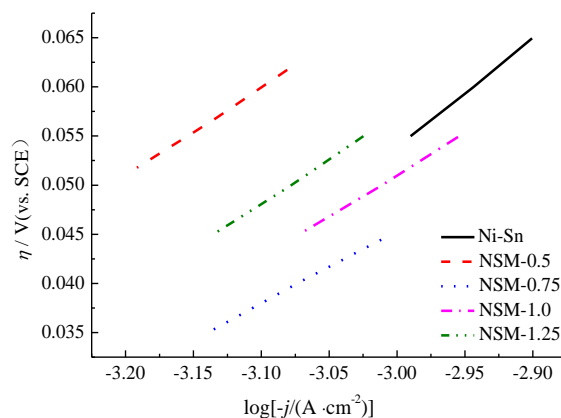


图 6 Ni-Sn 和 NSM 复合镀层 Tafel 曲线



表2 Tafel曲线的分析结果

Tab. 2 Results of the analysis of the Tafel curves

| 镀层       | $b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$ | $\eta_{10}/\text{mV}$ | $j_0/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ |
|----------|---------------------------------------|-----------------------|--|
| Ni-Sn    | 95                                    | 370.62                | 0.83                                     |
| NSM-0.5  | 89                                    | 363.27                | 0.98                                     |
| NSM-0.75 | 74                                    | 296.91                | 1.27                                     |
| NSM-1.0  | 84                                    | 332.29                | 1.11                                     |
| NSM-1.25 | 90                                    | 362.28                | 0.95                                     |

## 2.6 电化学阻抗谱分析

图7为Ni-Sn和NSM复合镀层的EIS曲线, $R_s$ 为溶液电阻, $R_{ct}$ 是电荷转移电阻,通过插图等效电路图对结果进行拟合<sup>[14]</sup>,得到电化学参数列于表3。 $R_{ct}$ 值越小电荷转移速率越快,对镀层的析氢动力学过程越有利<sup>[19-20]</sup>。由表3可知,MoO<sub>3</sub>的加入降低了

复合镀层的 $R_{ct}$ ,MoO<sub>3</sub>颗粒浓度为0.75 g/L时制备的复合镀层 $R_{ct}$ 值最小为112.52  $\Omega/\text{cm}^2$ ,复合镀层的电子转移速率最快,具有更高的析氢催化活性。适量MoO<sub>3</sub>颗粒的加入,能够提高“电极/溶液”间的电子转移,有利于析氢反应的发生<sup>[6,8]</sup>。

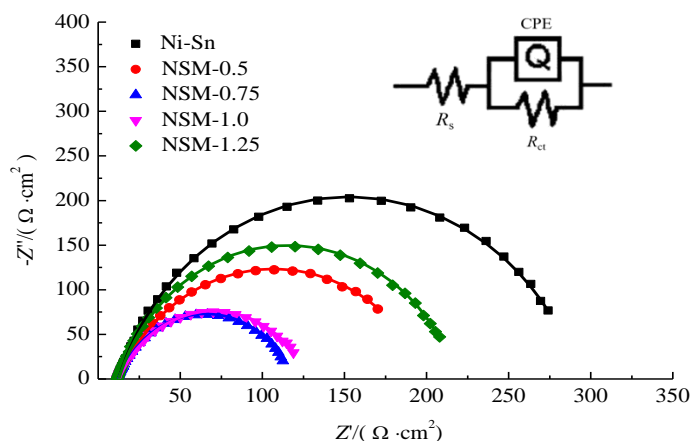


图7 Ni-Sn和NSM复合镀层的EIS曲线

Fig. 7 EIS curves of Ni-Sn and NSM composite coatings

表3 EIS曲线的分析结果

Tab. 3 Analysis results of the EIS curves

| 镀层       | $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | $R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ |
|----------|----------------------------------|-------------------------------------|
| Ni-Sn    | 11.54                            | 274.13                              |
| NSM-0.5  | 11.58                            | 170.32                              |
| NSM-0.75 | 11.59                            | 112.52                              |
| NSM-1.0  | 11.96                            | 118.91                              |
| NSM-1.25 | 11.67                            | 208.02                              |

## 2.7 计时电位曲线分析

稳定性是衡量镀层性能的重要参数<sup>[21]</sup>。图8为Ni-Sn和NSM复合镀层在100 mA/cm<sup>2</sup>下连续电解10 h的计时电位曲线,表4为稳定性测试的结果, $\varphi_0$ 、 $\varphi_1$ 分别为连续电解10 h前后的电位, $\Delta\varphi$ 为稳定性测试前后的电位差。可以看出,MoO<sub>3</sub>的加入提高了复合镀层的稳定性,NSM-0.75复合镀层在10 h连续测

试期间电位波动较小,电位衰减仅为0.003 V,表现出最佳的析氢稳定性。

图9为NSM-0.75复合镀层稳定性测试前后的析氢极化曲线。可以看出,连续电解10 h前后复合镀层电位仅增加14.34 mV,这也表明NSM-0.75复合镀层在碱性溶液中具有良好的析氢稳定性。

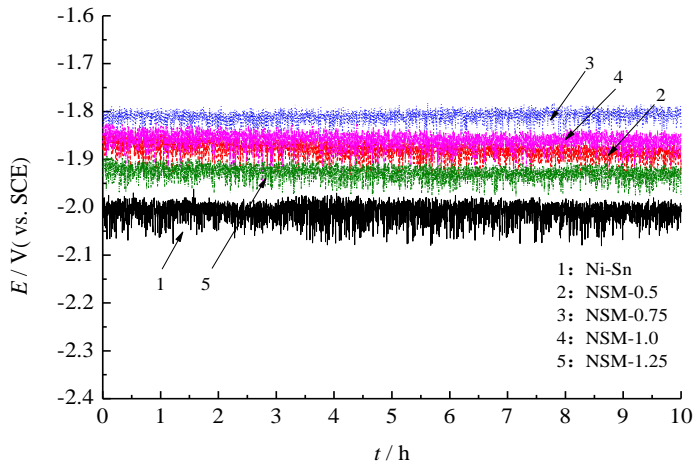


图 8 Ni-Sn 和 NSM 复合镀层的计时电位曲线

Fig. 8 Chronopotentiometric curves of Ni-Sn and NSM composite coatings

表 4 计时电位曲线的分析结果

Tab. 4 Results of the analysis of the Chronopotentiometric curves

| 镀层       | $\phi_0/V(\text{vs. SCE})$ | $\phi_1/V(\text{vs. SCE})$ | $\Delta\phi/V$ |
|----------|----------------------------|----------------------------|----------------|
| Ni-Sn    | -1.999                     | -2.004                     | 0.004          |
| NSM-0.5  | -1.850                     | -1.898                     | 0.047          |
| NSM-0.75 | -1.815                     | -1.819                     | 0.003          |
| NSM-1.0  | -1.865                     | -1.905                     | 0.039          |
| NSM-1.25 | -1.935                     | -1.975                     | 0.039          |

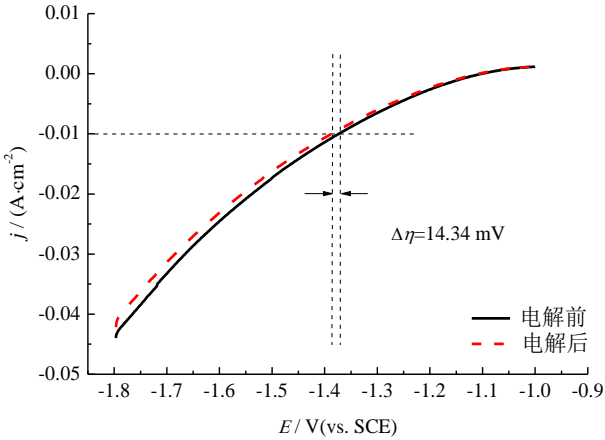


图 9 NSM-0.75 复合镀层稳定性测试前后的 LSV 曲线

Fig. 9 LSV curves before and after the stability testing of the NSM-0.75 composite coating

3 结语

采用恒电流电沉积法制备了 NSM 复合镀层。与 Ni-Sn 镀层相比, NSM-0.75 复合镀层具有更好的析氢活性和稳定性。MoO<sub>2</sub> 的共沉积使镀层结晶细

化, 复合镀层的比表面积增大, 析氢活性位点增多, 镀层的析氢性能提高。MoO<sub>2</sub> 质量浓度为 0.75 g/L 时制备的 NSM-0.75 复合镀层析氢过电位最小, 在碱性溶液中表现出最佳的析氢性能和稳定性。

参考文献

[1] Kotay M S, Das D. Biohydrogen as a renewable energy resource-prospects and potentials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 33(1): 258-263.

[2] 陈鸿伟, 郭成浩, 宋杨凡, 等. 流化床厌氧微生物发酵制氢研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(11): 20-2429.

[3] 俞和胜, 祁海鹰, 谭忠超, 等. "双碳"背景下传统化石能源脱碳制氢增值化利用技术[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2023, 63(8): 1226-1235.

[4] 钱圣涛, 何勇, 翁武斌, 等. 阴离子交换膜电解水制氢技术的研究进展[J]. 新能源进展, 2024, 12(1): 1-14.

[5] 徐瑶, 谭粤, 夏莉, 等. 水电解制氢技术的现状与展望[J]. 应用化工, 2022, 51(1): 185-189.

[6] 王宜鑫. 电沉积法制备镍基二氧化锡复合电极及其析氢性能研究[D]. 牡丹江: 江师范学院, 2022.

[7] 唐长存. 镍基复合电解水催化剂在二维基底上的原位

- 构筑及性能调控[D]. 南昌: 南昌大学物理与材料学院, 2023.
- [8] Xing L H, Shi X T, Wang Y X, et al. Electrochemical synthesis of Ni-SnO<sub>2</sub> composite electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(5): 220530.
- [9] 石鑫婷, 邢乐红, 孟凡旭, 等. 镍基 TiO<sub>2</sub> 复合电极的制备及电催化析氢性能[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(8): 34-40.
- [10] 傅秀清, 段双陆, 林尽染, 等. 纳米稀土 CeO<sub>2</sub> 掺杂对 Ni-Fe-Co-P 合金镀层性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(6): 2095-2103.
- [11] 周琦, 段德东, 冯基伟, 等. Ni-Co/RuO<sub>2</sub> 复合镀层的制备及其电催化析氢性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(12): 2301-2310.
- [12] 郭忠诚, 翟大成, 杨显万, 等. 电沉积 CeO<sub>2</sub>-Ni-W-P-SiC 复合镀层组织结构的研究[J]. 电镀与涂饰, 2000(1): 5-8.
- [13] Mohajeri S, Dolati A, Ghorbani M. et al. An investigation on the electrodeposition mechanism of Ni-TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings[J]. Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, 2016, 49(2): 51-63.
- [14] Xing L H, Meng F X, Hao Y G, et al. Electrodeposited Ni/C-SnO<sub>2</sub> composite electrode materials for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2023, 18(4): 100089.
- [15] 邢乐红, 孟凡旭, 郝云贵, 等. pH 值对电镀镍镀层析氢性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(8): 20-25.
- [16] Qin Y, He Z, Zhao H, et al. Study on the crystallization behaviors and mechanical properties of reactive plasma sprayed TiCN coatings[J]. Ceramics International, 2022, 48(20): 30490-30498.
- [17] Kim H K, Jang H, Jin X, et al. A crucial role of enhanced Volmer-Tafel mechanism in improving the electrocatalytic activity via synergetic optimization of host, interlayer, and surface features of 2D nanosheets[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022(312): 121391.
- [18] Xie Z W, He P, Du L C, et al. Comparison of four nickel-based electrodes for hydrogen evolution reaction[J]. Electrochimica Acta, 2013(88): 390-394.
- [19] Zhen W, Ma J, Lu G, et al. Small-sized Ni (111) particles in metal-organic frameworks with low over-potential for visible photocatalytic hydrogen generation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016(19): 12-25.
- [20] Balaji D, Madhavan J, Alsalhi M S, et al. Carbon supported Ni<sub>3</sub>N/Ni heterostructure for hydrogen evolution reaction in both acid and alkaline media[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(60): 30739-30749.
- [21] Dominic J, Perumal G, Grewal H S, et al. Facile fabrication of superhydrophobic brass surface for excellent corrosion resistance[J]. Surface Engineering, 2020, 36(6): 660-664.