

文章编号:1001-3849(2011)11-0040-04

控制电位脉冲电沉积法制备析氢 Ni-S 电极

杜鑫, 刘勇

(内江师范学院 化学化工学院 四川 内江 641112)

摘要: 采用控制电位脉冲电沉积法制备 Ni-S 合金电极,并在 25% NaOH 溶液中测试阴极极化曲线和交流阻抗,表征所制备电极的催化析氢活性。探讨了脉冲电流密度、脉冲限制电位及硫脲加入量对电沉积的影响,确定了电沉积制备 Ni-S 电极的适宜条件。结果显示:脉冲电流密度为 7.1 A/dm^2 ,脉冲电位上限为 -0.70 V ,脉冲电位下限为 -1.75 V , $V(\text{瓦特镍溶液}) (290 \text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 50 \text{ g/L NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 40 \text{ g/L H}_3\text{BO}_3)$ 与 $V(10\% \text{ 硫脲})$ 比值为 $20:8$,制备的 Ni-S 电极具有最高的催化析氢性能。

关键词: 脉冲电沉积; Ni-S 电极; 电解水; 析氢过电位

中图分类号: TQ150.6

文献标识码: A

Ni-S Electrode for Hydrogen Evolution Prepared by Controlled Potential Pulse Electro-deposition

DU Xin, LIU Yong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang, 641112, China)

Abstract: Ni-S electrode was prepared by controlled potential pulse electro-deposition, then cathodic polarization curves and electrochemistry impedance were measured in 25% NaOH solution to analyze the electrode's activity of catalytic hydrogen evolution. Effects of pulse current density, pulse limit potential and thiourea (TU) addition amount upon electro-deposition were discussed. Appropriate conditions of electro-deposition for Ni-S electrode preparation were determined. Results showed that when pulse current density was 7.1 A/dm^2 , upper limit of pulse potential was -0.70 V while the lower limit was -1.75 V , volume ratio of Watts Ni bath ($290 \text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 50 \text{ g/L NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 40 \text{ g/L H}_3\text{BO}_3$) and TU (10%) was $20:8$, the Ni-S electrode prepared has the highest performance of catalytic hydrogen evolution.

Key words: pulse electro-deposition; Ni-S electrode; water electrolysis; hydrogen over-potential

引言

氢能具有清洁无污染、高效及可再生等特点,被视为未来最有潜力的能量载体。目前广泛使用的电解水制氢气的低碳钢和 Ni 阴极^[1]的电效率低下(50%),主要因为阴极析氢过电位难以降低^[2]。而 Ni-S 合金具有析氢超电势低、成本低廉、制作简单等优点,其析氢过电位比低碳钢低 300 mV

左右^[3]。因此,电沉积 Ni-S 合金作为电解水制氢的活性阴极材料,引起了人们的广泛关注。

脉冲电沉积是使电沉积回路周期性地接通和断开^[1],或在固定直流电流上再叠加某一波形脉冲的电沉积方法。在脉冲导通周期,脉冲峰值电流远高于平均电流,可以促使晶核的形成速度高于晶体的生长速度,镀层结晶细化,电极表面积增加。在脉冲断开周期,阴极附近的金属离子浓度逐步恢

收稿日期: 2011-05-14

修回日期: 2011-06-13

基金项目: 四川省青年基金项目(07ZB044)

复,为下一个大电流脉冲做好准备。采用控制电位脉冲电沉积法能够在保持脉冲电沉积峰值电流大大高于平均电流的同时,有效的避免电沉积过程中离子的消耗导致电极极化电位始终处于高位的现象^[4]。最大限度的减少氢气析出等副反应的发生破坏电极表面结构,降低能耗,提高电极催化活性。

1 实验部分

1.1 实验仪器与材料

实验仪器主要有 CHI660C 电化学工作站、AE240 电子天平、213 型铂电极、 $\text{Hg}|\text{HgO}$ (1 mol/L NaOH) 电极(自制)。实验试剂采用分析纯的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、 H_3BO_3 和 H_2NCSNH_2 (TU)。

1.2 实验方法

1.2.1 电极的制备

用砂纸将铜电极打磨光亮,再在绒布上反复摩擦使电极平整,丙酮清洗后在 50 g/L 的 NaOH 溶液中浸渍 10 min 除油,并用 3% 的 H_2SO_4 浸渍 1 min,最后洗净备用。瓦特镍溶液组成为 290 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/L H_3BO_3 。在该镀镍溶液中加入 10% 的硫脲作为硫源,阳极采用镍板,阴极为铜电极,脉冲电流密度为 6.6 ~ 9.0 A/dm²,脉冲电位上限为 -0.80 ~ -0.60 V,脉冲电位下限为 -1.80 ~ -1.60 V,在 20 ℃ 的条件下,用 CHI660C 电化学工作站进行电沉积,所制备电极洗净后待测。电沉积实验过程中的电位-时间曲线如图 1 所示。

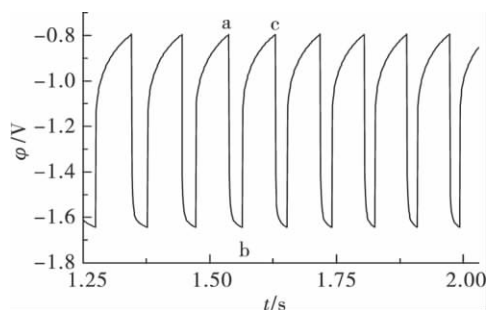


图 1 脉冲电沉积电位-时间曲线

电极和溶液界面之间可以等效为一个电容器,在脉冲导通周期 a 到 b,电极上发生金属离子沉积的同时电极电位将相应变化,相当于对电极表面双电层进行充电,此时脉冲峰值电流远远高于平均电流,可以促使晶核的形成速度高于晶体的生长速度,镀层结晶细化,电极表面积增加。脉冲断开时间为 b 到 c,双电层通过放电使得电流通过,电沉积

反应速率降低,为阴极附近的金属离子浓度逐步恢复和下一个大电流脉冲做好准备。可见,这种电容效应^[5]的存在既能保持脉冲电沉积峰值电流大大高于平均电流,又能最大限度避免电沉积过程中离子的消耗而使得电极的极化电位始终处于高位的现象,有效的减少氢气析出等副反应的发生,降低能耗,保护电极表面结构,提高电极催化活性。

1.2.2 Ni-S 电极催化性能的测试

采用三电极体系测定阴极极化曲线,以不同电沉积条件下制得的 Ni-S 电极为研究电极,Pt 电极为辅助电极, $\text{Hg}|\text{HgO}$ (1 mol/L NaOH) 电极为参比电极。采用 25% NaOH 溶液 θ 为 20 ℃。通过线性扫描伏安法(扫描速度 0.1 V/s),测定电极的阴极极化曲线,考察电极的催化析氢性能。

1.2.3 交流阻抗的测定

制备的 Ni、Ni-S 电极在 20 ℃ 25% NaOH 溶液中进行交流阻抗分析,初始电位为 -1.2 V,高频 f 为 100 kHz,低频为 1 Hz,振幅为 0.005 V,测出交流阻抗谱图,比较电极界面相应的动力学和电极界面结构。

2 结果分析及讨论

2.1 脉冲电流密度的影响

在电解液中 Ni^{2+} 质量浓度太低,溶液电阻变大,将限制脉冲电流的选择; Ni^{2+} 质量浓度太高,不利于通过浓差极化实现脉冲电流。选择瓦特镍溶液为 290 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/L H_3BO_3 ,并加入少量硫脲保持脉冲上限电位为 -0.65 V,脉冲下限电位为 -1.75 V,考察电流密度在 6.0 ~ 9.0 A/dm² 时对所制备 Ni-S 电极性能的影响,确定电沉积过程中的最佳脉冲电流,结果如图 2 所示。

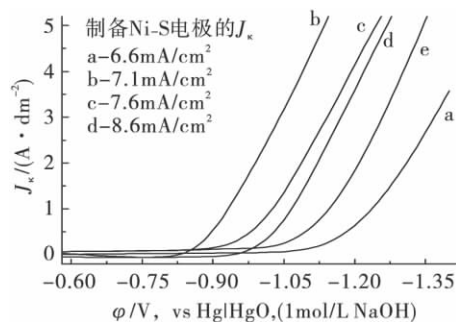


图 2 不同电流密度下 Ni-S 电极的极化曲线

由图 2 可以看出, J_k 为 7.1 A/dm² 时制备的 Ni-S 电极析氢催化活性最高。因为电流密度较大,

晶核生成速度远远大于生长速度,有利于晶核形成,使生成的晶粒较细,比表面积较大,晶体表面活性中心增加,析氢过电位降低。在电流密度过大时,沉积过程中阴极析氢严重,产生大量的气泡既破坏电极表面结构,又产生使影响镍离子扩散和晶核生成的空间位阻效应,降低了电极的催化活性^[4]。在电流密度较低时,晶核生成速度小于晶粒生长速度,使得镀层粒径逐渐变大,比表面积减少,析氢活性降低。

2.2 脉冲限制电位的影响

在保持脉冲电位下限为 -1.75 V , 电流密度为 7.1 A/dm^2 等其它条件不变的前提下,采用脉冲电位上限在 $-0.65 \sim -0.85\text{ V}$ 之间电沉积制备 Ni-S 电极,极化曲线测试的结果如图 3 所示。当脉冲电位上限为 -0.70 V 时,所制备的 Ni-S 电极析氢活性最高。

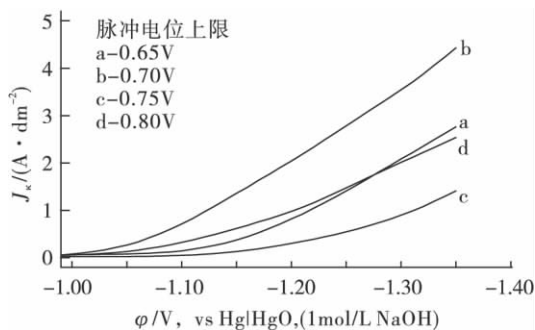


图3 脉冲电位上限制备 Ni-S 电极的极化曲线

脉冲电位上限太高或太低对电极的析氢性能都有负面影响,将导致电极析氢活性降低。这是由于受到电容效应的影响^[5],脉冲电位上限太高,导致电极双电层长时间处于低电流密度放电状态,金属离子仅在有限的晶核上继续生长,得到的镀层粒径大,有效表面积小,因此析氢活性很低。脉冲电位上限太低,则脉冲电位上限与下限相差不大,脉冲电沉积瞬时大电流的特点得不到体现,而且电极会长时间处于高电流密度状态,金属离子消耗很快,析氢现象严重。空间位阻效应同样会导致晶核的生长空间减少,镀层结构变差,催化析氢活性降低。

保持脉冲电位上限为 -0.70 V , J_k 为 7.1 A/dm^2 等其它条件不变的前提下,选择脉冲电位下限在 $-1.65 \sim -1.80\text{ V}$ 之间进行电沉积,结果如图 4 所示。在脉冲电位下限为 -1.75 V 时,制备的 Ni-S 电极析氢活性高。这是因为脉冲电位下限太高,同样相当于带有波纹的直流电沉积;脉冲电位下限过低,脉冲电沉积时析氢严重,影响镀层的结构,从而

使电极的催化活性下降。

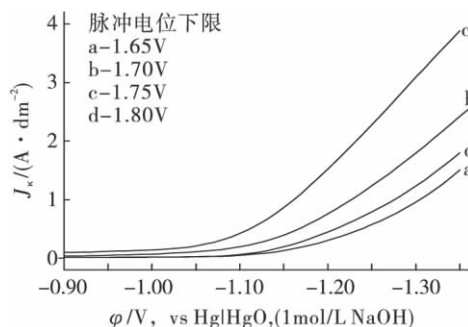


图4 脉冲电位下限制备 Ni-S 电极的极化曲线

2.3 硫脲对电极催化性能的影响

将 $V(\text{瓦特镍溶液}) : V(10\% \text{ 的硫脲})$ ^[6] 分别为 $20 : 4, 20 : 8, 20 : 12$ 和 $20 : 16$ 配成沉积液,保持脉冲电位上限为 -0.70 V , 下限为 -1.75 V , J_k 为 7.1 A/dm^2 其它条件不变的前提下进行电沉积,测试结果如图 5。

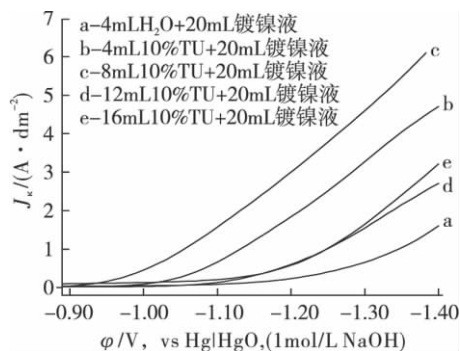


图5 $w(\text{硫脲})$ 对电极的影响

由图 5 可知,取 20 mL 瓦特镍溶液分别加入 4 mL 水、 $4, 8, 12, 16\text{ mL}$ 10% 硫脲,在 $V(\text{瓦特镍溶液}) : V(10\% \text{ 硫脲})$ 为 $20 : 8$ 时,所研制的 Ni-S 电极催化活性最佳。

当所加 10% 硫脲低于或高于 8 mL 时,电极的析氢活性均有不同程度的降低。观察 Ni-S 电极表面,镀层颜色由暗灰到暗黑不等,加入的硫脲越多,制备的电极镀层表面颜色越深,可以认为 Ni-S 电极的析氢活性应该是受电极中硫含量的影响。司敬沛^[6]等通过 BaSO_4 沉淀法得出镀层中硫质量分数随镀液中硫脲质量浓度增加而升高的结论也证明了这一点。由于镀层中硫质量分数不同时,电极表面对氢原子的平均吸附力不一样,从而影响电极的析氢活性,而电极的活性镀层对氢原子具有中等吸附强度时,析氢活性最佳。这是因为碱性溶液中氢气析出反应包含氢原子的吸附和脱附两个步骤^[2],

当电极表面的吸附能力太弱时,吸附步骤速率太慢;当吸附能力太强时,脱附步骤速率太慢。因此电极表面硫原子适宜时,电极对氢原子的吸附强度有利于氢气析出,电极催化活性升高。此外,刘芳^[7]等通过 X-射线衍射谱对镀层进行分析,发现 Ni-S 镀层中有 Ni_3S_2 和部分非晶态成分。 Ni_3S_2 是吸附 H 原子的活性颗粒,量越多,分布越广,电极的活性越好,因此也证明了析氢电位与镀层中硫的质量分数有直接关系。

2.4 Ni、Ni-S 电极交流阻抗谱图

在 20 mL 瓦特镍溶液中加入 10% 的硫脲 8 mL,控制脉冲 J_k 为 7.1 A/dm^2 ,脉冲电位上限为 -0.70 V ,下限为 -1.75 V ,阳极采用镍板,阴极为铜电极,用 CHI660C 电化学工作站在 20°C 的条件下电沉积制备 Ni-S 电极,并测其交流阻抗,阻抗谱图如图 6 所示。

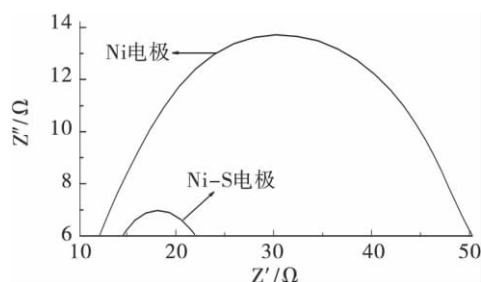


图 6 阻抗复数平面图

由图 6 可以看出,电极过程的快速步骤的响应由高频部分的阻抗谱反映,而慢速步骤的响应由低频部分的阻抗谱反映;在阻抗复平面图中的高频区,存在容抗弧,而在低频区,都存在代表扩散控制的阻抗弧。当电极表面存在扩散层控制时,在较低频率下,离子的迁移过程可以通过延长时间来扩散到金属表面,发生电化学反应。通过交流阻抗的测定和图谱的分析,发现阻抗谱图为半圆,据此可以确定电极在电解过程中的析氢反应分为 2 个步骤,即电化学吸附和电化学脱附步骤,其中电化学脱附是控制步骤^[8]。对于氢超电势较低的 Ni-S 合金而言,电极合金化后吸附有利于析氢,使得 Ni-S 电极比 Ni 电极有更小的析氢反应电阻^[9]。

一是因为吸附态的氢原子复合成氢分子是反应的速率控制步骤^[10],Ni 的电负性(1.8)较 S 的电负性(2.5)低,所以 Ni-S 合金中有电子电荷转移,主要是 Ni 电子向 S 电子转移,使 Ni 原子的外层电荷密度减小,导致与吸附氢原子成键(即 $\text{M}\cdots\text{H}$)强度减弱,因此这部分氢原子与电极结合较弱,有利于

脱附,使得析氢电位正移。同时,多余电荷原子是 Ni-S 合金中析氢反应的活化中心,Ni 原子负电荷较纯镀 Ni 的电极中 Ni 原子多,相对地增加了活化能力,加速了析氢反应,使析氢反应的析氢超电势值降低。二是因为硫元素在电极上的存在有利于电沉积 Ni-S 合金,极大地提高了电极比表面积,使得 Ni-S 电极比 Ni 电极更有利于氢原子脱附,降低了析氢反应的析氢过电位。

3 结 论

采用控制电位脉冲电沉积法制备 Ni-S 电极,能充分发挥脉冲电沉积通过瞬时大电流生成大量晶核的特点,增加电极比表面积,提高催化析氢活性。在本实验中, V (瓦特镍液)($290 \text{ g/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $50 \text{ g/L NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $40 \text{ g/L H}_3\text{BO}_3$): V (10% 硫脲)为 20:8,脉冲电位上限为 -0.70 V ,下限为 -1.75 V , J_k 为 7.1 A/dm^2 时,制备的 Ni-S 电极具有最高的催化析氢性能。

参考文献

- [1] 刘勇,罗义辉,魏子栋.脉冲电镀的研究现状[J].电镀与精饰,2005,27(5):25-29.
- [2] Giz M J,Bento S C,Gonzalez E R. NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25: 621-625.
- [3] 杜敏,魏绪钧.电沉积 Ni-S 合金阴极析氢反应[J].电源技术,2001,25(3):223-224.
- [4] 刘勇,彭小波.控制电位脉冲电沉积法制备镍析氢电极[J].内江师范学院学报,2009,25(2):35-37.
- [5] 张治安,邓梅根,胡永达,等.电化学电容器的特点及应用[J].电子元件与材料,2003,(11):1-3.
- [6] 司敬沛,张建民,黄伟庆. Ni-S 合金析氢阴极的制备研究[J].信阳师范学院学报,2006,2(19):210-212.
- [7] 刘芳,何捍卫,周科朝.电沉积 Ni-S 合金硫含量的影响因素[J].粉末冶金材料科学与工程,2005,10(1):61-63.
- [8] Gonzalez E R,Avaca L A,Tremiliosi-Filho G,et al. Hydrogen evolution reaction on Ni-S electrodes in alkaline solutions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1994, 19(1):17-25.
- [9] 刘善淑,成旦红.电沉积 Ni-S-Zr 合金电极析氢催化性能的研究[J].稀有金属,2004,28(4):671-672.
- [10] 王龙彪,黄清安,张浩,等.含磷的镍基合金对氢析出的电催化活性的研究[J].电镀与涂饰,1999,18(3):16-17.