

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.08.002

电沉积Ni-Mo-Fe-La合金析氢电极的工艺研究

徐超,王淼宇,周建波,崔小莹,陈文,付薪菱*

(长沙医学院基础医学院,湖南长沙410219)

摘要:采用电沉积法制备了La掺杂的Ni-Mo-Fe-La合金,并探究了氯化镧浓度、钼酸钠浓度、电流密度、沉积时间等工艺参数对Ni-Mo-Fe-La合金析氢性能的影响,并与Ni-Mo-Fe合金的析氢性能进行了对比。结果表明,在最佳工艺条件下,电沉积法制备的Ni-Mo-Fe-La合金具有优于Ni-Mo-Fe合金的催化析氢活性。Ni-Mo-Fe-La合金具有较大的比表面积与交换电流密度、较小的表观活化能与析氢反应电化学阻抗,且耐腐蚀性能较强。扫描电镜结果显示Ni-Mo-Fe-La电极表面由许多细小颗粒组成,电极表面致密且粗糙。

关键词: Ni-Mo-Fe-La合金;电沉积;析氢过电位;电催化活性

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

Study on Electrodeposition Process of Ni-Mo-Fe-La Alloy Hydrogen Evolution Electrode

XU Chao, WANG Miaoyu, ZHOU Jianbo, CUI Xiaoying, CHEN Wen, FU Xinling

(Department of Basic Medical Science, Changsha Medical University, Changsha 410219, China)

Abstract: The Ni-Mo-Fe-La alloy was prepared by electrodeposition method, the effects of electrodeposition process parameters, such as the concentration of lanthanum chloride and sodium molybdate, current density and electrodeposition time on the hydrogen evolution performance of the Ni-Mo-Fe-La alloy were investigated, and compared with the hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Fe alloy. The results showed that the Ni-Mo-Fe-La alloy prepared under the optimum conditions had better hydrogen evolution catalytic activity than Ni-Mo-Fe alloy. The Ni-Mo-Fe-La alloy electrode had higher specific surface area and exchange current density, lower apparent activation energy and electrochemical impedance of hydrogen evolution reaction, and higher corrosion resistance. The SEM results indicated that the Ni-Mo-Fe-La alloy was composed of many smaller particles, which had a compact and rough surface.

Keywords: Ni-Mo-Fe-La alloy; electrodeposition; hydrogen evolution overpotential; electrocatalytic activity

氢气作为重要的工业原料,在石油化工、电子、冶金、医药、航空航天等方面有着广泛的应用。氢

气也是一种重要的能源载体,氢能被认为是21世纪最具发展前景的清洁能源。电解水制氢是获取

收稿日期: 2020-04-13

修回日期: 2020-07-12

作者简介: 徐超(1986—),女,硕士研究生,讲师,Email:hunanxuchao@163.com

通讯作者: 付薪菱,Email:328645049@163.com

基金项目: 湖南省教育厅科学研究项目(19C0221,18C1185)

氢气的重要方法,研究价格低廉且催化析氢性能良好的电极材料具有良好的应用前景^[1-4]。在镍基三元合金中,Ni-Mo-Fe合金的催化析氢性能最好^[5-6]。稀土合金具有很多独特的优良性能,如高磁性、超导电性、高催化性和强耐腐蚀性等,受到了广大科研工作者的关注。据文献报道,稀土合金材料析氢催化性能较好,刘淑兰等^[7]制备了具有高催化析氢性能的Ni-La合金,高诚辉等^[8]制备的Ni-Mo-La合金的析氢过电位比Ni-Mo合金低80 mV。也有文献^[9-12]表明,稀土元素的特性吸附作用有利于提高镀液的还原能力,使沉积速度加快,提高电流效率与镀液稳定性,并能使镀层晶粒细化,提高镀层的平整性和致密性。

本文采用电沉积法制备了Ni-Mo-Fe-La合金,研究了电沉积工艺参数对其析氢性能的影响,并分析了电极的形貌、电催化析氢活性和耐腐蚀性能。

1 实验部分

1.1 Ni-Mo-Fe-La电极制备

采用电沉积法制备Ni-Mo-Fe-La电极,所用基体为1 cm × 1 cm的紫铜片,阳极为镍板。紫铜片电沉积前依次进行金相砂纸打磨、丙酮除油、盐酸弱浸蚀、水洗等。

Ni-Mo-Fe-La合金的电沉积溶液组成及沉积工艺条件为:硫酸镍70 g/L、钼酸钠15~35 g/L、硫酸亚铁16 g/L、氯化镧0.5~8 g/L、氯化钠10 g/L、柠檬酸钠120 g/L、葡萄糖3 g/L、葡萄糖酸钠3 g/L、抗坏血酸1 g/L、1,4-丁炔二醇0.1 g/L、糖精0.5 g/L、十二烷基硫酸钠0.1 g/L,沉积时间为20~60 min,电流密度为2~6 A/dm²,温度为40 ℃,pH值为11,镀液中速搅拌。

1.2 电极的表征

采用JSM-6700F场发射扫描电子显微镜观察镀层表面的微观形貌。采用CHI760B型电化学工作站测试电极的电化学性能,测试体系采用三电极体系,以制备的Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金为工作电极,其面积为1 cm²,参比电极为Hg/HgO电极,辅助电极为大面积铂片,电解液为30wt% KOH溶液,测试温度为30 ℃。测试阴极极化曲线时,电位扫描速率为1 mV/s,并对线性极化区进行拟合,求出交换电流密度 j_0 。交流阻抗(EIS)测试时,开路电

位为初始电位,电位振幅为5 mV,扫描频率为0.01~10k Hz。

2 结果和讨论

2.1 电沉积工艺参数对析氢过电位的影响

2.1.1 氯化镧浓度

控制钼酸钠浓度为25 g/L、沉积电流密度为4 A/dm²,其它条件如1.1所列,改变氯化镧浓度制备Ni-Mo-Fe-La合金,测得氯化镧浓度对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响如图1所示。可以看出,随着氯化镧浓度的增加,Ni-Mo-Fe-La合金电极的析氢过电位先降低后增加。当氯化镧浓度为1 g/L时,电极的析氢过电位最低, η_{200} 约为195mV。原因可能是随着La的加入,镀层的晶粒变细小,提高了镀层的真实表面积,从而使析氢催化活性提高。当La含量过高,La原子四周形成极化球间的相互作用增强,各原子间的结合力增大,沉积原子的振动频率和扩散系数均减小,阻碍了Ni、Mo、Fe的进入,使镀层质量下降,析氢催化活性降低。因此,氯化镧的最佳浓度是1 g/L。

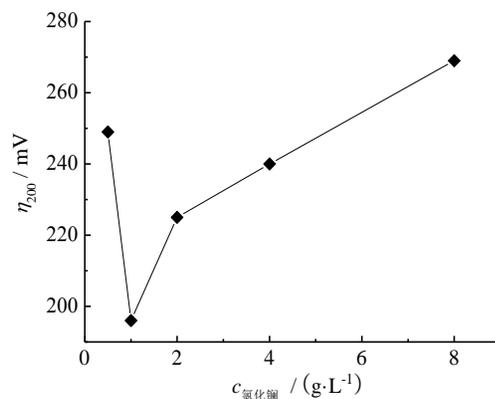


图1 氯化镧浓度对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响

Fig.1 Effect of $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ concentration on hydrogen evolution overpotential of Ni-Mo-Fe-La alloy

2.1.2 钼酸钠浓度

其余参数同2.1.1,改变钼酸钠浓度制备Ni-Mo-Fe-La合金,测试钼酸钠浓度对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响,结果如图2所示。由图2可知,当钼酸钠浓度较小时,镀层的析氢过电位较大, η_{200} 达到265 mV左右,当钼酸钠浓度升高到25 g/L时,析

氢过电位最低, η_{200} 约为 192 mV。合金中的 Mo 含量对析氢催化活性的影响至关重要, 当钼酸钠浓度较低时, 钼酸根和柠檬酸根与氨根离子形成的络合物增加, 被还原的 Mo 含量也升高, 当钼酸钠浓度较高时, 柠檬酸根和氨根离子的含量一定, 钼酸根形成的络合物浓度相对下降, 诱导沉积 Mo 含量也降低。因此钼酸钠的最佳浓度为 25 g/L。

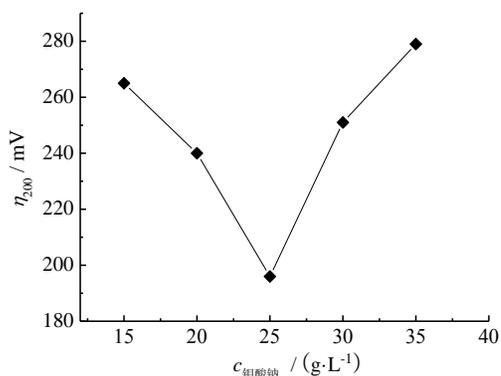


图2 钼酸钠浓度对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响

Fig.2 Effect of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ concentration on hydrogen evolution overpotential of Ni-Mo-Fe-La alloy

2.1.3 沉积电流密度

其余参数同2.1.2, 在不同沉积电流密度下制备Ni-Mo-Fe-La合金, 并测试合金的析氢过电位。图3为沉积电流密度对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响。从图3可以看出, 随着电流密度的增大, 合金的析氢过电位先降低后增加, 电流密度 $4 \text{ A}/\text{dm}^2$ 时, 镀层的析氢过电位最低。原因可能是: 随着电

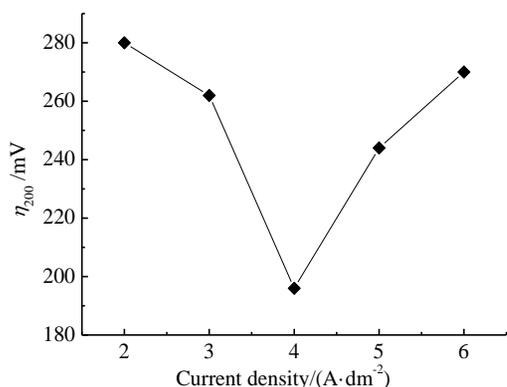


图3 电流密度对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响

Fig.3 Effect of current density on hydrogen evolution overpotential of Ni-Mo-Fe-La alloy

流密度的增大, 阴极极化增强, 电极表面同时伴随着析氢反应, 使得合金镀层的表面粗糙, 析氢活性提高; 但电流密度过高时边缘部分烧焦, 且析氢严重, La^{3+} 以 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的形式吸附在镀层的表面, 阻碍其它离子的电沉积, 镀层质量下降。因此最佳的沉积电流密度是 $4 \text{ A}/\text{dm}^2$ 。

2.1.4 电沉积时间

其余参数同2.1.3, 控制不同的电沉积时间制备Ni-Mo-Fe-La合金, 并测试合金的析氢过电位。图4为沉积时间对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响。由图4可知, 合金的析氢过电位随沉积时间的延长先降低后增加, 当沉积时间为30 min时, 合金的析氢过电位最小, η_{200} 约为 193 mV。沉积时间超过30 min时, 沉积时间越长, 合金的析氢过电位越大, 析氢性能越低。电沉积时间主要影响合金镀层的厚度, 镀层的厚度影响电极活性以及镀层与基体的结合强度, 当沉积时间较短, 镀层太薄, 甚至可能漏镀; 电沉积时间太长, 镀层太厚, 结合力差, 起皮、掉渣, 降低镀层的析氢催化性能。因此, 最佳的电沉积时间为30 min。

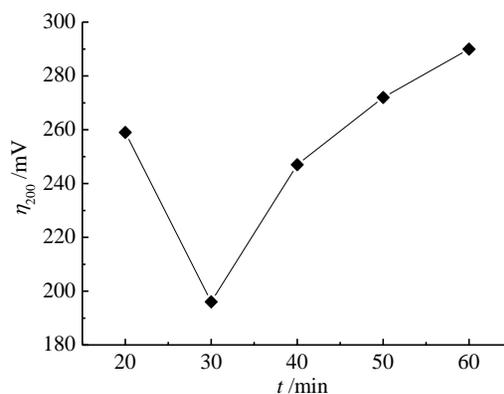


图4 电沉积时间对Ni-Mo-Fe-La合金析氢过电位的影响

Fig.4 Effect of electrodeposition time on hydrogen evolution overpotential of Ni-Mo-Fe-La alloy

综上所述, Ni-Mo-Fe-La合金的最佳电沉积制备工艺条件为: 硫酸镍 $70 \text{ g}/\text{L}$ 、钼酸钠 $25 \text{ g}/\text{L}$ 、硫酸亚铁 $16 \text{ g}/\text{L}$ 、氯化镧 $1 \text{ g}/\text{L}$ 、氯化钠 $10 \text{ g}/\text{L}$ 、柠檬酸钠 $120 \text{ g}/\text{L}$ 、葡萄糖 $3 \text{ g}/\text{L}$ 、葡萄糖酸钠 $3 \text{ g}/\text{L}$ 、抗坏血酸 $1 \text{ g}/\text{L}$ 、1,4-丁炔二醇 $0.1 \text{ g}/\text{L}$ 、糖精 $0.5 \text{ g}/\text{L}$ 、十二烷基硫酸钠 $0.1 \text{ g}/\text{L}$, 沉积时间30 min、电流密度 $4 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH值为11, 镀液中速搅拌。

2.2 镀层的形貌及结构分析

图5为Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金的SEM图,其中Ni-Mo-Fe合金在不含氯化镧的上述最佳配方镀液中并按照最佳的电镀工艺参数制备。由图5可知,Ni-Mo-Fe合金表面呈胞状结构,大颗粒上布满小颗粒,颗粒相对粗大,各胞状结构之间的结合呈“沟壑”状。随着La的加入,Ni-Mo-Fe-La合金的表面胞状结构消失,“沟壑”消失,镀层表面颗粒变得更加细小,致密性与粗糙度提高。这可能是La或La的化合物进入了合金镀层,晶型分布改变,优先吸附在晶体表面的晶格缺陷处,减少临界晶核的形成,降低表面能,提高形核率^[9-11]。大量的晶核形成,阻碍晶粒长大,从而使晶粒细化,镀层的粗糙度和致密性提高。晶粒的细化增加了合金镀层的真实表面积,使Ni-Mo-Fe-La合金的催化析氢活性提高。

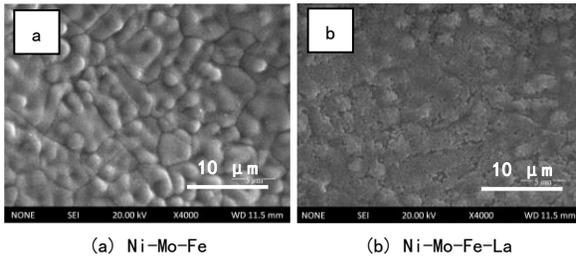


图5 Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金的SEM图

Fig.5 SEM morphologies of Ni-Mo-Fe and Ni-Mo-Fe-La alloy

2.3 电极的电催化活性

图6为Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金的析氢过电位与电流密度的关系曲线。由图6可知,Ni-Mo-Fe-La电极的析氢活性明显优于Ni-Mo-Fe电极,当电流密度为200 mA/cm²时,Ni-Mo-Fe-La电极的析氢过电位比Ni-Mo-Fe电极低约35 mV,且交换电流密度较大,说明稀土La的引入提高了电极的析氢催化活性。这可能是因为La与Ni、Fe、Mo存在某种协同作用^[8],La具有空的4f轨道,Mo具有半充满的d轨道,Ni、Fe具有未成对的d轨道,形成容易吸附和脱附H原子的空间结构。同时La的加入使晶粒细化,使镀层更加平整均匀,晶格缺陷增加^[13],镀层的真实表面积增加,提高了电极的电催化析氢活性。

图7是温度对Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金析

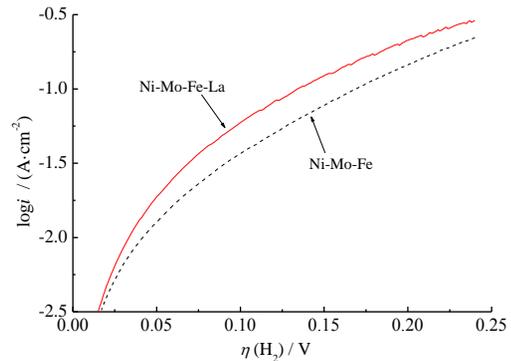


图6 Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金的析氢过电位与电流密度的关系

Fig.6 Relationship between hydrogen evolution overpotential and current density of Ni-Mo-Fe and Ni-Mo-Fe-La alloy

氢过电位的影响,随着温度的升高,Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金的析氢过电位均降低,说明提高温度能增加电极析氢催化活性,这与电化学的动力学规律一致。根据Tafel公式,求出不同温度下两电极的交换电流密度 j_0 ,然后以 $\log j_0$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线,结果如图7(c)。由图7(c)求出Ni-Mo-Fe-La、Ni-Mo-Fe合金的表观活化能 E_a 分别为18.17 kJ/mol和30.41 kJ/mol。Ni-Mo-Fe-La合金的表观活

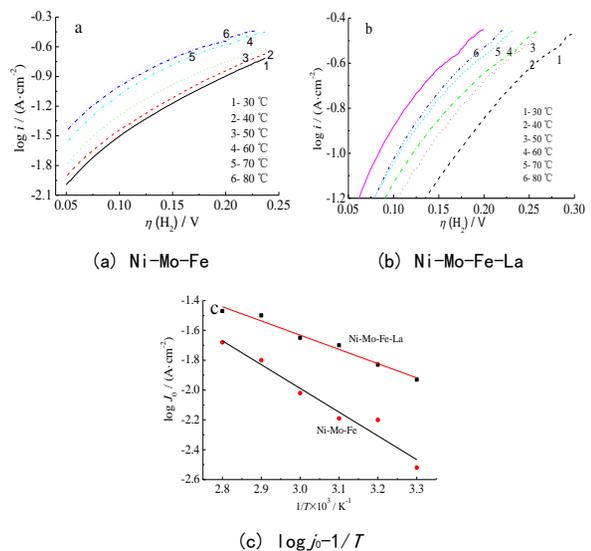
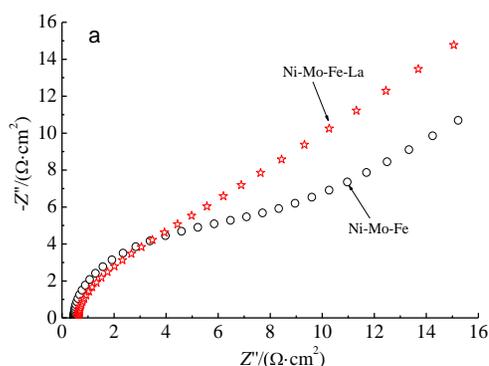


图7 Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金在不同温度的30wt% KOH溶液中的析氢性能

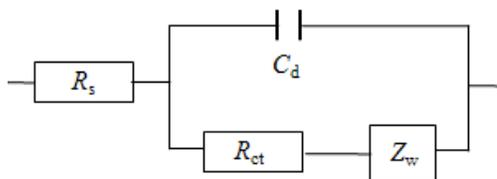
Fig.7 Hydrogen evolution performance of Ni-Mo-Fe and Ni-Mo-Fe-La alloy in 30wt% KOH electrolyte at different temperatures

化能更低,从能量的因素分析,Ni-Mo-Fe-La电极比Ni-Mo-Fe电极具有更高的电催化析氢活性。

图8为Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金在30wt% KOH溶液中的交流阻抗图。在高频范围内,Ni-Mo-Fe、Ni-Mo-Fe-La电极的阻抗图均为一个容抗弧,为电化学控制过程特征。在低频范围内,为一条斜率为45°的直线,出现Warburg阻抗,为扩散控制过程特征。这表明Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金的电极反应均属于混合控制过程。此外,结合等效电路图计算各元件的数值,并求出动力学参数,结果如表1所示。结果表明,一方面,Ni-Mo-Fe-La合金的析氢



(a) 交流阻抗



(b) 等效电路

图8 Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金电极的交流阻抗谱及等效电路

Fig.8 EIS and equivalent circuit of Ni-Mo-Fe and Ni-Mo-Fe-La alloy

表1 不同电极的等效电路各元件参数值

Table 1 The parameter values of each element of the equivalent circuit of different alloys

电极	$R_s/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{ct}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$C_d \times 10^4/$ ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$S_{\text{real}}/$ (cm^2)	$j_0 \times 10^6/$ ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Ni-Mo-Fe	0.6251	9.447	38.56	185	0.504
Ni-Mo-Fe-La	0.4560	6.490	45.63	241	0.985

反应电化学阻抗比Ni-Mo-Fe较小。另一方面,相比Ni-Mo-Fe合金,Ni-Mo-Fe-La合金的真实表面积大,表明La的加入提高了合金的真实表面积(与图5结果一致),这是几何因素;Ni-Mo-Fe-La合金的交换电流密度是Ni-Mo-Fe合金的1.95倍,表明Ni-Mo-Fe-La合金的电极析氢反应表观活化能低(与图7计算结果一致),这是能量因素。几何因素和能量因素共同作用,使Ni-Mo-Fe-La合金的析氢电催化活性提高。

2.4 耐腐蚀性能

图9为Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La电极在30wt% KOH溶液中的Tafel极化曲线。由图9可求得合金在30wt% KOH溶液中的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流 I_{corr} 。Ni-Mo-Fe-La电极的腐蚀电位为0.963 V,相比Ni-Mo-Fe电极正移30 mV;Ni-Mo-Fe-La电极腐蚀电流密度为 $5.47 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,是Ni-Mo-Fe电极的0.63倍。Ni-Mo-Fe-La电极的腐蚀速度比Ni-Mo-Fe电极低,说明稀土La的加入使电极的耐腐蚀性能提高,这是由于稀土元素促进了镀层晶粒的细化与镀层结构紧密性,从而提高镀层的耐腐蚀性能。

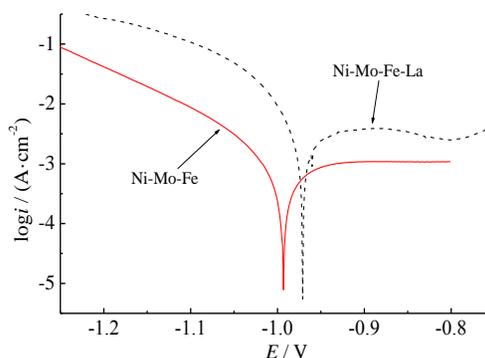


图9 Ni-Mo-Fe和Ni-Mo-Fe-La合金在30wt% KOH中的Tafel曲线

Fig.9 Tafel curves of Ni-Mo-Fe and Ni-Mo-Fe-La alloy in the 30wt% KOH

3 结论

(1) Ni-Mo-Fe-La镀层表面晶粒细小,粗糙度和致密性好,真实表面积大。

(2) 25 °C在30wt% KOH溶液中,当电流密度为200 mA/cm²时,Ni-Mo-Fe-La电极的析氢过电位为196 mV,比Ni-Mo-Fe电极降低约35 mV。Ni-Mo-Fe-La电极交换电流密度较大,表观活化能较低,析氢

反应电化学阻抗较小

(3) Ni-Mo-Fe-La 合金比 Ni-Mo-Fe 合金具有更高的耐腐蚀性能,在 30wt% KOH 溶液中的自腐蚀电位、自腐蚀电流均小于 Ni-Mo-Fe 合金。

参考文献

- [1] 王星懿,王玉,盛敏奇. 钴-钨/多孔铜镀层的电沉积与析氢性能[J]. 电镀与涂饰, 2019, 17: 942-947.
Wang X Y, Wang Y, Sheng M Q. Electrodeposition and hydrogen evolution property of cobalt-tungsten/porous copper coating [J]. Electroplating and Finishing, 2019, 17: 942-947(in Chinese).
- [2] 梁馨元,施筱萱,赵悦君. 电催化析氢反应及析氢催化剂研究进展[J]. 化工管理, 2019, 7:68-69.
Liang X Y, Shi Y X, Zhao Y J. Development of electrocatalytic hydrogen evolution reaction and catalyst [J]. Chemical Enterprise Management, 2019, 7: 68-69(in Chinese).
- [3] Sun J S, Wen Z, Han L P, et al. Nonprecious intermetallic Al₃Cu₄Ni nanocrystals seamlessly integrated in free standing bimodal nanoporous copper for efficient hydrogen evolution catalysis [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 14: 1706127-1706133.
- [4] 周琦,冯基伟,李志洋,等. 纳米多孔 Ni-Co 电极的制备及其电催化析氢性能[J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(6): 1-5.
Zhou Q, Feng J W, Li Z Y, et al. Preparation of nanoporous Ni-Co electrode and its performance of electrocatalytic hydrogen evolution [J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2018, 44(6): 1-5(in Chinese).
- [5] Arul R, Vasu K I. Transition metal-based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution: electrocatalysis on nickel-based ternary electrolytic codeposits [J]. Applied Electrochemistry, 1992, 22:471-477.
- [6] Sanches L S, Domingues S H, Marino C E B, et al. Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings [J]. Electrochemistry Communications, 2004, 6(6):543-548.
- [7] 刘淑兰,覃奇贤. 电沉积 Li-La 合金上的阴极析氢行为[J]. 应用化学, 1995, 12(5):115-116.
Liu S L, Qin Q X, Cheng D H, et al. Study on cathode hydrogen evolution behavior of electrode posited rare earth alloy Ni-La [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1995, 12(5):115-116(in Chinese).
- [8] 高诚辉,李凝. 电沉积非晶/纳米晶 Ni-Mo-La 合金电极的析氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 1(21): 2820-2824.
Gao C H, Li N. Hydrogen evolution reaction activity of electrodeposited amorphous/nanocrystalline Ni-Mo-La alloy electrode [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 1(21):2820-2824(in Chinese).
- [9] 李凝,高诚辉,杨素珍. 稀土(La、Ce)铁组基非晶态合金的电化学性能[J]. 材料导报, 2008, 22(3):52-59.
Li N, Gao C H, Yang S Z. Research on electrochemical properties of Re(La, Ce)-M(Fe, Co, Ni) based amorphous alloys[J]. Materials Review, 2008, 22(3):52-59(in Chinese).
- [10] 李凝,高诚辉,杨素珍. 镧对非晶/纳米晶 Ni-Mo 合金镀层结构及性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(2):253-256.
Li N, Gao C H, Yang S Z. 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):253-256(in Chinese).
- [11] 李凝,高诚辉. 非晶/纳米晶 Ni-Mo-Ce 合金镀层结构及其析氢催化性能[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(4): 442-446.
Li N, Gao C H. Microstructure and catalytic properties of amorphous/nanocrystalline Ni-Mo-Ce alloy for HER [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(4):442-446(in Chinese).
- [12] 章磊,宜天鹏. 稀土元素对化学镀 Co-Ni-B 合金电化学特性的影响[J]. 电镀与精饰, 2002, 21(3):21-31.
Zhang L, Yi T P. Effects of rare earth on electrochemical properties of electroless Co-Ni-B alloy coating [J]. Plating and Finishing, 2002, 21(3):21-31(in Chinese).
- [13] Komagaka S, Hirota K, Suzuki H. Behavior of adsorbed hydrogen on Ni(III) surface with reemitted slow-position spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(1):227-232.