

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.004

pH 值对电镀镍镀层析氢性能的影响

邢乐红*, 孟凡旭, 郝云贵, 石鑫婷, 王宜鑫, 田蕊, 刘佳一

(牡丹江师范学院 化学化工学院, 黑龙江 牡丹江 157012)

摘要: 在氨磺酸体系中, 改变镀液 pH 值在紫铜表面制备镍镀层。通过扫描电镜(SEM)、线性极化曲线(LSV)、塔菲尔曲线(Tafel)、电化学阻抗谱(EIS)和计时电位法(CP)等方法对镍镀层的微观形貌、析氢性能和稳定性进行了测试。结果表明, 当镀镍液的 pH 值为 3.8 时, 镍镀层结晶细致且均匀, 优化后的镍镀层暴露出更多的电催化析氢活性位点, 在碱性电解液中表现出最佳的析氢性能, 同时具有良好的析氢稳定性。

关键词: 电沉积; 镍镀层; 析氢反应; 催化活性

中图分类号: TQ116.2 **文献标识码:** A

Effect of pH value on hydrogen evolution property of nickel coating of electroplating

Xing Lehong*, Meng Fanxu, Hao Yungui, Shi Xinting, Wang Yixin, Tian Rui, Liu Jiayi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang 157012, China)

Abstract: In the sulfamate plating system, the nickel coating was prepared on the red copper surface with different pH values. The micromorphology, hydrogen evolution property and stability for nickel coatings were characterized using scanning electron microscopy (SEM), linear polarization curve (LSV), Tafel curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronopotentiometry (CP). The results showed that when the pH value of nickel plating solution was 3.8, the crystallization of nickel coating was fine and uniform, and the optimized nickel coating exposed more active sites for electrocatalytic hydrogen evolution, it showed the best hydrogen evolution catalytic activity in alkaline electrolyte. Moreover, the coating had good stability in hydrogen evolution reaction.

Keywords: electrodeposition; nickel coating; hydrogen evolution reaction; catalytic activity

随着化石能源的使用所带来的能源短缺和环境
污染问题的日益严重, 全球气候变暖现象频繁发生,
制约了人类经济社会的发展。因此, 寻找高效、绿

色、可再生的新型能源替代化石燃料已经受到了研
究者们广泛关注^[1]。氢能作为一种高效、清洁的可
再生能源, 在我国能源的开发和利用方面有着举足

收稿日期: 2022-11-23

修回日期: 2023-01-27

作者简介: 邢乐红(1983—), 女, 博士, 副教授, 主要从事金属表面处理、化学电源等方面的研究, 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, JJ2022LH0472); 牡丹江师范学院青年骨干项目(QN2022007); 黑龙江省基本科研业务费科研项目(1452ZD008); 牡丹江师范学院研究生课程思政高质量建设项目(高等电化学课程思政项目); 牡丹江师范学院研究生科技创新项目(kjcx2022-068mdjnu); 牡丹江师范学院大学生创新创业训练计划项目(202210233001)

轻重的作用^[2]。在现有的制氢方法中,电催化制氢具有成本低、无污染、纯度高优势,因而被广泛使用^[3]。开发高催化活性和高稳定性的电极材料具有良好的应用前景^[4]。虽然铂等贵金属具有析氢过电位低,电催化活性高等优点,但其价格昂贵,不适用于工业生产的大规模使用^[5]。镍具有价格低、丰度高优势被当作极佳的析氢电催化剂^[6-7]。电沉积技术具有操作简单、成本低廉的特点,是一种制备金属材料的高效方法^[8]。采用电沉积法制备镍电极时,镀液 pH 值对镍镀层的微观形貌和性能有一定影响。本文采用恒电流沉积法制备镍镀层,改变镀镍液的 pH 值,通过扫描电子显微镜(SEM)、极化曲线(LSV)、Tafel 曲线和电化学阻抗谱(EIS)等方法,研究了镀镍液 pH 值对镍镀层微观形貌和析氢性能的影响。

1 实验

1.1 电镀镍

1.1.1 镀前处理

阴极:基材采用 5 cm × 4 cm 的紫铜片,粗砂打磨,冲洗吹干,再细砂打磨,冲洗吹干→乙醇冲洗→20 wt.% 的 NaOH 溶液碱洗→10 wt.% 的 HCl 溶液酸洗→去离子水冲洗→电镀。

阳极:镍板打磨,采用 3 mol/L 的 HCl 溶液活化 20 min,去离子水冲洗。

1.1.2 镀液组成和工艺参数

镀液组成: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 10 g/L, NH_4Cl 浓度为 30 g/L, $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 350 g/L。

工艺参数: pH 为 3.4 ~ 4.2, 温度 35 °C, 沉积时间为 30 min, 电流密度为 30 mA/cm²。

1.2 电极性能表征与测试

1.2.1 微观形貌的分析

使用美国 FEI QUANTA FEG 400 型热场发射扫描电子显微镜观察镍镀层微观形貌。

1.2.2 镀速测定

镀镍层的沉积速度采用增重法测定^[9], 根据公式(1)计算。

$$v = \frac{m_2 - m_1 + \Delta m}{2\rho \cdot s \cdot t} \times 10^4 \quad (1)$$

式中: v 为镀速, $\mu\text{m/h}$; ρ 为镀层的密度, g/cm^3 ; t 为施镀时间, h ; s 为镀片面积, cm^2 ; m_2 为镀后质量, g ; m_1 为初始质量, g ; Δm 为铜片的损失质量, g 。

1.2.3 电化学性能测试

使用三电极体系, 镍镀层为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂片电极为辅助电极, 电解液为 1 mol/L NaOH 溶液, 测试温度为 25 °C。使用美国 PARSTAT 4000 型电化学工作站对镍镀层进行析氢性能和稳定性进行测试。镀层的测试面积为 0.785 cm², 扫描速率为 5 mV/s。计时电位曲线在 -100 mA/cm² 的电流密度下连续测试 10800 s。

Tafel 曲线的分析: 镍镀层的析氢反应动力学参数根据 Tafel 公式(2)计算, 其中: η 为过电位; b 为 Tafel 斜率; j 为电流密度; j_0 为交换电流密度。

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

2 结果与讨论

2.1 镀液 pH 值对镍镀层微观形貌的影响

图 1 为不同 pH 值下电沉积制备的镍镀层的微观形貌图。

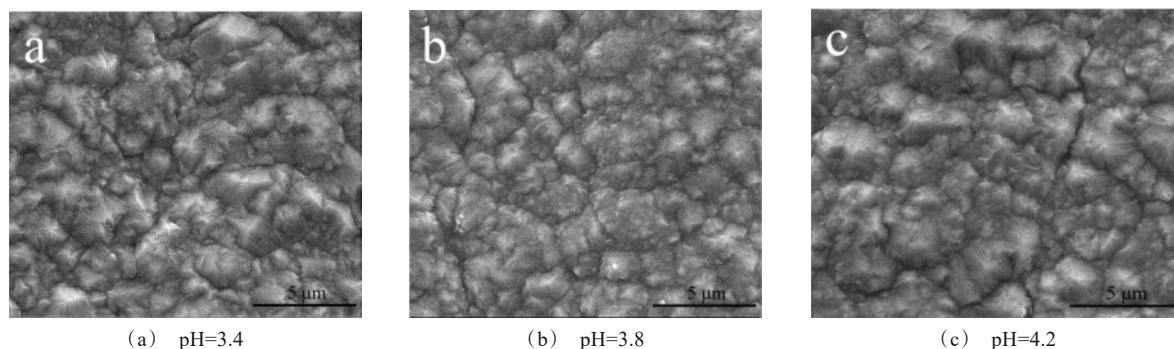


图1 不同 pH 下制备镍镀层的微观形貌

Fig.1 Microscopic morphology of nickel coatings prepared at different pH values

由图1可以看出,当镀液pH值过低时,由于副反应程度较大,阴极析出大量氢气,导致镍镀层表面晶粒粗大、不均匀。随着pH增加到3.8时,镀液中 H^+ 浓度降低,副反应程度减弱,镍镀层致密结晶被细化。当镀液pH值过高时,随沉积反应的进行阴极区 OH^- 浓度升高, Ni^{2+} 与 OH^- 形成 $Ni(OH)_2$ 胶体影响 Ni^{2+} 的沉积,并进入镀层使镀层质量下降^[10]。当pH值为3.8时,镍镀层平整致密、晶粒细小。

2.2 镀液pH值对镍镀层镀速的影响

图2为镀液pH对镍镀层镀速的影响,结果表明,随着pH的增大,镀速呈先升高后降低的趋势,当pH为3.8时,镍镀层的镀速最大。这是由于当pH值为3.8时,镀液的导电性和分散性最好,有利于加快电镀速率,镀层表面平整,均匀且细致^[11]。

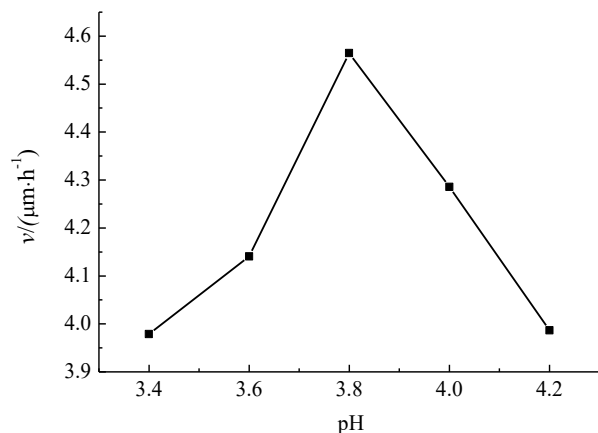


图2 镀液pH对镍镀层镀速的影响

Fig.2 Effect of bath pH on deposition rate of nickel coatings

2.3 镀液pH值对镍镀层析氢性能的影响

2.3.1 阴极极化曲线分析

图3为不同pH值下电沉积制得镍镀层在1 mol/L NaOH溶液中阴极极化曲线。由图3可知,随着镀液pH的增大,镀层极化曲线先正移后负移。当电流密度为 -30 mA/cm^2 时,镀镍液pH值为3.8时制备的镍镀层析氢电位值最正,仅为 -1.773 V ,析氢超电势最低。这是由于当镀液pH值为3.8时制备的镍镀层中晶粒的结晶最细致,使镀层具有较大的比表面积,在析氢反应中能够暴露出更多的析氢活性位点,有利于氢吸附原子的产生,加快了析氢反应的发生。

2.3.2 Tafel曲线分析

图4为不同pH值下电沉积制备得到的镍镀层

在1 mol/L NaOH溶液中Tafel曲线。

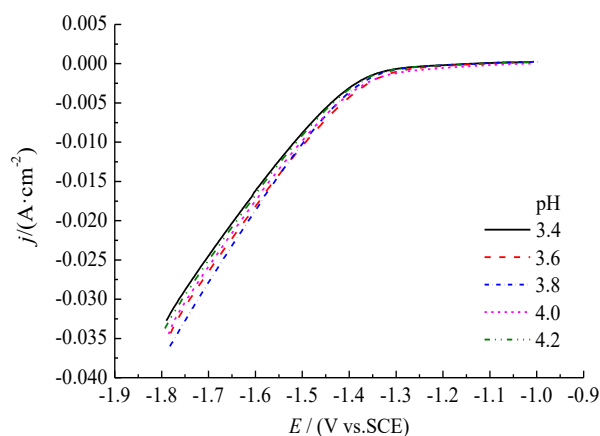


图3 不同pH下制备镍镀层的析氢反应阴极极化曲线

Fig.3 Cathodic polarization curves for hydrogen evolution reaction of nickel coatings obtained by bath with different pH values

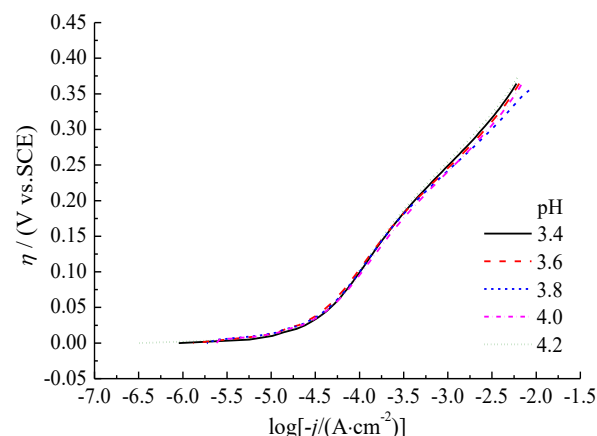


图4 不同pH下制备镍镀层的Tafel曲线

Fig.4 Tafel curves of nickel coatings obtained by bath with different pH values

Tafel曲线斜率值是析氢反应的一个重要参数,能够反映出电极材料的析氢反应机理^[12]。表1为根据公式(2)拟合所得的镍镀层析氢反应动力学参数。由表1可知,镍镀层的Tafel斜率值均接近121 mV/dec,说明这些镀层的析氢反应机理均为Volmer-Heyvosky机理,控制步骤为Volmer机理^[13]。当反应机理相同时,可以用交换电流密度来衡量镀层析氢反应性能^[14]。交换电流密度越大,镀层电荷交换能力和去极化能力越强,越有利于析氢反应的发生^[15]。由表1可知,当pH为3.8时制备的镍镀层交换电流密度最大,镀层析氢性能最佳。与极化曲线

结果一致。在碱性溶液中与其他文献报道的镍镀层对比,本文制备的镍镀层表现出更好的电催化活性(如表 2)^[16-18]。

表 1 不同 pH 镀液制备镍镀层析氢反应的动力学参数
Tab.1 Kinetic parameters of hydrogen evolution reaction of nickel coatings prepared with different pH baths

pH 值	$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$j_o/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	η/mV
3.4	127	0.564	619.33
3.6	124	0.613	566.14
3.8	121	0.672	502.65
4.0	122	0.648	532.51
4.2	126	0.589	598.83

表 2 各种镍镀层析氢电催化剂在碱性条件下催化性能对比
Tab.2 Comparison of catalytic performance of various nickel coatings hydrogen electrocatalysts under alkaline conditions

催化剂	电解液	$b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	η/mV	参考文献
纯 Ni	1 mol/L NaOH	121	502	本文
	1 mol/L NaOH	368	562	[16]
	30 wt.% KOH	127	544	[17]
	1 mol/L NaOH	163	551	[18]

2.3.3 电化学阻抗谱分析

图 5 为不同 pH 下制备的镍镀层在阴极过电位为 250 mV 时测得的电化学阻抗谱,使用图 5 中插图所示的等效电路图进行拟合,结果如表 3 所示。

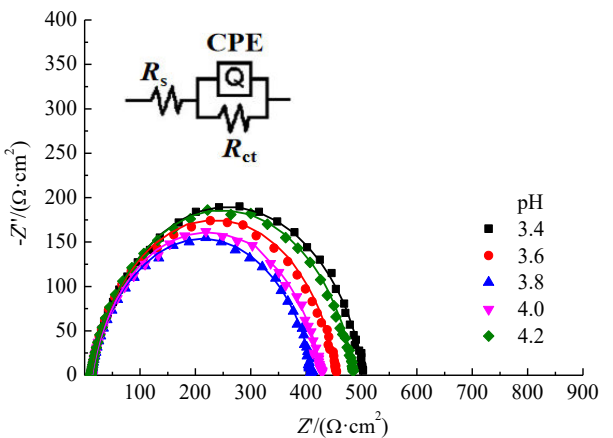


图 5 不同 pH 下制备镍镀层的交流阻抗曲线
Fig.5 Electrochemical impedance spectra of nickel coatings obtained by bath with different pH values

表 3 中 R_s 为溶液电阻; R_{ct} 为电荷转移电阻; C_{dl} 为双电层电容; CPE 为常相位角元件^[19]。 R_{ct} 值越小,越有利于析氢反应的进行。由表 3 可知, pH 为 3.8 时的镍镀层 R_{ct} 值最小, 仅为 $394.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明镀层和电解液界面处电子转移速率最快, 有利于 H 原子吸脱附的进行, 具有较好的析氢电催化活性^[20]。此外, C_{dl} 可以反应出镀层的电催化析氢活性, pH 为 3.8 时的镍镀层 C_{dl} 值最小, 电催化活性表面积最大, 在析氢反应中有利于 H_{ads} 的形成, 镀层的电催化析氢活性最佳^[21]。

表 3 电化学阻抗谱的拟合结果
Tab.3 Fitting results of electrochemical impedance spectra

pH 值	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(10^{-5} \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2})$
3.4	11.49	492.8	9.64
3.6	11.39	443.6	8.96
3.8	11.99	394.8	8.23
4.0	12.54	414.3	8.61
4.2	11.41	474.4	9.27

2.3.4 稳定性分析

稳定性是评价镀层性能的一个重要参数^[22]。图 6 为不同 pH 下制备的镍镀层在 1 mol/L NaOH 溶液中的计时电位曲线。表 4 为稳定性测试前后电位的变化, φ_0 为连续电解 10800 s 前的析氢电位, φ_{10800} 为连续电解 10800 s 后的析氢电位, $\Delta\varphi$ 为电解前后析氢电位的差值。可以看出, pH 为 3.8 时的镍镀层在 10800 s 的测试中电位波动不大, 衰减较小, 具有较好的稳定性。

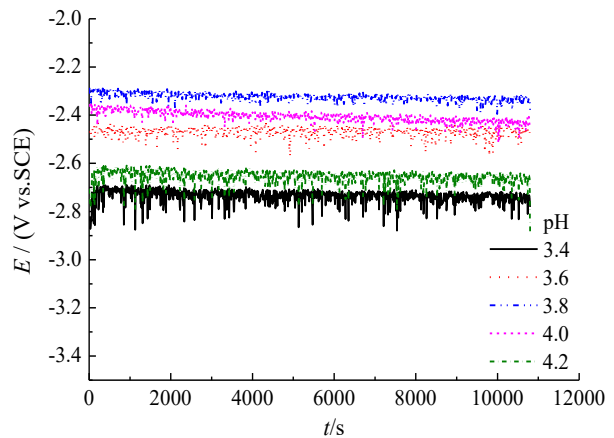


图 6 镍镀层在 1 mol/L NaOH 溶液中 10800 s 计时电位曲线
Fig.6 10800 s CP curves of nickel coatings in 1 mol/L NaOH solution

表4 计时电位曲线的测试结果

Tab.4 Test results of chronopotentiometric curves

pH值	$\phi_0/(V \text{ vs.SCE})$	$\phi_{10800}/(V \text{ vs.SCE})$	$\Delta\phi/V$
3.4	-2.831	-2.896	0.065
3.6	-2.462	-2.498	0.036
3.8	-2.311	-2.336	0.025
4.0	-2.360	-2.391	0.031
4.2	-2.705	-2.762	0.057

图7是pH为3.8时镍镀层在计时电位测试前后的LSV曲线。可以看出,在10 mA/cm²的电流密度下,连续电解10800 s过程中镍镀层电位仅增加约14 mV,说明其在析氢过程中具有良好的稳定性。

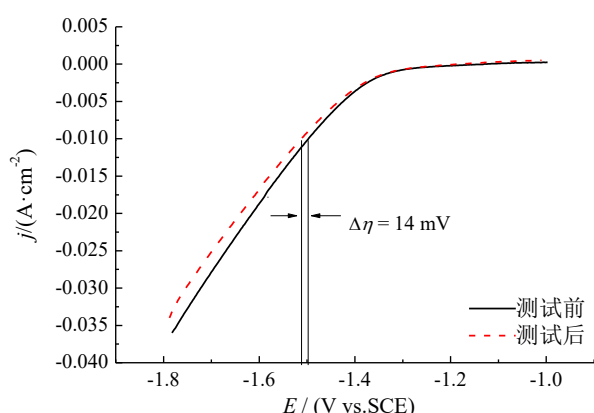


图7 镍镀层在1 mol/L NaOH溶液中电解10800 s前后的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of nickel coatings before and after electrolysis in 1 mol/L NaOH solution for 10800 s

3 结论

镀液pH值对镀层析氢性能有一定的影响,随着pH值的增大,镍镀层的析氢性能和稳定性先升高后降低。当镀液pH为3.8时,镍镀层平整且致密,结晶细致,能够暴露出更多的电催化析氢活性位点,氢在镀层表面的吸附和脱附速度最快,有利于析氢反应的进行。在1 mol/L NaOH溶液中表现出最佳的电催化析氢性能和较好的析氢稳定性。

参考文献

[1] 杨航城,田海燕.工艺参数对电镀镍钴合金及其性能的影响[J].电镀与精饰,2021,43(4): 5-10.
[2] 罗佐县,曹勇.氢能产业发展前景及其在中国的发展路径研究[J].中外能源,2020,25(2): 9-15.

[3] 邢乐红,石鑫婷,孟凡旭,等.镀液温度对镍电极电催化析氢性能的影响[J].电镀与涂饰,2022,41(11): 774-776.
[4] 徐超,王森宇,周建波,等.电沉积Ni-Mo-Fe-La合金析氢电极的工艺研究[J].电镀与精饰,2020,42(8): 7-12.
[5] Yang Y, Zhao X, Mao H, et al. Nickel-doped MoSe₂ nanosheets with Ni-Se bond for alkaline electrocatalytic hydrogen evolution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(18): 10724-10728.
[6] Xu B, Sun Y, Chen Z, et al. Facile and large-scale preparation of Co/Ni-MoO₃ composite as high-performance electrocatalyst for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(45): 20721-20726.
[7] 杨余芳,罗娟.多孔Ni-WC复合材料的脉冲电沉积及其电催化析氢性能[J].材料保护,2020,53(8): 79-84.
[8] 马军.电沉积法制备纳米晶Ni-Co合金镀层[J].电镀与精饰,2019,41(6): 1-4.
[9] 邢乐红,王冰,廉波,等.低磷化学镀镍光亮剂研究[J].牡丹江师范学院学报(自然科学版),2015(2): 35-36.
[10] 齐海东,郭昭,卢帅,等.镀液pH值对Ni-Mo-C合金镀层析氢性能的影响[J].金属热处理,2019,44(5): 177-181.
[11] 李强,雷程,梁庭,等.碳化硅表面电镀厚镍工艺研究[J].电镀与精饰,2022,44(2): 51-55.
[12] 王宜鑫,邢乐红,石鑫婷,等.镀液中氨基磺酸镍质量浓度对电镀镍层析氢催化活性的影响[J].电镀与涂饰,2022,41(1): 6-9.
[13] Negem M, Nady H. Electroplated Ni-Cu nanocrystalline alloys and their electrocatalytic activity for hydrogen generation using alkaline solutions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(47): 28386-28396.
[14] 邵余军,马立群,曹歆昕,等.脉冲和直流电沉积Ni-P合金电极析氢电催化性能的研究[J].电镀与涂饰,2010,29(6): 1-3.
[15] 周琦,欧阳德凯,汪帆,等.纳米多孔Ni, Ni₃S₂/Ni复合电极的制备及其电催化析氢性能[J].无机化学学报,2021,37(3): 412-420.
[16] Li Y, Zhang X, Hu A, et al. Morphological variation of electrodeposited nanostructured Ni-Co alloy electrodes and their property for hydrogen evolution reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(49): 22012-22020.
[17] Zhu Y, Zhang X, Song J, et al. Microstructure and hydrogen evolution catalytic properties of Ni-Sn alloys prepared by electrodeposition method[J]. Applied Catalysis

- A General, 2015, 500: 51-57.
- [18] Wang L, Li Y, Yin X, et al. Coral-like-structured Ni/C₃N₄ composite coating: an active electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 7993-8003.
- [19] 邢乐红, 王宜鑫, 石鑫婷, 等. 电流密度对镍电极电催化析氢性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(10): 49-53.
- [20] Yin X, Dong H, Sun G, et al. Ni-MoS₂ composite coatings as efficient hydrogen evolution reaction catalysts in alkaline solution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(16): 11262-11269.
- [21] Negem M, Nady H, El-Rabiei M M, et al. Nanocrystalline nickel-cobalt electrocatalysts to generate hydrogen using alkaline solutions as storage fuel for the renewable energy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(23): 11411-11420.
- [22] Zheng Z, Li N, Wang C Q, et al. Ni-CeO₂ composite cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(19): 13921-13932.