

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.07.002

热处理对电沉积 Ni-S 合金微观组织和析氢性能的影响

严欣昱, 龙飞, 李轩, 孙菲, 杨纪帆, 周潼*, 刘磊

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 电解水制氢是目前最有望替代矿石燃料制氢的技术, 低成本且高效的析氢电极是限制电解水制氢大规模应用的瓶颈问题, 而 Ni-S 合金具有易制备和高活性等优点, 作为电解水的阴极材料具有极大的潜力。通过电沉积法在泡沫镍表面制备了非晶 Ni-S 合金, 研究了 Ni-S 合金的晶化行为对其析氢性能的影响, 热处理促使非晶 Ni-S 合金镀层再结晶转变为以 Ni_3S_2 和 Ni 为主的结晶层, 电化学分析结果表明热处理减少非晶 Ni-S 合金镀层的析氢活性位点, 增大氢气从 Ni-S 合金表面脱附难度, 显著削弱 Ni-S/NF 电极的电化学析氢性能。

关键词: 电沉积; Ni-S 合金; 热处理; 晶化行为; 电催化

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

The influence of heat treatment on microstructure and hydrogen evolution properties of electrodeposited Ni-S alloy

Yan Xinyu, Long Fei, Li Xuan, Sun Fei, Yang Jifan, Zhou Tong*, Liu Lei

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Water-electrolytic hydrogen production is the most promising technology to replace the hydrogen production from fossil fuel, the hydrogen evolution electrode with low cost and high efficiency is the bottleneck problem limiting the large-scale application of water electrolysis for hydrogen production, Ni-S alloy exhibits the great potential as a cathode material for water electrolysis due to its easy preparation and high activity. Herein, the amorphous Ni-S alloy coating was prepared on the surface of nickel foam via electrodeposition, and the influence of crystallization behavior on the hydrogen evolution activity of Ni-S alloy was investigated in this work. Heat treatment promoted the recrystallization of the amorphous Ni-S alloy coating into crystalline layer mainly composed of Ni_3S_2 and Ni phases, the electrochemical analysis revealed that heat treatment reduced the number of active sites on the amorphous Ni-S alloy coating for hydrogen evolution reaction, and increased the difficulty of hydrogen desorption from the surface of the Ni-S alloy, thus, the electrochemical hydrogen evolution performance of the Ni-S/NF electrode was significantly weakened.

Keywords: electrodeposition; Ni-S alloy; heat treatment; crystallization behavior; electrocatalysis

氢气具有清洁高效、储量丰富、来源广泛等优势, 被认为是未来可有望取代化石燃料的新型清洁

收稿日期: 2023-09-10

修回日期: 2023-09-23

作者简介: 严欣昱(1999—), 男, 硕士研究生, email: jvdd944357@sjtu.edu.cn

通信作者: 周潼, email: tongzhou@alumni.sjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(Nos.52301095, 51971140); 国家重点研发计划项目(2021YFC3101201)

能源^[1]。然而,自然界中游离态的氢气储量很低,大规模、低成本的制氢技术是阻碍氢能应用和普及的主要因素之一^[2]。目前,氢气的制备方法主要包括矿石燃料制氢、微生物制氢、光解水制氢和电解水制氢。矿石燃料制氢技术最为成熟,已经实现规模化生产,但该方法需要消耗不可再生的化石燃料,引起大量的碳排放,产生的废气中还含有CO等有毒气体,限制了其可持续发展^[3]。微生物制氢和光解水制氢处于实验研究阶段,需要进一步深入技术验证才能推广应用^[4-5]。电解水制氢技术成熟且操作简便,产氢过程中无污染释放,生产的氢气纯度高,是目前最具潜力的替代矿石燃料制氢的技术路线,采用电解水制氢是推动双碳计划的可行措施。电解水制氢技术的关键在于电极材料的电催化产氢性能,阴极表面的析氢反应(HER)发生的难易程度是影响电解水制氢的重要步骤,阴极材料的高析氢过电位导致电解水制氢过程中电能消耗过大^[6],因此,需采用具有较低析氢过电位的材料作为电解水制氢的阴极。目前,Pt、Pd等贵金属因其具有较低的析氢过电位而常作为电解水制氢的阴极,但其储量有限且价格昂贵,难以实现大规模工业化应用。因此,开发一种低成本且高效的非贵金属析氢催化剂替代贵金属电极材料是解决电解水制氢大规模应用瓶颈问题的主要研究方向。

镍基合金由于具有较高的电催化活性,有望成为贵金属析氢催化电极材料的替代材料。目前研究人员已报道众多性能优异的镍基合金电极,例如Ni-Mo^[7]、Ni-Cu^[8]、Ni-Fe^[9]和Ni-S^[10]等电催化电极材料,其中Ni-S合金因其低成本、制备简便和高催化活性而受到广泛关注。研究表明在以硫脲为硫源的电镀液中采用电沉积法可制备Ni-S合金镀层,镀层的成分主要受电镀液成分浓度、温度、电流密度和pH值的影响^[11];通过水热合成法可在泡沫镍上制备分层多孔的Ni₃S₂纳米棒阵列结构,其独特的多孔结构可提供更大的表面积和更多的催化活性位点,从而增强HER电催化性能^[12]。Ni-S合金的电催化析氢性能可能与非晶相有关,研究表明非晶态的Ni₃S₂有利于氢的吸附,降低HER的反应电位^[13]。在Ni-S合金中掺杂Fe元素可以提高镀层的非晶程度,Ni与Fe之间的协同效应会增大Ni-S-Fe合金的比表面积,从而提高析氢能力^[2]。上述研究表明采用不同的工艺制备的Ni-S合金均具有电催化析氢特性,因

而Ni-S合金可作为电解水制氢的潜在阴极材料。

Ni-S合金的电催化析氢性能与其微观组织和成分密切相关,Ni-S合金在电解水过程中S元素会不断析出,降低其析氢活性,该过程受S元素的存在形式影响,Ni-S合金中S与Ni形成非晶组织,在电解水过程中亚稳态非晶结构中的S易被还原,导致Ni-S合金的S元素不断析出。因此,可考虑对Ni-S合金进行热处理,促进含S非晶组织转变为稳定的晶体结构,增加S在Ni-S合金中的稳定性,从而抑制电解水过程中的脱硫现象。然而,热处理会影响Ni-S合金的微观组织和成分分布,关于热处理对Ni-S合金电催化析氢性能的影响尚不明确,因此,需要设计实验探究其影响规律,为电解水制氢Ni-S合金电极的制备提供依据。基于此,本文采用电沉积法在泡沫镍基底上制备Ni-S合金镀层,电解液以硫酸镍和硫代硫酸钠分别作为Ni源和S源,对Ni-S合金镀层进行真空热处理,对比分析了热处理前后镀层的形貌、成分和电化学析氢性能,揭示了热处理对Ni-S合金镀层的电催化析氢性能的影响规律。

1 实验

1.1 基体预处理

采用泡沫镍(NF)作为电沉积基体,其尺寸大小为1.0 cm × 3.0 cm × 0.1 cm。在电沉积前对泡沫镍基底进行预处理,首先将泡沫镍放置在丙酮溶液中使用丙酮超声清洗10 min,祛除泡沫镍表面的有机污染物,取出用去离子水冲洗,再将泡沫镍放入3 mol/L HCl溶液中超声15 min,溶解泡沫镍表面的氧化层,用去离子水冲洗干净,放入无水乙醇中以避免再次氧化。

1.2 Ni-S合金的制备

采用电沉积法在泡沫镍表面制备Ni-S合金镀层,以纯镍板作为阳极,预处理的泡沫镍作为阴极,Ni-S合金镀液组成如下:50 g/L NiSO₄、25 g/L (NH₄)₂SO₄、20 g/L Na₂C₆H₇O₃·5H₂O、0.2 g/L 糖精、6 g/L Na₂S₂O₃·5H₂O、0.2 g/L 香豆素、0.1 g/L 十二烷基硫酸钠;溶液pH调节为5.5,温度为35℃,采用脉冲电源(NF WF1793)进行恒电流电沉积,占空比、频率和电流密度分别设为50%、250 Hz和1.5 A/dm²,制备的试样标记为Ni-S/NF。

1.3 材料分析与表征

采用同步热分析仪(STA, 449 F3 Jupiter)对试

样进行差示扫描量热分析(DSC),热分析测试以氩气作为保护气体,升温速度设置为5 °C/min。根据DSC结果确定试样的热处理温度,采用管式炉(CARBOLITE GERO TF1 16)在设定温度下对试样进行2 h的氩气保护热处理。采用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss gmini 300)对试样表面形貌进行分析,采用15 kV的能量色散X射线(EDS, Ultim MAX)测试镀层的化学成分。采用X射线衍射仪(XRD, Rigaku ULTIMA IV)对不同热处理温度的试样进行物相组成分析,2 θ 的扫描范围为10 °~90 °,扫描速度设置为2 °/min。

1.4 电化学性能测试

采用CHI660E电化学工作站(上海辰华有限公司)对不同热处理温度的试样进行电化学性能测试,在25 °C下1 mol/L KOH溶液中进行测试,Hg/HgO电极作为参比电极,Pt电极为对电极,暴露面积为1 cm²的试样作为工作电极。

采用线性扫描伏安法(LSV)分析Ni-S合金电极的HER极化曲线,电压范围设置为-0.8 V到-1.7 V,扫描速率为5 mV/s,根据LSV曲线得到Tafel斜率,并用式(1)进行拟合。采用循环伏安法(CV)在Ni-S合金电极的非法拉第区域(0.2 V~0.3 V)分别以10 mV/s、20 mV/s、30 mV/s、40 mV/s和50 mV/s的扫描速率进行测试,以此计算双电层电容(C_{dl})。对Ni-S合金电极进行电化学阻抗谱(EIS),测试频率范围为0.1 Hz~10⁴ Hz,施加的扰动交流信号幅度为10 mV。测试过程中的窗口电压均按照式(2)的相对于可逆氢电极(RHE)电位进行校正。同时,为了避免溶液电阻 R_s 对极化曲线的影响,进行90%的 iR_s 补偿处理。电极的电化学活性表面积(ECSA, Electrochemically Active Surface Area)可由 C_{dl} 和 C_s (表面积为1 cm²的理想平整表面的电容密度,0.04 mF/cm²)按式(3)计算得出。

$$\eta = b \log J + a \quad (1)$$

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.059 \text{ pH} + 0.098 \quad (2)$$

$$ECSA = C_{dl} / C_s \quad (3)$$

式中: $E_{Hg/HgO}$ 为Hg/HgO参比电极下的测量电位(V); η 为过电势(mV); b 为Tafel斜率; J 为交换电流密度(mV/cm²)。

2 结果与讨论

2.1 Ni-S非晶合金的晶化行为

为了确定Ni-S非晶镀层的热处理温度,首先对电沉积法制备的Ni-S镀层为非晶涂层的物相变化温度进行了分析。图1为Ni-S镀层的DSC曲线,从中可以看到仅在179.47 °C处存在明显的放热峰,表明Ni-S合金在该温度下发生明显的物相转变,因此,设定热处理温度为150 °C和180 °C。

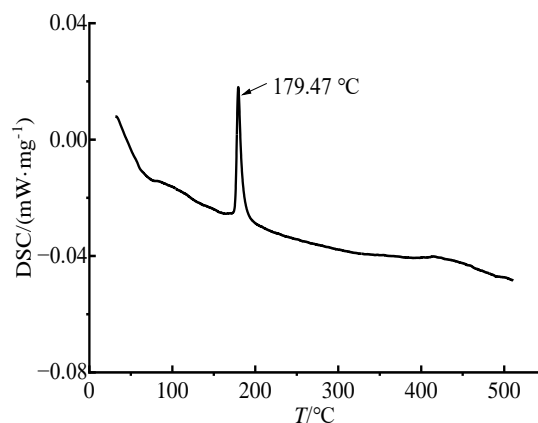


图1 Ni-S镀层的差示扫描量热曲线

Fig.1 DSC curve of the Ni-S coating

Ni-S合金镀层的原始态和不同温度热处理后的XRD图谱如图2所示,原始态Ni-S合金镀层的XRD图谱在2 θ 约为44 °处存在一个明显的宽峰,说明电沉积工艺制备的Ni-S合金为非晶态结构,经过150 °C真空热处理后,出现了Ni₃S₂的(101)和(012)的衍射峰,与原始态Ni-S合金镀层相比,非晶宽化馒头峰变窄且锐化,说明150 °C热处理的Ni-S合金仍以非晶为主,但有少量Ni₃S₂结晶体生成,表明Ni-S合金在150 °C时仍具有相当的热稳定性。在180 °C下热处理后Ni-S合金镀层的物相主要为Ni₃S₂和Ni结晶相,说明在热处理过程中镀层的非晶相发生了3Ni + 2S = Ni₃S₂的反应^[14],从而XRD图谱中出现明显的Ni₃S₂衍射峰;另一方面,对原始态的Ni-S合金镀层进行EDS分析,结果表明镀层中的Ni和S元素含量(原子百分比)分别为79.9%和20.1%,Ni₃S₂结晶析出后相对过量的Ni原子容易在某一区域内聚集,产生有序原子排列结构,形成了Ni的结晶颗粒,从而经180 °C热处理后Ni-S合金镀层中同时出现Ni和Ni₃S₂两种结晶相。

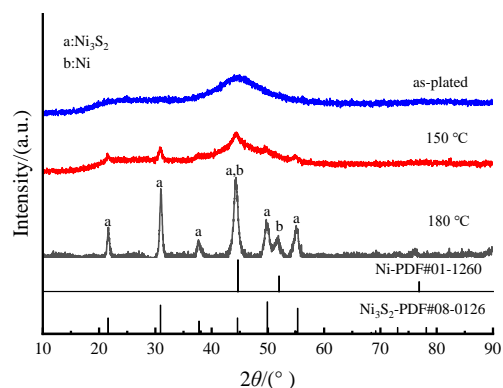


图2 Ni-S镀层在不同温度热处理2 h后的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of the Ni-S coatings heat treated for 2 h at various temperature

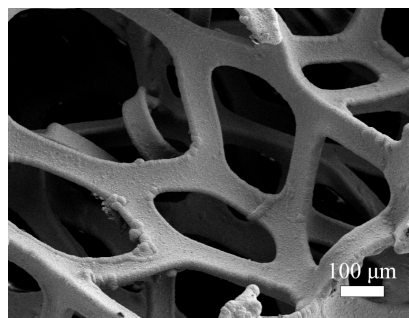
2.2 热处理Ni-S合金镀层的微观形貌

对Ni-S合金镀层的原始态和热处理后的表面微观形貌进行表征,见图3。可以看到原始态Ni-S合金表面平整致密,颗粒细小均匀,镀层与基体结合紧密;Ni-S合金经150 °C热处理后颗粒尺寸增大,表面呈现连续的凸包状结构,且在局部区域出现颗粒急剧长大现象,说明Ni-S合金镀层在150 °C热处理时镀层内的非晶相转变已引起明显的微观形貌变

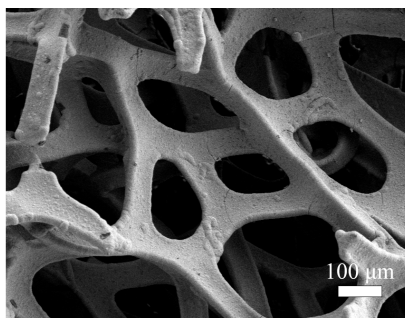
化;热处理温度升高到180 °C时,Ni-S合金镀层出现明显的开裂,与基体的结合力变差,这是由于在加热过程中,Ni-S合金镀层与泡沫镍基体的热膨胀系数不匹配,导致镀层与基体之间存在较大的热应力,同时镀层由非晶态转变为晶态后韧性降低,脆性的结晶态镀层无法承受应力而开裂。镀层表面的大量裂纹容易引起镀层从基体表面剥离脱落,从而严重影响Ni-S/NF电极的服役时长,因此过高的热处理温度不利于Ni-S合金镀层。

2.3 电化学性能分析

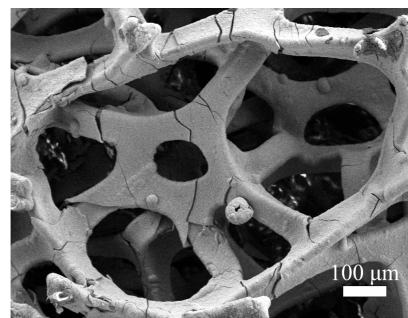
为了考察不同热处理温度下Ni-S合金的电催化析氢性能,在1 mol/L KOH溶液中对试样进行电化学测试,图4为试样的LSV曲线。在相同的电流密度下,Ni-S/NF电极的析氢过电位明显低于泡沫镍,经过热处理后Ni-S/NF电极的析氢过电位有所提高。表1为不同电流密度下所有试样的析氢过电位结果,电流密度为10 mA/cm²时,原始态Ni-S/NF电极的析氢过电位最低,仅为206.7 mV;而经过150 °C和180 °C热处理后,Ni-S/NF电极的析氢过电位分别为267.6 mV和303.2 mV,各增加了60.9 mV和96.5 mV;同样地,电流密度为50 mA/cm²时,原始



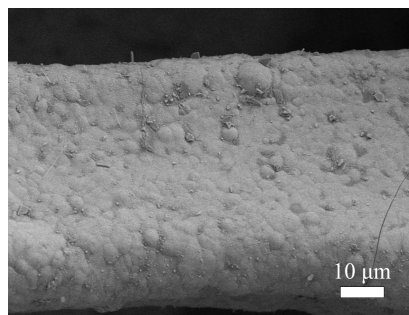
(a) Ni-S/NF-100倍



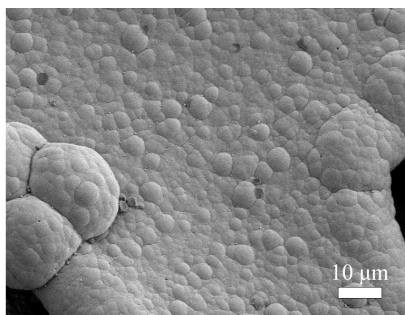
(b) Ni-S/NF(150 °C)-100倍



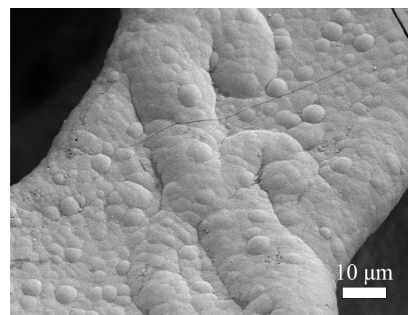
(c) Ni-S/NF(180 °C)-100倍



(d) Ni-S/NF-1000倍



(e) Ni-S/NF(150 °C)-1000倍



(f) Ni-S/NF(180 °C)-1000倍

图3 不同放大倍数下Ni-S/NF电极的SEM形貌

Fig.3 SEM images of Ni-S/NF at different magnifications

态 Ni-S/NF 电极仍具有最低的析氢过电位 (340.5 mV), 而热处理后的 Ni-S/NF 电极的析氢过电位分别增大了 28.8 mV 和 64.6 mV; 这些结果表明热处理提高了原始态 Ni-S/NF 电极的析氢过电位, 削弱了 Ni-S/NF 电极的析氢性能, 原始态 Ni-S/NF 电极的析氢性能最佳。原因是原始态 Ni-S 合金镀层为非晶态组织, 表面存在大量随机取向的化学键, 不饱和活性位点数量远高于结晶态的 Ni-S 合金, 从而增强了氢原子的吸附效应^[15]; 另一方面, 原始态 Ni-S 合金的非晶组织具有短程有序、长程无序的微观结构, 在电催化过程中非晶组织的电子结构可以实现大范围的自调节, 非晶电子结构的高灵活性促进了电催化析氢过程, 从而原始态 Ni-S/NF 电极比热处理态 Ni-S/NF 电极具有更好的析氢性能^[16]。

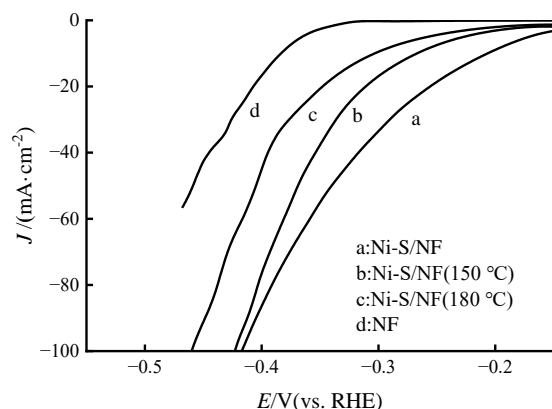


图4 不同样品在 1 mol/L KOH 中的 HER 性能

Fig.4 HER performance of different samples in 1 mol/L KOH

表1 不同电流密度下电极的析氢过电位

Tab. 1 Hydrogen evolution overpotential of electrodes at different current densities

电极	电流密度	
	10 mA·cm ⁻²	50 mA·cm ⁻²
Ni-S/NF	206.7	340.48
Ni-S/NF(150 °C)	267.6	368.84
Ni-S/NF(180 °C)	303.2	405.05
NF	383.77	458.91

Tafel 斜率也是评价电极析氢性能的重要参数, 可利用 LSV 曲线计算到不同样品的 Tafel 斜率, 图 5 为基于 LSV 曲线计算试样 Tafel 斜率的结果。原始态和热处理态的 Ni-S/NF 电极的 Tafel 斜率差异较小, 其中 150 °C 热处理的 Ni-S/NF 电极的 Tafel 斜率

最小, 这可能是因为经过 150 °C 热处理的 Ni-S 合金的非晶结构并未被大量破坏, 而一定程度的晶化提高了 Ni-S 合金的电导率^[17]。值得注意的是, 不同状态下 Ni-S/NF 电极的 Tafel 斜率均明显高于泡沫镍, 这与 Tafel 斜率越小, 催化性能越好的规律不符, 较高的 Tafel 斜率说明 Ni-S 合金在析氢反应过程中不仅存在电荷转移过程, 也存在非法拉第扩散过程^[18]。

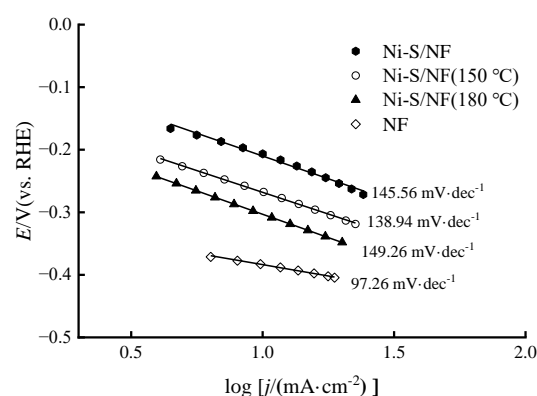


图5 不同样品的 Tafel 斜率曲线

Fig.5 Tafel slope curves of different samples

为了进一步研究 Ni-S 合金在 1 mol/L KOH 碱性溶液中的电催化反应过程, 对不同试样进行电化学交流阻抗谱测试, 结果如图 6 所示。从图中可以看出, 原始态的 Ni-S/NF 电极分别在低频区和高频区各存在一个容抗弧, 高频区容抗弧表明析氢过程中存在非法拉第扩散过程, 氢气从电极向溶液扩散产生了浓差极化, 而低频区容抗弧对应电荷转移过程, 对应氢原子在电极表面的还原反应^[18]。采用图 7 的等效电路图分别对 Ni-S/NF 电极和 NF 电极的电化学交流阻抗谱进行拟合^[19], 表 2 为等效电路的拟合参数, 其中, R_s 为溶液电阻, R_1 与吸附氢中间态的物质传递阻力相关, CPE_1 为赝电容 (吸附氢中间态), R_{ct} 为电荷转移电阻, CPE_{dl} 为双电层的等效电容。与原始态的 Ni-S/NF 电极相比, 180 °C 热处理态的 Ni-S/NF 结晶态合金电极 R_1 增大, 说明结晶态 Ni-S 合金阻碍了扩散过程的进行; 然而, Ni-S/NF 结晶态合金电极晶的 R_{ct} 明显降低, 说明热处理态 Ni-S/NF 合金电极具有更快的电荷转移能力; 因此, 热处理加速了氢原子在电极表面的还原, 但阻碍氢气从电极向溶液中扩散。Ni-S/NF 电极的电催化析氢反应涉及电化学氢还原和氢气脱附两个主要过程, 电化学氢还原的反应速率显著大于脱附过程, 从而脱附过

程是控制 Ni-S/NF 电极的电催化析氢反应速度的关键步骤,因此 Ni-S 合金的晶化过程不利于提高其电催化析氢性能。

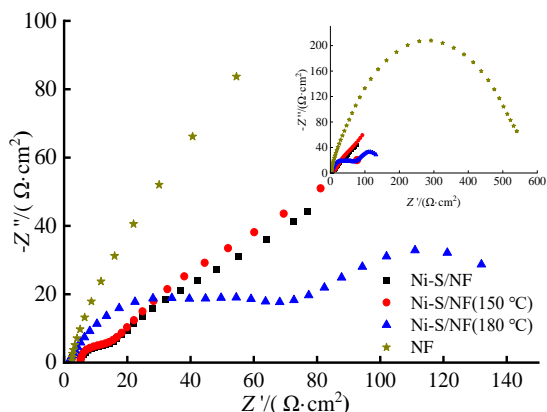


图 6 不同样品的 EIS 曲线

Fig.6 EIS curves for different samples

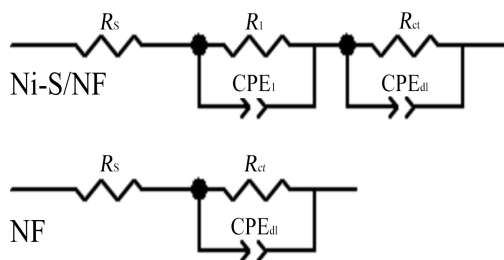


图 7 等效电路图

Fig. 7 Diagram of equivalent circuit

通过 CV 测试得到了各电极的 C_{dl} , 如图 8 所示。可以看出泡沫镍有最小的 C_{dl} 值 0.3 mF/cm^2 , Ni-S/NF 电极的 C_{dl} 值最大 (9.26 mF/cm^2), 由于 ECSA 与 C_{dl} 之间呈线性关系, 表明 Ni-S/NF 电极有最大的 ECSA, 非晶 Ni-S 合金镀层提供了更多的催化活性位点, 因而原始态 Ni-S/NF 电极呈现最好的析氢性能。经 150°C 热处理后 Ni-S/NF 电极的 C_{dl} 值降低为 7.11 mF/cm^2 , 而 180°C 热处理后 Ni-S/NF 电极的 C_{dl} 值急剧减小到与泡沫镍 C_{dl} 的相当数值 (0.93 mF/cm^2), Ni-S/NF 电极的 C_{dl} 值随着热处理温度的提高而降低, 说明 Ni-S 合金镀层从非晶态向晶态的转化使电极表面催化活性位点逐渐减小^[20], 热处理会降低 Ni-S/NF 电极的析氢性能, 与前述结果相符合。

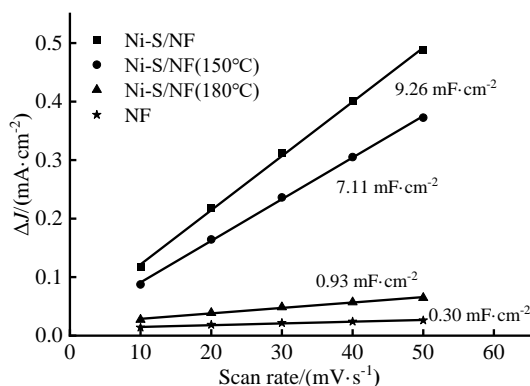


图 8 电流密度差值与扫描速率关系图

Fig.8 Relationship between difference of current density and scan rate

表 2 电化学交流阻抗谱的等效电路拟合参数

Tab. 2 Equivalent circuit fitting parameters for electrochemical AC impedance spectroscopy

	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_l/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_l/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_l	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_{dl}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_{dl}
Ni-S/NF	4.496	4.722	4.6×10^{-5}	0.901	153.8	8.8×10^{-3}	0.538
Ni-S/NF(150 °C)	4.763	6.108	1.8×10^{-5}	0.975	166.6	3.8×10^{-3}	0.570
Ni-S/NF(180 °C)	1.547	55.06	8.9×10^{-4}	0.734	114.9	1.9×10^{-3}	0.570
NF	2.022	—	—	—	555.6	3.4×10^{-4}	0.794

3 结论

通过电沉积法在泡沫镍表面制备了非晶 Ni-S 合金镀层, 镀层由 79.9% 的 Ni 和 20.1% 的 S 组成。通过上述研究分析得出下列结论:

(1) DSC 结果表明 Ni-S 合金镀层在 180°C 发生明显的物相转变, 镀层主要的结晶相为 Ni_3S_2 和 Ni, 但镀层内相变热应力和镀层与基体之间的热错配会引起镀层大量开裂。

(2) 对比不同热处理温度的 Ni-S 合金电极的析氢性能, 发现原始态合金具有最出色的析氢性能, 在 10 mA/cm^2 和 50 mA/cm^2 都具有最低的析氢过电位, 分别为 206.7 mV 和 340.5 mV ; 电化学交流阻抗测试表明热处理会增加氢气从 Ni-S 合金表面脱附的难度; 随着热处理温度的升高, Ni-S 合金电极的 C_{dl} 从 9.26 mF/cm^2 下降至 0.93 mF/cm^2 , 热处理会降低 Ni-S 合金的析氢活性位点。

(3) 电化学分析表明原始态 Ni-S/NF 电极的电

化学析氢性能最好,热处理降低了Ni-S合金镀层表面的催化活性,削弱原始态Ni-S/NF电极的电化学析氢性能。

参考文献

- [1] Shiva Kumar S, Lim H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 13793-13813.
- [2] Wu Y, He H. Direct-current electrodeposition of Ni-S-Fe alloy for hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (4): 1989-1997.
- [3] Liu M, Yao Z, Gu J, et al. Issues and opportunities facing hydrolytic hydrogen production materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141918.
- [4] Jayaraman R S, Gopinath K P, Arun J, et al. Co-hydro-thermal gasification of microbial sludge and algae *Kappaphycus alvarezii* for bio-hydrogen production: Study on aqueous phase reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(31): 16555-16564.
- [5] Nguyen P K T, Kim J, Das G, et al. Optimization of simultaneous dark fermentation and microbial electrolysis cell for hydrogen production from macroalgae using response surface methodology[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2021, 171: 108029.
- [6] Yin Z, Chen F. A facile electrochemical fabrication of hierarchically structured nickel-copper composite electrodes on nickel foam for hydrogen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 265: 273-281.
- [7] Wang M, Yang H, Shi J, et al. Alloying nickel with molybdenum significantly accelerates alkaline hydrogen electrocatalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(11): 5771-5777.
- [8] Ahn S H, Park H Y, Choi I, et al. Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(31): 13493-13501.
- [9] Lian J, Wu Y, Sun J. High current density electrodeposition of NiFe/Nickel Foam as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting in alkaline electrolyte[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(31): 15140-15151.
- [10] He H, Liu H, Liu F, et al. Distribution of sulphur and electrochemical properties of nickel sulphur coatings electrodeposited on the nickel foam as hydrogen evolution reaction cathode [J]. *Materials Letters*, 2005, 59(29): 3968-3972.
- [11] Han Q, Liu K, Chen J, et al. A study on electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(11): 1207-1212.
- [12] Ouyang C, Wang X, Wang C, et al. Hierarchically porous Ni₃S₂ nanorod array foam as highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 297-301.
- [13] Vandenborre H, Vermeiren P, Leysen R. Hydrogen evolution at nickel sulphide cathodes in alkaline medium[J]. *Electrochimica Acta*, 1984, 29(3): 297-301.
- [14] 杜敏, 高荣杰, 魏绪钧. 非晶态Ni-S合金的晶化行为 [J]. *青岛海洋大学学报(自然科学版)*, 2000(1): 132-135.
- [15] Anantharaj S, Noda S. Amorphous catalysts and electrochemical water splitting: an untold story of harmony[J]. *Small*, 2020, 16(2): 1905779.
- [16] Xie J, Xie Y. Structural engineering of electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction: order or disorder? [J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(17): 2568-2580.
- [17] Zhou N, Liu R, Wu X, et al. One-spot autogenous formation of crystalline-amorphous Ni₃S₂/NiFeOxHy heterostructure nanosheets array for synergistically boosted oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 574: 233163.
- [18] Lasia A, Rami A. Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1990, 294(1): 123-141.
- [19] Hitz C, Lasia A. Experimental study and modeling of impedance of the HER on porous Ni electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, 500(1): 213-222.
- [20] Sabela R, Paseka I. Properties of Ni-S electrodes for hydrogen evolution from alkaline medium[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1990, 20(3): 500-505.