

doi :10.3969/j.issn.1005-3026.2016.06.012

脉冲镀 Ni – Mo – Co 合金镀层及其析氢性能

孔亚鹏^{1,2},陈建设^{1,2},刘奎仁^{1,2},韩庆^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院,辽宁 沈阳 110819 ;2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110819)

摘 要 :采用脉冲电镀法制备了 Ni – Mo – Co 合金镀层,考察了电镀条件对 Ni – Mo – Co 合金镀层的组成、表观形貌及析氢性能的影响.研究表明,随着镀液中钴盐浓度提高,镀层中的 Mo 含量逐渐降低,Co 含量逐渐升高.钴盐质量浓度达到 81 g/L 时,镀层中各元素含量趋于稳定,该条件下所得 Ni – Mo – Co 合金镀层均匀致密且析氢性能最佳.Mo 质量分数在 40% 左右时,Co 含量越高,镀层的非晶态程度越高,具有更好的催化活性(80 ℃ η_{200} = 56 mV).经长时间电解后,镀层表面结构存在由非晶态向晶态转化的趋势.

关 键 词 :脉冲镀;Ni – Mo – Co 合金;析氢活性;非晶态;表面结构

中图分类号: TQ 153.2 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)06-0815-05

Catalytic Property of Ni-Mo-Co Alloy Coating Prepared by Pulse Plating

KONG Ya-peng^{1,2},CHEN Jian-she^{1,2},LIU Kui-ren^{1,2},HAN Qing^{1,2}

(1. School of Metallurgy ,Northeastern University ,Shenyang 110819 ,China ;2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education) ,Northeastern University ,Shenyang 110819 ,China. Corresponding author : HAN Qing ,E-mail : hanq@smm.neu.edu.cn)

Abstract : The Ni-Mo-Co alloy coating was prepared by pulse plating process. The effects of different electrodeposition conditions on the composition , apparent morphology and hydrogen evolution reaction (HER) activity of the Ni-Mo-Co coating were investigated. The results showed that with the increasing addition of cobalt salt , the cobalt content in the coating increased and the molybdenum content decreased. When the concentration of cobalt salt was up to 81 g/L , the content of elements became less changeable. Moreover , the Ni-Mo-Co coating appeared to be a uniform and dense layer and the corresponding HER overpotential decreased to the minimum value. With the Mo content of 40 wt% , the degree of amorphous structure and the catalytic activity (80 ℃ η_{200} = 56 mV) of the Ni-Mo-Co coating increased with increasing of the Co content. After galvanostatic electrolysis , the bubble phenomenon happened , which indicated a poor stability.

Key words : pulse plating ; Ni-Mo-Co alloy ; hydrogen evolution activity ; amorphous state ; surface structure

电解水制氢是一种极为优越的高纯氢气制备技术,但其产量占总产量不足 5% ,其原因主要是电解过程中阴、阳极过电位过高,导致成本大大增加^[1]. 因此开发降低析氢过电位的新型阴极材料是近年来各国研究的热门课题.在活性析氢电极材料中,Ni – Mo 合金是公认的最具工业应用前景的活性析氢材料之一^[2-4]. Abdel 等^[5]认为 Ni – Mo 合金催化活性高是由于电极的表面粗糙度高和多孔结构增大了合金真实表面积,即几何因素起作用. Amy 等^[6]认为 Ni – Mo 合金电极对析氢反应催化活性高还与其电子排布有关,Ni 的 d 轨道有未成键电子,Mo 的 d 轨道为半空状态,二者形成合金会发生电子转移,对析氢反应产生电催化协同效应.近年来关于 Ni – Mo 合金电极的晶型结构对催化活性影响的研究也十分热门. Mckone 等^[7]制备出了纳米级的 Ni – Mo 粉末催

化剂 ,涂覆在 Ti 片上制成电极 ,其过电位仅为 80 mV. Donten 等^[8]采用电沉积方法制备了 Ni - Mo 合金镀层 ,发现 Mo 是合金镀层呈现非晶态的关键元素 ,合金的析氢活性随着 Mo 含量的增加而提高. 在前期研究中 ,采用脉冲电镀法制备了析氢性能良好的非晶态 Ni - Mo 合金电极^[4] ,在工业条件(80 ℃ ,NaOH 溶液质量分数 30% ,电流密度200 mA/cm²)下析氢过电位仅为 88 mV. 为进一步改善镀层的析氢活性 ,本文在 Ni - Mo 合金的基础上添加 Co 元素 ,利用脉冲电镀法制备 Ni - Mo - Co 合金电极 ,并研究了 Ni - Mo - Co 合金镀层的组成、表观形貌及其析氢性能.

1 实 验

在 Ni - Mo 合金镀液(成分为 NiSO₄ · 6H₂O 30 g/L ,Na₂MoO₄ · 2H₂O 45 g/L ,CoCl₂ · 6H₂O 55 ~ 107 g/L ,Na₃C₆H₅O₇ · H₂O 70 g/L)基础上^[4] ,以 CoCl₂ · 6H₂O 为钴源 ,常温下的析氢过电位为考察指标 ,采用单因素实验确定脉冲镀 Ni - Mo - Co 合金镀层的最佳参数. 电镀工艺参数为阴极电流密度 50 ~ 80 mA/cm² ,占空比 30% ,频率 500 Hz ,温度 35 ℃ ,pH 值 10 ,沉积时间 20 min.

所用试剂均为分析纯 ;电沉积使用双脉冲电源 ,电化学测试采用三电极体系 ,研究电极为 Ni - Mo - Co合金电极 ,面积为 1 cm² ;辅助电极为石墨棒 ;参比电极为自制 Hg/HgO/OH⁻ 电极. 电解液为 NaOH 溶液(质量分数为 33%) ,恒电流极化的阴极电流密度为 200 mA · cm⁻² ;采用断电流法消除电化学测试过程中的溶液欧姆降.

测试所用的设备为德国 IM6e 电化学工作站 ,数据处理采用该公司的 Thales 软件.

2 结果与讨论

2. 1 镀层的成分与表观形貌

2. 1. 1 CoCl₂ · 6H₂O 质量浓度对镀层中 Mo ,Co 含量及析氢过电位的影响

表 1 为 CoCl₂ · 6H₂O 质量浓度对 Mo ,Co 含量及析氢过电位的影响. 按照沉积理论 ,Ni 和 Co 以竞争方式沉积 ,Mo 则主要与 Ni²⁺ 离子发生诱导共沉积. 故随着镀液中 CoCl₂ · 6H₂O 浓度升高 ,镀层中 Co 含量增加 ,Ni 元素含量则明显下降 ,导致镀层中 Mo 元素含量降低. 当 CoCl₂ · 6H₂O 质量浓度达到 81 g/L 时 ,镀层中各元素的含量基本稳定 ,镀液溶质传质过程不再是电沉积过程的控

制步骤 ,制得的合金电极析氢过电位最低.

表 1 CoCl₂ · 6H₂O 质量浓度对镀层 Mo ,Co 含量及析氢过电位的影响

Table 1 Impact on Mo ,Co content and hydrogen evolution overpotential caused by CoCl₂ · 6H₂O concentration

$\rho(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (g · L ⁻¹)	w/%		析氢过电位 /mV
	Mo	Co	
55	53. 8	43. 0	134
81	44. 6	52. 8	131
107	44. 6	54. 0	135

2. 1. 2 电流密度对镀层 Mo ,Co 含量和析氢性能的影响

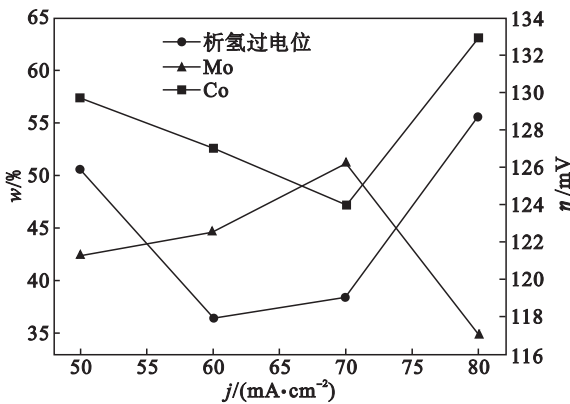


图 1 电流密度对镀层 Mo ,Co 含量和析氢过电位的影响
Fig. 1 Impact on Mo ,Co content and hydrogen evolution overpotential caused by current density

由图 1 可知 ,随着电流密度的增大 ,镀层中 Mo 质量分数有所增加 ,在电流密度为 70 mA · cm⁻² 时达到 52% ,此后有所下降 ;镀层中的 Co 含量先减少 ,后增加. 曾悦等^[9]在 Ni - Mo 共沉积过程的研究中将阴极电流分为三部分 :析氢电流(*i_H*) ,析 Mo 电流(*i_{Mo}*)和析 Ni 电流(*i_{Ni}*). 在高电流密度区 ,上述三部分电流之间的关系为 *i_H* > *i_{Mo}* > *i_{Ni}* ,且析氢电流 *i_H* ,析 Mo 电流 *i_{Mo}* 随电流密度增大出现的增幅高于析 Ni 电流 *i_{Ni}* . 由此可以推断 ,在 Ni - Mo - Co 三元合金镀液体系中 ,由于 Ni ,Co 属同族元素 ,*i_H* ,*i_{Mo}* 随电流密度增大而出现的增幅高于 *i_{Ni}* 和 *i_{Co}* ,即镀层中的 Ni ,Co 含量随着电流的增大而降低 ,导致 Mo 含量随电流密度的增大而增大. 当电流密度达到临界值后 ,析氢反应加剧 ,继续增加电流密度 ,有可能使镀层沉积方式发生变化 ,镀层中 Co 元素含量突然大幅度上升 ,Mo 元素含量则显著下降.

随着电流密度的增大 ,析氢过电位先下降后

上升.当电流密度为 60 mA/cm^2 时,制得的 Ni – Mo – Co 合金电极的析氢性能最好.这可能是由于随着电流密度的增大,镀液中传质速度加快,有利于形成结构理想的镀层.同时,随着电流密度的增大,阴极电位变得更负,有利于合金中电位较负金属的沉积.但电流密度过大,阴极会析出大量气体,影响金属的共沉积,导致镀层结构不理想,影响电极的析氢性能.故综合考虑,平均电流密度选择 60 mA/cm^2 较为合适.

2. 1. 3 XRD 分析

图 2 为不同 Co 含量的 Ni – Mo – Co 合金电极 XRD 图谱.研究表明^[10],电沉积法制得的 Ni – Mo 合金中 Mo 的质量分数高于 30% 时,镀层均呈非晶态.鉴于本研究中所有镀层的 Mo 的质量分数均在 30% 以上,所以重点考察添加 Co 元素后镀层结构的变化.如图 2 所示,在几种不同 Co 含量的情况下,大部分镀层均表现出非晶态结构,Co 含量越高,镀层非晶态程度就越高.

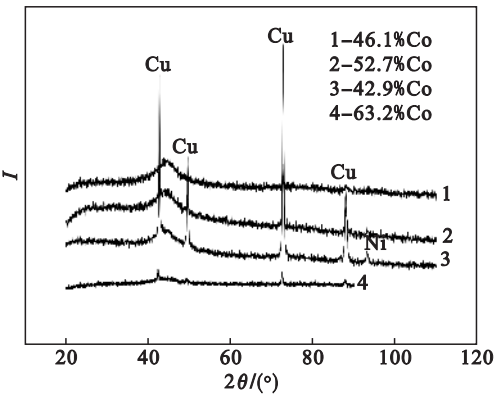


图 2 Ni – Mo – Co 合金电极的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD spectra of Ni-Mo-Co alloy electrode

2. 1. 4 表观形貌分析

图 3 为脉冲镀 Ni – Mo – Co 合金电极的表观形貌图,相对于前期研究制备的 Ni – Mo 镀层^[2]更加均匀致密,说明 Co 的加入细化了晶粒,形成了较理想的非晶状态,从而达到提高其电催化活性、降低析氢过电位的效果.

直流镀 Ni – Mo – Co 合金电极表面颗粒粗大,而脉冲镀 Ni – Mo – Co 合金电极表面光滑平整,说明脉冲镀细化了合金晶粒.在直流电镀时,由于金属离子在阴极区域不断被沉积,必然造成析氢和浓差极化.而脉冲电镀过程中,当电流导通时,阴极区域的金属离子被沉积;当电流关断时,阴极周围的放电离子又恢复到初始浓度.这样,使金属离子处在直流电镀实现不了的高过电位下沉积,镀层晶粒细小,可得到光亮平整致密的镀层.

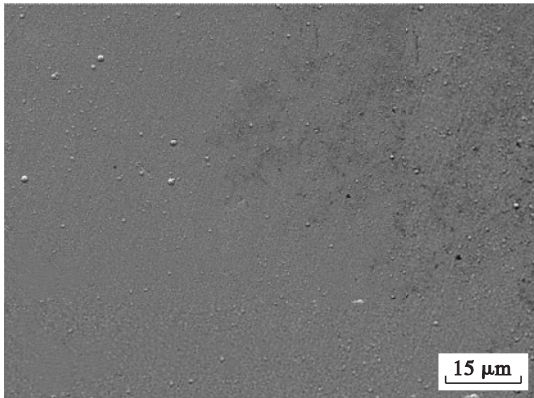


图 3 脉冲镀非晶态 Ni – Mo – Co 合金电极表面 SEM 形貌
Fig. 3 SEM image of amorphous Ni-Mo-Co alloy electrode prepared by pulse plating

2. 2 电化学测试分析

测试电极均为最佳条件下制备的 Co 质量分数为 53% 的 Ni – Mo – Co 合金电极.

2. 2. 1 稳态极化曲线测试

图 4 为 Ni – Mo – Co 合金电极在不同温度下的极化曲线,表 2 为相应的电化学参数.从图 4 及表 2 可以看出,当温度在 308 ~ 353 K 之间时,温度越高,交换电流密度越大,反映着电极的析氢性能越高.在 353 K 温度下, Ni – Mo – Co 合金电极在低电流密度区和高电流密度区的交换电流密度均高于 Ni – Mo 合金电极($j_1^0 = 0.610\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $j_2^0 = 42.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),说明析氢反应更易进行,电极析氢性能更好.

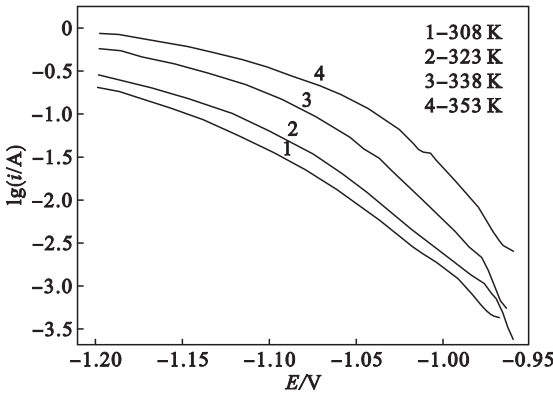


图 4 Ni – Mo – Co 合金电极在不同温度下的极化曲线
Fig. 4 The polarization curves of Ni-Mo-Co alloy electrode at different temperatures

图 5 为 Ni – Mo – Co 合金在高电流密度区和低电流密度区的 Arrhenius 曲线.由曲线斜率得 Ni – Mo – Co 合金电极的表观活化能分别为 7.463 和 $20.430\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,明显低于 Ni – Mo 二元合金的表观活化能(分别为 19.485 和 $30.912\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).显然,Co 的加入使得反应的交换电流增大,即析氢反应更易进行.

表 2 Ni – Mo – Co 合金电极的化学参数
Table 2 The chemical parameters of Ni-Mo-Co alloy electrode

T/K	$b_1/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$j_1^0/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	$b_2/$ ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	$j_2^0/$ ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
308	62.7	0.470	152	12.0
323	61.1	0.558	162	26.2
338	40.8	0.800	198	37.5
353	31.2	1.710	211	74.3

注 b_1 ,Tafel 斜率 ; j^0 ,交换电流密度 ;1,2 分别代表低电流密度和高电流密度区.

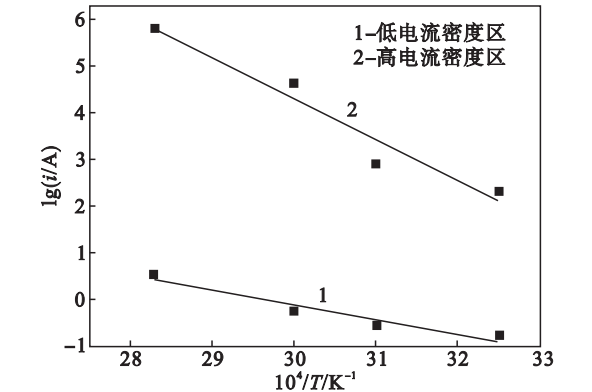


图 5 Ni – Mo – Co 合金在不同电流密度区的 Arrenius 曲线
Fig. 5 Arrenius curves of Ni-Mo-Co alloy at different current density

2. 2. 2 交流阻抗测定

图 6 为室温下 Ni – Mo – Co 合金在质量分数为 33% 的 NaOH 溶液中析氢反应的 Nyquist 图. 如图所示 ,Ni – Mo – Co 合金电极析氢过程的交流阻抗谱中出现了两个时间常数. 其中 ,高频区第一个容抗弧是电极表面缝隙造成的 ,第二个容抗弧是电化学反应过程造成的. 前者阻值的大小仅与电极表面的缝隙的长短和数量有关 ,后者是电极表面双电层处的电子转移电阻. 低频区出现的

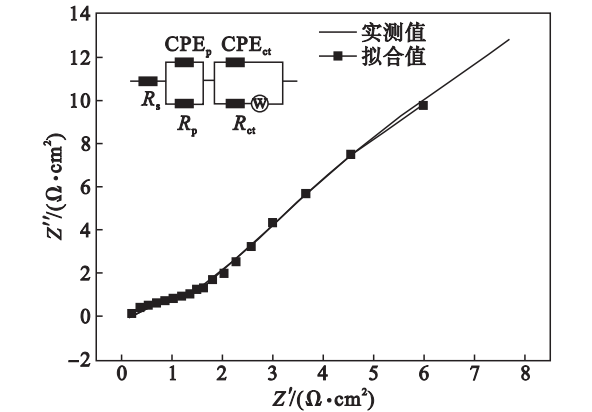


图 6 Ni – Mo – Co 合金析氢反应的 Nyquist 图(脉冲镀)
Fig. 6 The Nyquist diagram of Ni-Mo-Co alloy electrode prepared by pulse plating

斜线斜率为 1 ,具有韦伯阻抗的特征 ,这说明 Ni – Mo – Co 合金电极在析氢过程中产生了弥散效应 ,可以推断出该析氢过程属于半无限扩散过程 ,其阻值大小与电极表面附近到溶液本体的镀液浓度差相关.

表 3 为 Ni – Mo – Co 电极交流阻抗拟合参数 ,其中 R_s 为溶液电阻 , R_p 为缝隙电阻 , CPE_p-T , CPE_p-P 为缝隙电容参数 , R_{ct} 为电化学反应电阻 , $CPE_{ct}-T$, $CPE_{ct}-P$ 为双电层电容参数. 同 Ni – Mo 电极交流阻抗拟合参数^[4]相比发现 ,Ni – Mo – Co 电极的缝隙电阻小于 Ni – Mo 电极的缝隙电阻 ,电化学反应电阻也明显低于 Ni – Mo 电极的电化学反应电阻. 说明 Co 的加入降低了镀层表面的缝隙率 ,提高了镀层的耐蚀性 ,电极的析氢活性得到显著的提升.

表 3 Ni – Mo – Co 电极交流阻抗拟合参数
Table 3 EIS fitting parameters of Ni-Mo-Co electrode

R_s	R_p	CPE_p-T	CPE_p-P	R_{ct}	$CPE_{ct}-T$	$CPE_{ct}-P$
0.12	1.8	0.193	0.67	11	0.68	0.87

注 : R_s , R_p , R_{ct} 单位为 $\Omega\cdot\text{cm}^2$; CPE_p-T , CPE_p-P , $CPE_{ct}-T$, $CPE_{ct}-P$ 单位为 $\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1/2}$.

2. 3 电极稳定性研究

图 7 为非晶态 Ni – Mo – Co 合金电极在 33% NaOH 溶液中电解 100 h 后的 XRD 图谱 ,图 8 为相应的表观形貌图. 由图 8 可看出 ,经过长时间电解后 ,Ni – Mo – Co 合金电极镀层表面出现小孔隙裂纹 ,并有鼓泡现象. 通过 EDS 检测发现 ,经过长时间电解 ,镀层中 Mo 元素发生溶出反应 ,质量分数相对减少了 6.6% ,而 Co 元素质量分数则增加了 7.7% . Mo 的溶出导致镀层出现裂纹 ,裂纹的出现增加了电极的真实表面积 ,有利于降低电极的析氢过电位 ;另一方面 ,析氢反应产生的

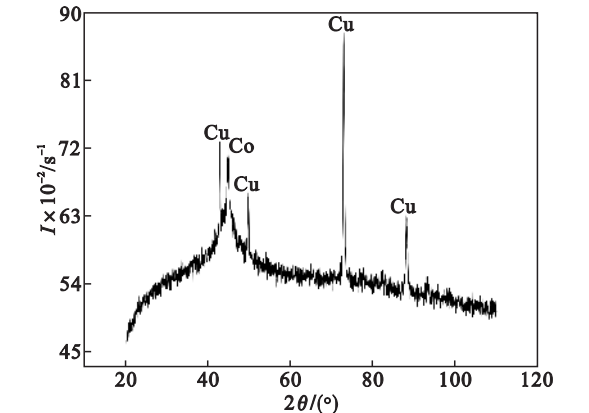


图 7 非晶态 Ni – Mo – Co 合金电极的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD spectra of amorphous Ni-Mo-Co alloy electrode prepared by pulse plating

氢气进入裂纹中,导致了镀层出现鼓泡,对电极稳定性产生不利影响,Ni - Mo - Co 合金的这一特征同 Ni - Mo 合金镀层十分相似^[5]。此外,由图 7 可知,长时间电解后原来的非晶态“馒头峰”上出现了 Co 峰,说明电解过程中镀层的非晶态结构有向晶态转化的趋势。

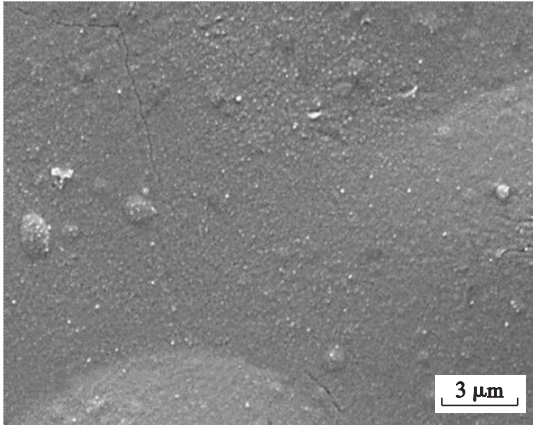


图 8 非晶态 Ni - Mo - Co 合金电极电解 100 h 后 SEM 形貌

Fig. 8 SEM image of amorphous Ni-Mo-Co alloy electrode after 100 h of hydrogen evolution

3 结 论

1) 采用脉冲电镀法可制备具有高析氢活性的 Ni - Mo - Co 合金电极,镀液中 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液的适宜质量浓度为 81 g/L。

2) 电解温度对 Ni - Mo - Co 合金电极电化学催化活性影响较大。Co 的加入增大了交换电流密度,提高了电极的催化活性。低、高电流密度下的表观活化能分别为 7.463 和 20.430 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3) 镀层中 Mo 质量分数为 40% 左右时,Co 含量对镀层微观结构的影响很大,Co 含量越高,镀层的非晶态程度越高。在质量分数为 33 % 的 NaOH 溶液中,Ni - 40Mo - 53Co 合金镀层表现出良好的析氢催化活性(80 $^{\circ}\text{C}$ $\eta_{200} = 56 \text{ mV}$)。

4) 长时间电解后镀层表面结构存在由非晶态向晶态转化的趋势。

参考文献：

- [1] Pletcher D ,Li X H. Prospects for alkaline zero gap water electrolyzers for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011 36(23) :15089 - 15104.
- [2] 韩庆,孙克宁,董晓辉,等.脉冲电镀制备 Ni - Mo 合金镀层及其析氢性能[J]. 东北大学学报(自然科学版) 2009 , 30(5) :704 - 707.
(Han Qing ,Sun Ke-ning ,Dong Xiao-hui ,et al. Preparation of Ni-Mo alloy coating by pulse plating and its HER activity [J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)* , 2009 30(5) :704 - 707.)
- [3] Xun T ,Li X ,Yang C X ,et al. Noble fabrication of Ni-Mo cathode for alkaline water electrolysis and alkaline polymer electrolyte water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014 39(7) :3055 - 3060.
- [4] Han Q ,Cui S ,Pu N W ,et al. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010 35(11) :5194 - 5201.
- [5] Abdel-Karim R ,Halim J ,El-Raghy S ,et al. Surface morphology and electrochemical characterization of electrodeposited Ni-Mo nanocomposites as cathodes for hydrogen evolution[J]. *Journal of Alloys and Compounds* , 2012 530(1) :85 - 90.
- [6] Amy C L ,James J N ,Stewart M ,et al. Cr ,Mo and W alloying additions in Ni and their effect on passivity[J]. *Electrochimica Acta* 2004 49(17/18) :3015 - 3027.
- [7] Mckone J R ,Sadtler B ,Werlang C A ,et al. Ni-Mo nanopowder for efficient electrochemical hydrogen evolution [J]. *ACS Catalysis* 2012 2(2) :166 - 169.
- [8] Donten M ,Cesiulis H ,Stojek Z. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni Mo alloys from pyrophosphate baths[J]. *Electrochimica Acta* 2005 50 (6) :1405 - 1412.
- [9] 曾跃,姚素薇,郭鹤桐.非晶态 Ni - Mo 合金的电沉积[J]. 电镀与精饰,1994 ,16(3) :9 - 12.
(Zeng Yue ,Yao Su-wei ,Guo He-tong. Electrodeposition of amorphous Ni-Mo alloy[J]. *Plating and Finishing* ,1994 ,16 (3) :9 - 12.)
- [10] Krstajić N V ,Jović B V D ,Gajić-Krstajić L ,et al. Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2008 33(14) :3676 - 3687.