

脉冲电沉积 Ni-P 合金析氢电极的研究

冯永超^{1,2}, 魏子栋^{1,2}, 刘 勇², 陈四国^{2,3}, 尹光志³

(1. 重庆大学电气工程学院高电压与电工新技术教育部重点实验室, 重庆 400044; 2. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044; 3. 重庆大学西南资源开发及环境灾害控制工程教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘 要: 研究了双脉冲电沉积法制备 Ni-P 阴极的工艺, 以及在这些电极上析氢的催化活性。实验结果表明: 在合适的脉冲参数下, 用双脉冲电沉积法制备的 Ni-P 合金电极比用直流电沉积法制备的有更高的析氢催化活性; 通过改变电沉积参数, 制备了磷含量在质量分数 5.8% ~ 10.0% 的各种电极, 其中磷含量在质量分数 6.0% 左右的 Ni-P 合金电极具有优良的析氢催化性能, 采用 EDXRF、XRD 及 SEM 方法研究了 Ni-P 合金镀层的成分和组织结构, 探讨了 Ni-P 合金电极的催化析氢活性与其组织结构的关系。

关键词: 双脉冲电沉积; Ni-P 合金; 电解水; 析氢反应

中图分类号: TQ 116.29

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2006)专辑 II-0043-08

Study of Ni-P Alloy Prepared by Pulse Current Electrodeposition for Hydrogen Evolution

FENG Yong-chao^{1,2}, WEI Zi-dong^{1,2}, LIU Yong², CHEN Si-guo^{2,3}, YIN Guang-zhi³

(1. The Key Laboratory of High Voltage Engineering & Electrical New Technology, Ministry of Education, College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. Key Laboratory of Exploitation of Southwestern Resources & the Environmental Disaster Control Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The influence of parameters of a dual-pulses current, i. e. , two group of pulse current with different height and width, for electrodeposition of Ni-P alloy on the catalytic activity to hydrogen evolution in alkaline solution was investigated. The results showed that the Ni-P alloy electrode prepared by the dual-pulses current method displayed a better catalysis to hydrogen evolution than those by the direct current method. The Ni-P alloys with P content from 5.8% to 10.0% were fabricated by means of changing deposition technique. It was found that the alloy with P content of 6.0% exhibited the best catalysis to hydrogen evolution in all investigated alloys. The P content in the alloy, however, is not the only factor to cause the difference in catalysis to hydrogen evolution. The difference in surface configuration of the alloy probably plays a more important role in catalysis to hydrogen evolution because the alloy with almost same P content displays a quite different catalysis to hydrogen evolution.

Key words: dual-pulses current electrodeposition; Ni-P alloy; water electrolysis; hydrogen evolution

收稿日期: 2006-09-03.

基金项目: 国家自然科学基金(20476109)和教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-04-0850).

作者简介: 冯永超(1982-), 男, 硕士生. E-mail: zdwei@cqu.edu.cn

氢能是一种清洁高效的二次能源^[1]。氢气的制备方式有多种途径,其中电解水制氢的工艺是当前生产中应用较为成功的一种制氢方法。但是,由于电解水时,过电位的存在,使电解水工业耗能巨大。为降低能耗必须开发出廉价、高催化性能的析氢、析氧电极。

碱性介质中镍或镍基合金是最为理想的析氢电极材料,如:1)雷尼 Ni^[2],它是将 Ni 与易溶出的金属(如 Al、Zn)合金化,再通过化学或电化学方法将合金组分溶出而形成多孔 Ni 电极。2)镍基合金,主要有 Ni-Fe^[3]、Ni-Co^[3]、Ni-Mo-Fe 合金^[4]、Ni-Mo-Pb^[5]、Ni-Mo-Fe-Zn^[6];3)镍基非金属合金,Ni-S^[7]、Ni-P^[7]、Ni-Sn^[8]等。镍基合金有晶态和非晶态 2 种形式,一般非晶态合金作为催化剂具有较高的催化析氢活性,高的机械强度和卓越的耐腐蚀性更受关注。4)镍基复合电极,主要有 Ni-Mo-RuO₂^[9]、Ni-P-ZrO₂^[10]、Ni-Mo-稀土储氢合金^[11]、Ni/Ti₂Ni/Ni-Mo^[12]、Ni/LaNi_{4.9}Si_{0.1}/Ni-Mo^[12]多层复合电极等。一般认为析氢过电位的降低包括两方面的原因:1)增加有效的阴极表面积(几何因素);2)降低真实的析氢过电位(电化学因素)。随着阴极材料的研究发展,其电极合成方法也不断更新,这些方法可归纳为电沉积法、PTFE 粘接法、化学还原法、高温烧结法等。

在这些研究成果中,Ni-P 合金电极受到了极大关注。然而对于 Ni-P 合金电极的高催化活性机理还没有统一的解释。Burchardt T^[13]认为是由于 Ni-P 合金电极在电解水时吸收了大量氢气,从而改变了电极的电子结构;而 Shrevedani 等^[14]认为 Ni-P(摩尔分数 8%)的高活性归结于在共沉积时,形成了大的比表面积。Podesta 等^[15]则认为 Ni-P(摩尔分数 12.5%~25.9%)合金电极的高活性依赖于合金中 P 的含量以及对电极的热处理。至于合金中 P 的含量到底为多少,Ni-P 合金电极有最佳析氢活性,有不尽相同的报道。Paseka^[16]曾报道,对于 Ni-P 合金电极,含摩尔分数 6% P 有很高的析氢催化活性,Burchardt T^[17]则认为含摩尔分数 12% P 有最高的催化活性。

实验以 NaH₂PO₂·H₂O 作为磷源,选用了双脉冲电沉积法和直流电沉积法来制备高催化活性的 Ni-P 阴极,并比较了其优缺点;通过选择不同的工艺参数,讨论电镀过程中各工艺参数对 Ni-P 电极析氢活性的影响,采用 EDXRF、XRD 及 SEM 方法研究了 Ni-P 合金镀层的成分和组织结构,发现 Ni-P 合金电极的催化活性与其组织结构密切相关。

1 实 验

1.1 仪器与试剂

SMD-30 智能型多组换向脉冲电镀电源;CHI660b 型电化学工作站;KYKY-1000B 型 SEM;QUAN EDXRF;D/max-1200 型 X 射线衍射仪。

电沉积液组成: NiSO₄·6H₂O 40 g/L; NaH₂PO₂·H₂O 38.5 g/L; H₃BO₃ 10.0 g/L; NH₄Cl 6.0 g/L; pH 2~3; 沉积温度: (25±1)℃。

1.2 电极的制备

铜片→环氧树脂单面绝缘→用砂纸磨光→水洗→在丙酮溶液中浸渍 10 min→水洗→在 50 g/L 的 NaOH 中浸渍 20 min→水洗→在 3% H₂SO₄ 中浸渍 5 min→水洗→电沉积 Ni-P 合金阳极为镍板,阴极为上面处理过的铜片,工作面积为 4 cm²,单面沉积。

1.3 电化学测量

以制备的电极为工作电极, Hg/HgO 电极(1 mol/L NaOH)为参比电极,所涉及的电位均指相对于该参比电极。铂丝电极为对电极,电解液为 25% KOH 溶液,测试仪器为 CHI660b 型电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用线性扫描伏安法对电极性能进行表征。

1.4 电极的结构表征

用 SEM 观察 Ni-P 合金电极的表面形貌,用 QUAN EDXRF 测试镀层的组成,用 D/max-1200 型 X 射线衍射仪分析镀层结晶特征。

2 结果与讨论

2.1 电沉积方法的影响

分别采用了双脉冲电沉积法、单脉冲电沉积法、直流电沉积法制备 Ni-P 合金析氢电极,并测试了其线性扫描伏安曲线。图 1 展示了经优化后,分别用双脉冲、单脉冲电沉积法、直流电沉积法制备的最佳 Ni-P 电极的线性扫描伏安曲线,电极的制备工艺见表 1。

由图 1 可知:采用双脉冲电沉积法制备的 Ni-P 合金电极析氢催化活性>单脉冲电沉积法制备的>直流电沉积法制备的。

这是因为双脉冲电沉积法(如图 1 所示)得到的电极其晶粒更为细小且表面更为粗糙,电极有更大的比表面积。原因可解释如下^[18]:1) 增加脉冲电压可以增加核成长率,将增加微粒密度并且可以减小颗粒尺寸;2) 随着成核过电压持续时间的增加,微粒密度也随之增加并且伴随着微粒尺寸的降低和分散度的增加;3) 增加生长时间可以明显增加颗粒尺寸,并且可依靠颗粒密度来减少孤立微粒的数量。

第一组脉冲的峰值电流密度 i_p

$$\gamma = t_{on}/(t_{on} + t_{off}) = 1/5$$

$$i_p = i_m/\gamma = 150 \text{ mA/cm}^2$$

第二组脉冲的峰值电流密度 i_p

$$\gamma = t_{on}/(t_{on} + t_{off}) = 9/10$$

$$i_p = i_m/\gamma = 33.3 \text{ mA/cm}^2$$

第一组脉冲的作用主要是增加核成长率,使晶核尺寸降低、晶粒分散度增加;第二组脉冲使晶核增长,并通过颗粒密度来减少孤立微粒的数量。这样就得到有更大比表面积的 Ni-P 电极。

2.2 平均电流密度的影响

用直流电沉积和双脉冲电沉积制备 Ni-P 析氢电极时,平均电流密度对电极析氢电位的影响见表 2。从表 2 可知:直流电沉积 $i_d = 20 \text{ mA/cm}^2$ 时,双脉冲电沉积 $i_m = 30 \text{ mA/cm}^2$ 时,所制备的电极在 $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ 时析氢电位最小,且双脉冲电沉积制备的 Ni-P 合金电极析氢性能更好。

表 1 各种 Ni-P 合金电极制备工艺

沉积条件		双脉冲	单脉冲	直流
第一组脉冲	$t_{on}/\mu s$	200	200	
	$t_{off}/\mu s$	800	800	
	参 $i_m/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	30	30	
	脉数 T_F/ms	10	10	
	冲 第一组时间 t_1/s	3		$i_d = 20$
第二组脉冲	$t_{on}/\mu s$	900		
	$t_{off}/\mu s$	100		
	参 $i_m/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	30		
	脉数 T_F/ms	10		
	冲 第二组时间 t_2/s	87		
电沉积时间 t/min		20	20	30

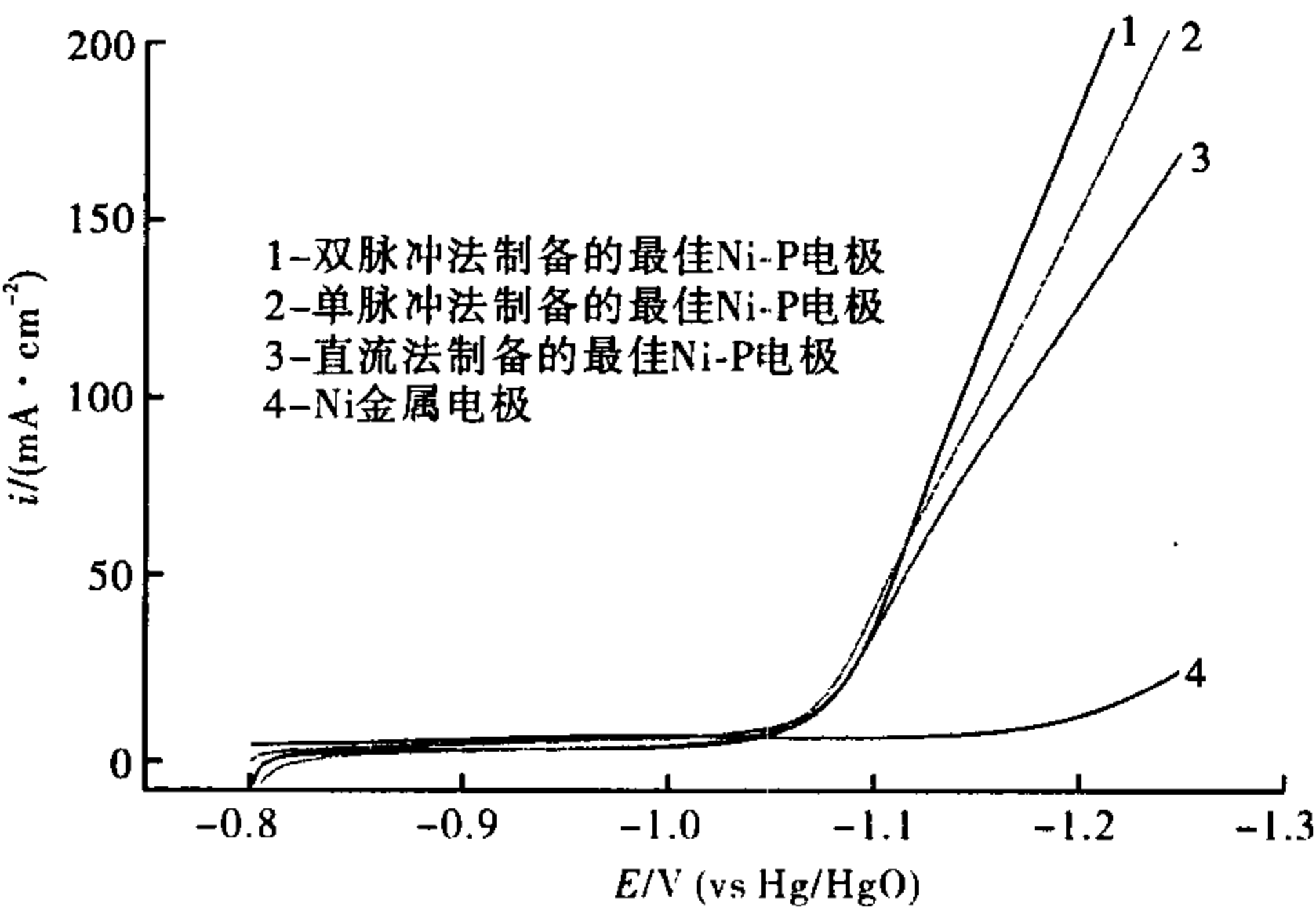


图 1 25 % KOH 溶液中各 Ni-P 电极的线性扫描伏安曲线

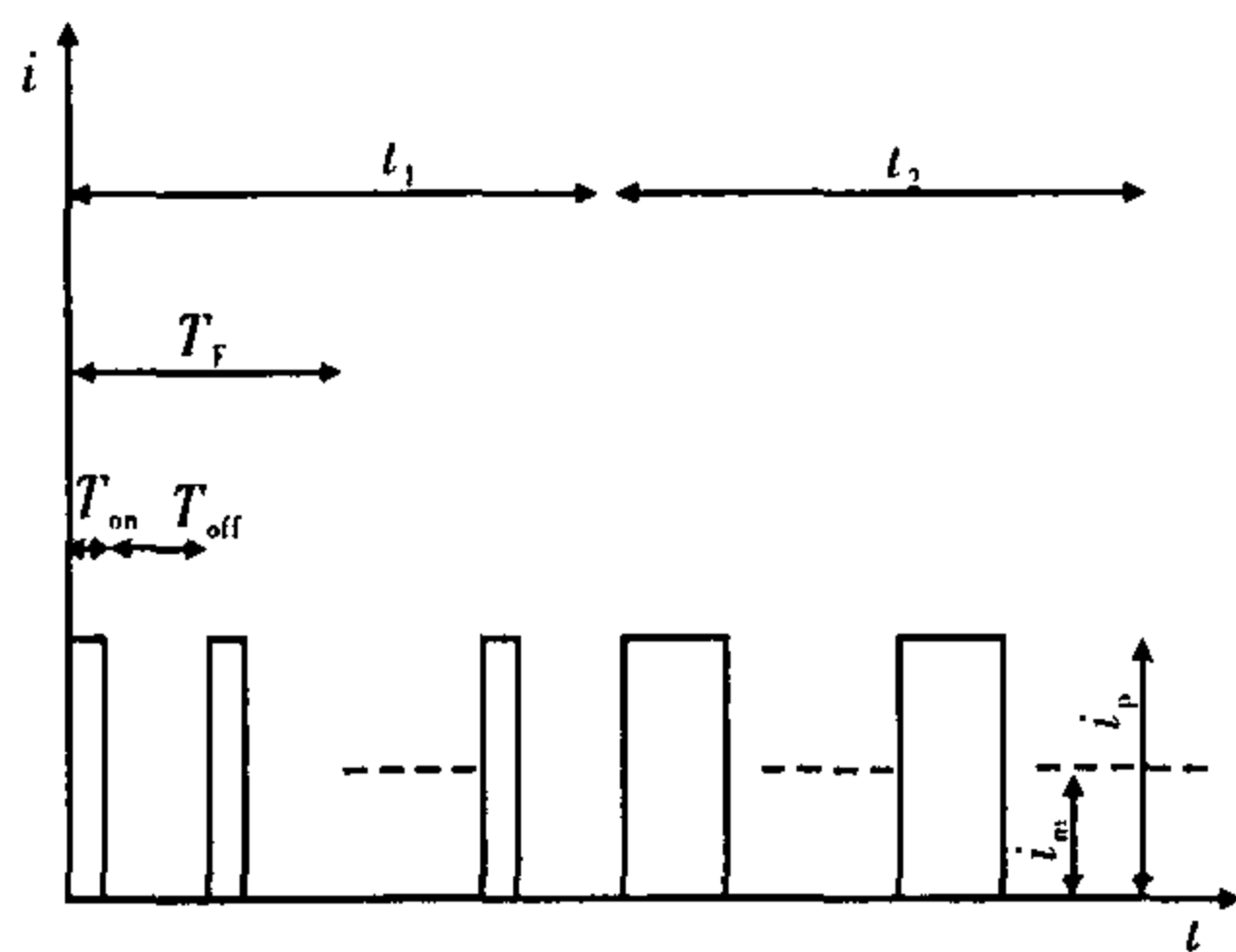


图2 双脉冲电沉积波形示意图

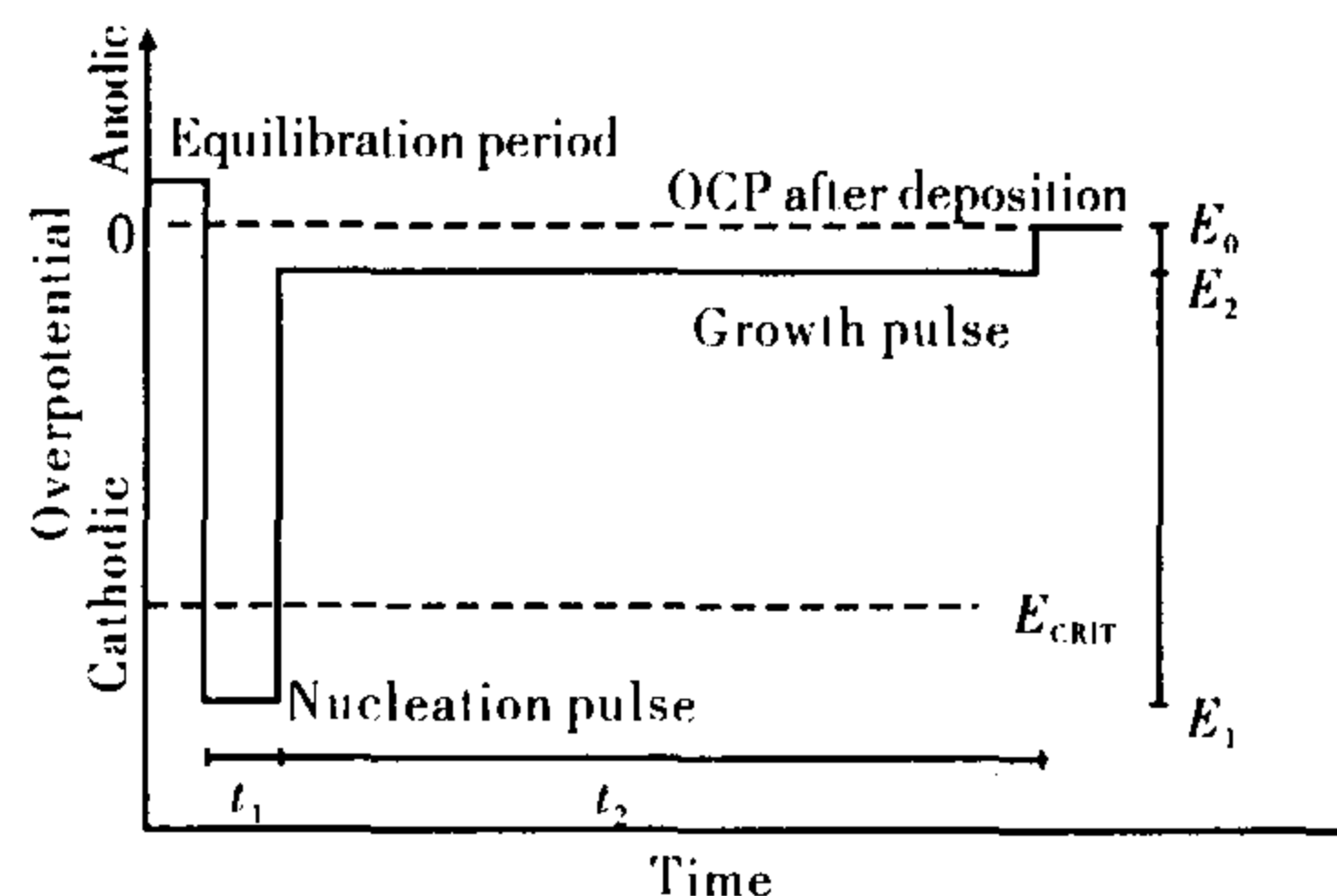


图3 双脉冲电沉积法原理示意图

改变电沉积时的平均电流密度,对电极的组成和结构都有很大影响。适当增大电流密度,不仅可加快沉积速度,提高电沉积效率,而且电流密度越大,阴极极化越大,则越易形成晶核,从而结晶越细,从而使表面原子具有高的活性,析氢交换密度增大,析氢过电位降低,但过大的电流密度将导致析氢加剧、毛刺生长快、表面状态不好等弊病。

表2 平均电流密度的影响

电沉积条件		100 mA/cm ² 时析氢电位/V
直流电沉积	$i_d = 10 \text{ mA/cm}^2$ $t = 30 \text{ min}$	-1.195
	$i_d = 20 \text{ mA/cm}^2$ $t = 30 \text{ min}$	-1.160
	$i_d = 30 \text{ mA/cm}^2$ $t = 30 \text{ min}$	-1.180
双脉冲电沉积	$i_m = 60 \text{ mA/cm}^2$ 其它脉冲参数与表1中一致	-1.175
	$i_m = 30 \text{ mA/cm}^2$ 其它脉冲参数与表1中一致	-1.140
	$i_m = 10 \text{ mA/cm}^2$ 其它脉冲参数与表1中一致	-1.190

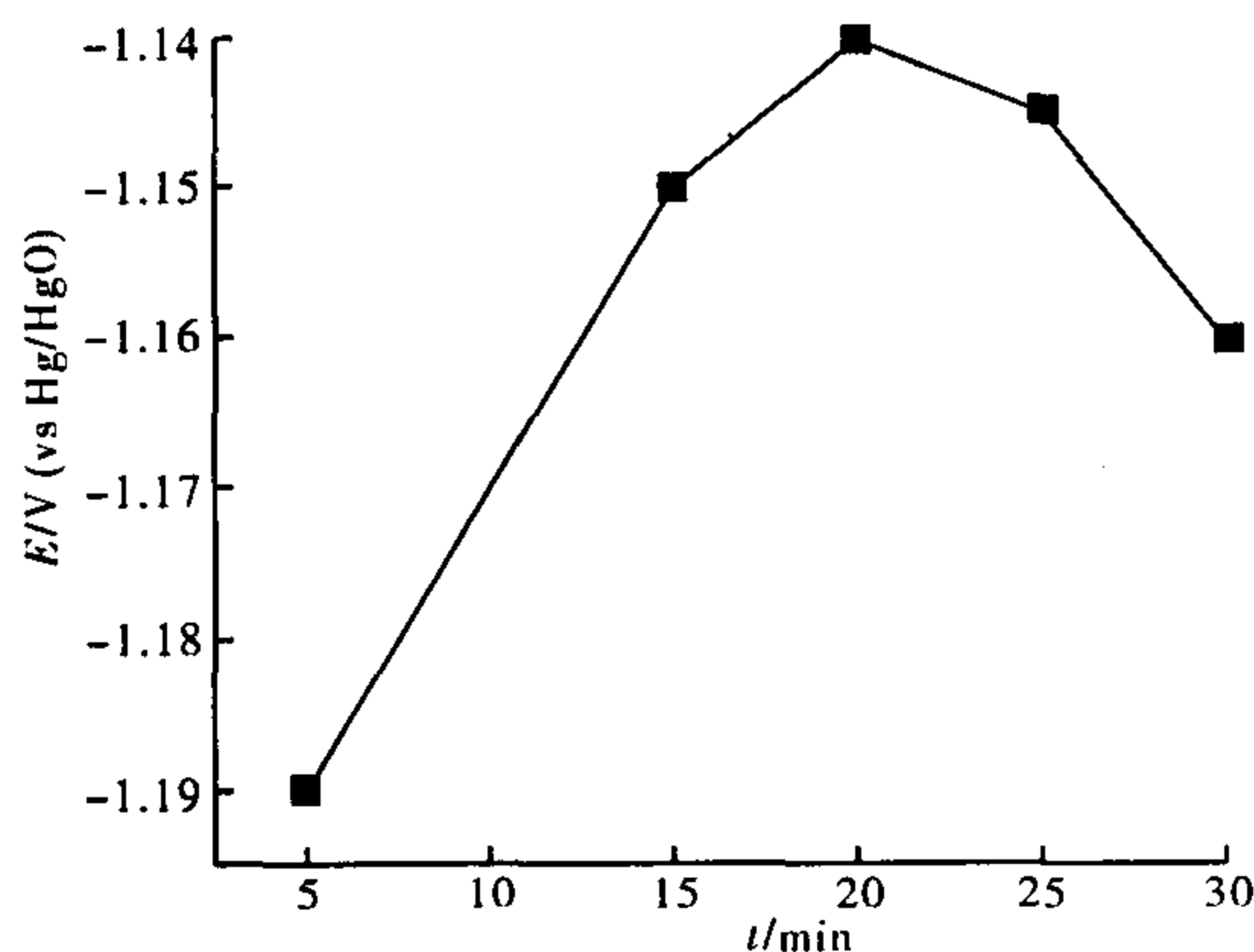


图4 电沉积时间的影响

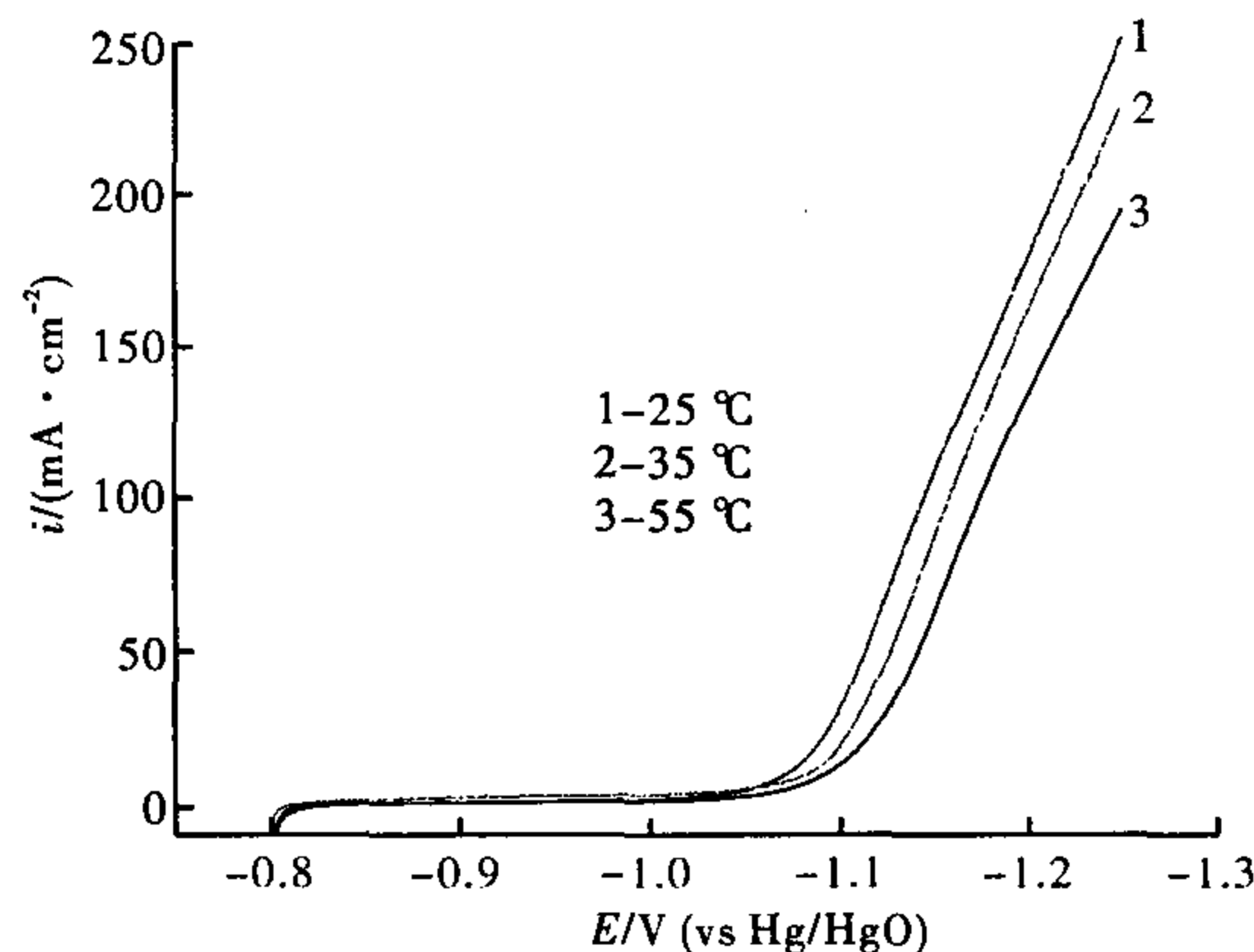


图5 在不同温度下制备的 Ni-P 电极的线性扫描伏安曲线

2.3 电沉积时间的影响

在双脉冲电沉积 Ni-P 电极时,改变电沉积时间,其它脉冲参数与表1中一致。结果如图4所示,其中纵坐标是电流密度 $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ 时的析氢电位。

从图4可得出:在表1的脉冲参数下,电沉积时间在20 min左右,制备的电极析氢效果最佳。由于Ni与P的电沉积速度不一样,随着沉积时间的变化,合金电极的厚度、P的含量以及内部组织结构都随之发生变化(见表3和图7)。也有文献指出^[17]Ni-P电极的析氢活性与电沉积层的厚度及吸附的含氢

量有关。

2.4 电沉积温度的影响

在双脉冲电沉积 Ni-P 电极时,改变电沉积温度,其它脉冲参数与表 1 中一致。图 5 展示了在不同温度下制备出的 Ni-P 电极的线性扫描伏安曲线。

从图 5 可知,在 25 ℃ 时制备的 Ni-P 合金电极析氢催化活性最高。这是因为在低温(0~10 ℃)时,合金电极中 P 含量很小,导致了电极较低的催化活性;在高温(>30 ℃)时,很可能是由于 Ni 晶的增长,导致电极的催化活性降低^[19]。所以,在制备析氢 Ni-P 合金电极时,在室温下进行即可。

2.5 镀层组成、结构与其催化析氢活性的关系

图 6 是电极中 P 含量对析氢催化活性的影响,其中纵坐标是电流密度 $i = 100 \text{ mA/cm}^2$ 时的析氢电位。表 3 是各种电极的制备工艺,其中 a 是直流电沉积法制备,b、c、d、e 均为双脉冲电沉积法制备。

从图 6 中可看出,电极中 P 含量在质量分数 6% 左右有最佳催化活性。但是 a、b、c 电极中 P 元素的含量相差不大,其电极的析氢活性却不相同,这很可能与电极的内部组织结构有关。

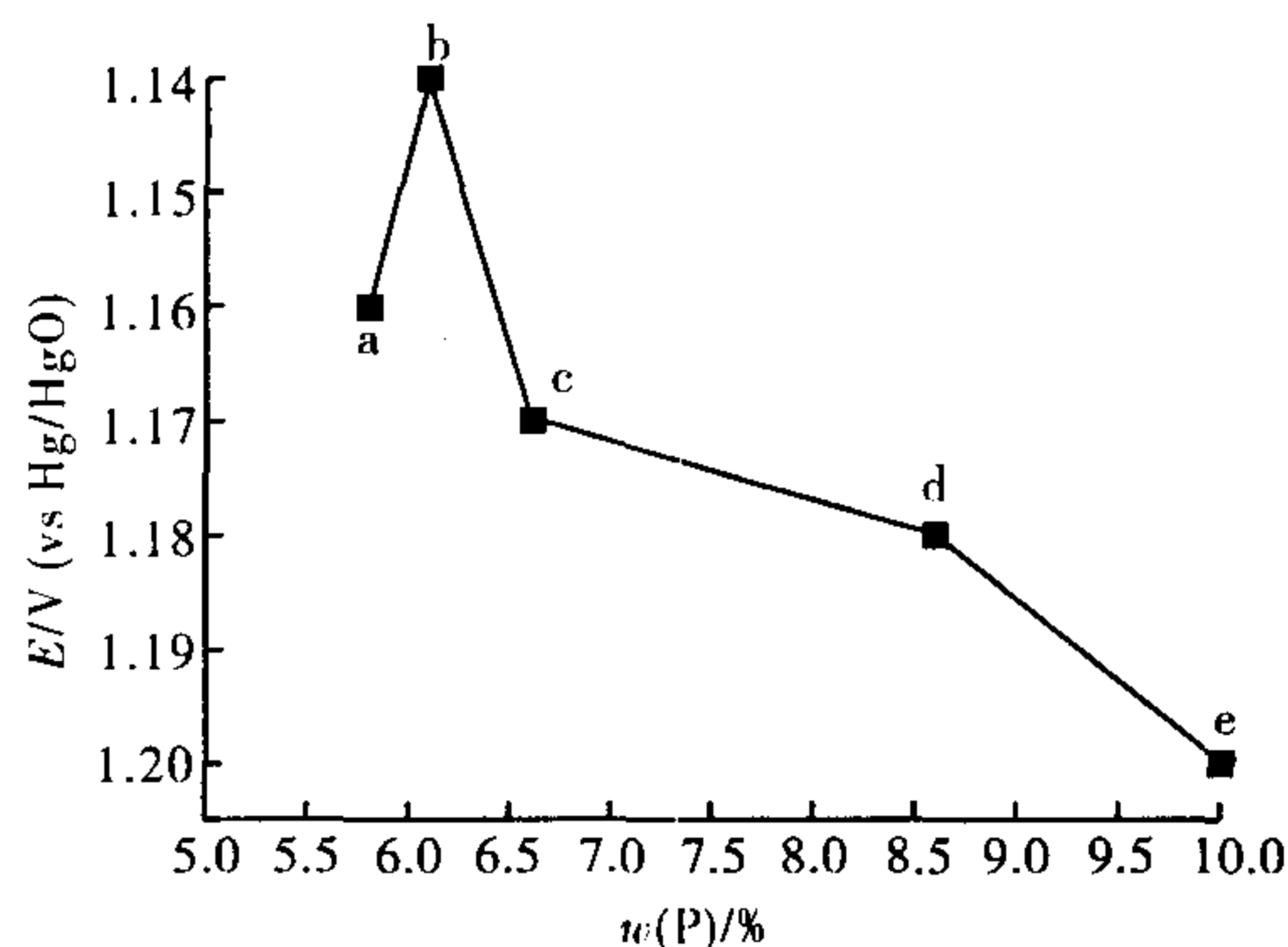


图 6 P 含量对电极析氢催化活性的影响

表 3 各种 Ni-P 合金电极制备工艺

沉积条件		a	b	c	d	e
第一组脉冲参数	$t_{on}/\mu s$		200	200	200	200
	$t_{off}/\mu s$		800	800	800	800
	$i_m/(mA \cdot cm^{-2})$		30	60	5	30
	T_F/ms		10	10	10	10
	第一组时间 t_1/s	$i_d = 30$	3	3	3	3
第二组脉冲参数	$t_{on}/\mu s$		900	900	900	900
	$t_{off}/\mu s$		100	100	100	100
	$i_m/(mA \cdot cm^{-2})$		30	60	5	30
	T_F/ms		10	10	10	10
	第二组时间 t_2/s		87	87	87	87
电沉积时间 t/min		20	20	5	20	5
P 的百分含量/%		5.8	6.1	6.6	8.6	10.0

图 7 是以上 a、b、c、d、e 电极的 XRD 图形。从图 7 可看出由于 P 含量的变化,其结构也有很大的改变。图 7(a)、图 7(b)的 XRD 图较为相似,Ni 的(200)、(220)晶面对应的衍射峰均未出现,只是在 2θ 为 44.5° ((111)晶面对应的衍射峰)和 95.1° 出现 Ni 峰^[20-22]。这可能是由于 Ni 晶太细小且淹没在非晶态合金之间。但两者中 Ni 晶的平均晶粒不一样。根据 $d = 0.9\lambda / (B \cos \theta)$ ^[23] 分别计算出两者的晶粒分别为 30 nm、20 nm 左右。根据 Trygve Burchardt^[24] 等人的研究,当纳米 Ni 晶在非晶态合金中间时,这种结构可吸附大量的氢气,从而改变电极的电子结构,而且纳米晶颗粒越小,电极的催化活性越好。c 电极只在 2θ 为 44.5° 时才出现质量很差的衍射峰,这与 b 电极的结构有很明显的差别,这可能是两者催化活性差别的原因。当 P 含量超过质量分数 8.6% 时,XRD 图上不再有 Ni 的衍射峰,可以认定 Ni 完全

以 Ni-P 非晶态合金的形式存在于镀层中。

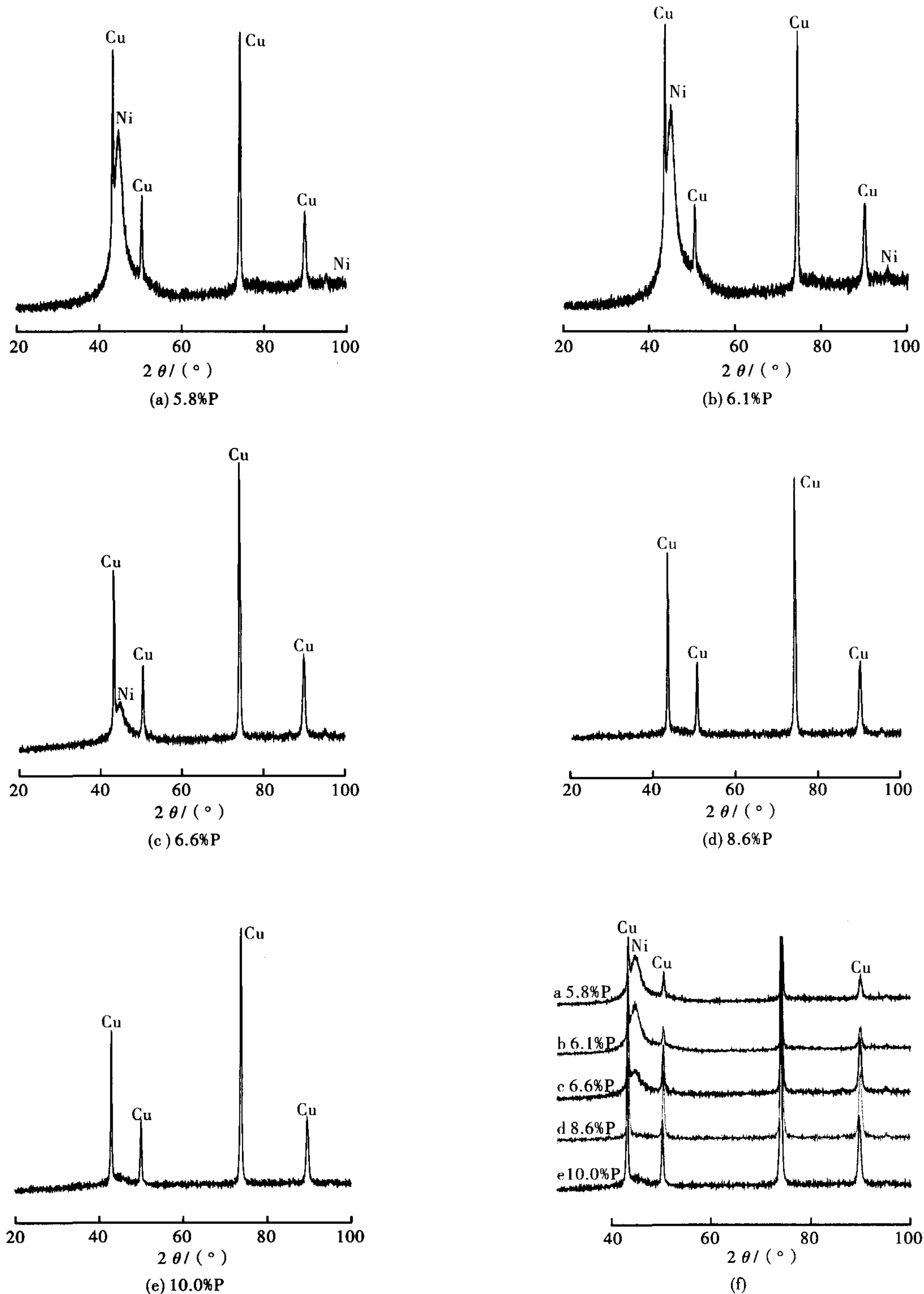


图 7 不同 P 含量电极的 XRD 图形

图 8 是 a、b 电极的 SEM 图形。从中可看出用双脉冲电沉积法制备的电极(a)表面微粒均匀、有更多、更大的裂纹；用直流电沉积法制备的(b)表面微粒稀疏、不均匀,且有露底现象。根据 Burchardt T^[13]的解释,裂纹是由电极所吸附的大量氢气而导致的内部应力所产生。这说明用双脉冲电沉积法制备的 Ni-P 合金电极在电解水时吸附了更多的氢气。



(a) 双脉冲



(b) 直流法

图 8 制备的 Ni-P 合金电极的 SEM 图片

3 结 论

a. 采用双脉冲电沉积法制备的 Ni-P 合金电极比用直流电沉积法制备的有更高的析氢活性,特别是,双脉冲电沉积时,可调节参数丰富,通过不同参数的优化组合,可能制备出性能无比优异的催化电极。

b. 电化学实验表明,镀层磷含量对析氢反应过电位的影响很大,在 25% 的 KOH 溶液中,磷含量为质量分数 6.0% 的 Ni-P 合金电极表现出良好的析氢催化活性。这种高催化活性主要与电极的组织结构有关。

c. XRD 图谱分析表明,随着磷含量的增加,镀层结构逐渐表现为非晶态,当磷含量为质量分数 6.6% 时,镀层结构基本已完全呈非晶态。

参考文献

- [1] Winsche W E, Hoffman K C, Salzano F J. Hydrogen: Its Future Role in the Nations Energy[J]. Science, 1973, 180: 1325-1332.
- [2] Raney M. Finely Divided Nickel[P]. US:1628190, 1927.
- [3] Suredini H B, Cerne J L, Crnkovic F C, et al. Recent Developments in Electrode Materials for Water Electrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 415-423.
- [4] 胡伟康, 张允什. 非晶态 Ni-Mo-Fe 合金作电解水析氢反应电极[J]. 功能材料, 1995, 26(5): 456-458.
- [5] 程鹏里, 董献堆. Ni-Mo-Pb 合金析氢阴极的电化学行为与表征[J]. 氯碱工业, 1993(7): 19-21.
- [6] Crnkovic F C, Machado S A S, Avaca L A. Electrochemical and Morphological Studies of Electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn Alloys Tailored for Water Electrolysis[J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, 29: 249-254.
- [7] Ivo Paseka. Hydrogen Evolution Reaction on Amorphous Ni-P and Ni-S Electrodes and the Internal Stress in a Layer of These Electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2001, 47: 921-931.
- [8] 熊友泉. 枪黑色 Ni/Sn 合金在 NaOH 溶液中的析氢电催化性能[J]. 南昌航空工业学院学报, 2000, 14(4): 42-44.
- [9] 蔡乃才, 桂岳琼, 黄 勤. 高比表面 NiMo-RuO₂ 复合催化层析氢电极[J]. 武汉大学学报, 1999, 45(2): 157-159.
- [10] 刘善淑, 成旦红, 应大林, 等. 电沉积 Ni-P-ZrO₂ 复合电极析氢电催化性能的研究[J]. 电镀与精饰, 2001, 20(6): 4-7.
- [11] 范少华, 蔡乃才, 桂岳琼. 含 NiMo 和稀土储氢合金的电催化析氢电极[J]. 武汉大学学报, 1998, 44(6): 703-706.
- [12] Weikang Hu. Electrocatalytic Properties of New Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Water Electrolysis

- [J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 111-118.
- [13] Burchardt T. The Hydrogen Evolution Reaction on NiP_x Alloys[J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 627.
- [14] Reza Karimi, Shervedani, Andrzej Lasia. Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 511-519.
- [15] Podesta J J, Piatti R C V, Arvia A J, et al. The Behaviour of Ni-Co-P Base Amorphous Alloys for Water Electrolysis in Strongly Alkaline Solutions Prepared Through Electroless Deposition[J]. Int J Hydrogen Energy, 1992(7): 9.
- [16] Ivo Paseka, Jana Velicka. Hydrogen Evolution and Hydrogen Sorption on Amorphous Smooth Me- $\text{P}_{(x)}$ (Me = Ni, Co and Fe-Ni) Electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42: 237-242.
- [17] Trygve Burchardt. Hydrogen Evolution on NiP_x Alloys: The Influence of Sorbed Hydrogen[J]. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26: 1193-1198.
- [18] Ueda M, Dietz H. Double-pulse Technique as an Electrochemical Tool for Controlling the Preparation of Metallic Nanoparticles[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48: 377-386.
- [19] Trygve Burchardt. The Effect of Deposition Temperature on the Catalytic Activity of Ni-P Alloys Toward the Hydrogen Reaction[J]. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27: 323-328.
- [20] 陈艳丽, 李陵川, 张 懿, 等. 电沉积制备 Ni-P 非晶态催化电极上的析氢反应[J]. 过程工程学报, 2004, 4(1): 8-11.
- [21] Han Qing, Liu Kuiren, Chen Jianshe, et al. A Study on the Electrodeposited Ni-S Alloys as Hydrogen Evolution Reaction Cathodes[J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28: 1207-1212.
- [22] Hu Chi-Chang, Bai Allen. Influences of the Phosphorus Content on Physicochemical Properties of Nickel-phosphorus Deposits[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 77: 215-225.
- [23] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1995.
- [24] Trygve Burchardt, Vidar Hansen, Torstein Valand. Microstructure and Catalytic Activity Towards the Hydrogen Evolution Reaction of Electrodeposited NiP_x Alloys[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 2761-2766.