

W 离子注入 Ni—Mo 合金电极的析氢性能

张季爽* 李青莲 吕瑶姣 言喜云

(湖南大学化学化工系, 长沙, 410082)

本文在镍基上电沉积 Ni—Mo 合金层, 用 W^+ 束注入, 得到活性和稳定性极佳的新型析氢电极.

关键词: 离子注入, 氢电极, 电催化, 电子能谱.

研究活性析氢电极对电化学工业具有重要的理论意义和实用价值, 而传统的方法难以获得高活性, 长寿命的析氢电极. 文献[1]用离子束技术研究析氢电极, 取得了良好的效果, 离子注入将高能活性元素注入电极表层, 形成合金、原子簇和金属间化合物, 还能形成晶格缺陷和能量沉积等复杂的物理过程, 产生奇异的催化活性. 本文用 W^+ 束注入 Ni—Mo 表面合金层, 得到新型活性析氢电极. 研究了温度、pH、粗糙度及阳极刻蚀对活性的影响, 测量了微分电容、循环伏安和交流阻抗谱, 并在高电流密度下进行长期电解试验, 考察其稳定性. 采用 AES 和 ESCA 谱仪分析表面成分、浓度随深度分布、价态及表面结构等.

实 验

试剂与材料 所用试剂有氢氧化钠、硫酸、乙醇、丙酮、硫酸镍、钨酸钠、酒石酸钾钠等均为分析纯, 使用二次蒸馏水. 采用电解镍片 (99.95%) 为电极基体. 钨作离子源.

仪器与设备 MEVVA 强流金属离子注入机; HDV-7 恒电位仪; PZ45 数字电压表; XFD-8 超低频信号发生器; X-Y 函数记录仪; SRR-1 双线示波器; PAR-368-2 测试系统 (美国); PHI-630 扫描 Auger 电子能谱仪 (AES) (美国) 和 PHI-5100 化学分析用电子能谱仪 (ESCA) (美国).

电极的修饰 直径 8mm、厚 1mm 的镍片, 经预处理^[1]后在镀液中进行共沉积, 得 Ni—Mo 表面合金层. 镀液主要成分 (g/dm^3) 为: 硫酸镍, 25; 钼酸钠, 18; 酒石酸钾钠, 200. 工作温度, 25~40℃. 电流密度 $100mA/cm^2$. 在离子注入机中注入钨离子, 注入条件为: 能量, 6.85keV; 束流, 1.6~2mA; 剂量, $5 \times 10^{17} ions \cdot cm^{-2}$; 注入室压强, $10^{-3}Pa$.

电化学测量 采用三电极体系的动态恒电位扫描法 ($1mV/s$) 测量阴极极化曲线.

结 果 与 讨 论

表面性质 ESCA 和 AES 的分析结果都表明表面组成为 Ni、W、Mo、C 和 O. 且金属元素以氧化态为主, 证实氧化膜的存在. 经 Ar^+ 溅射后的表面内层以还原态为主, 即 Ni^0

($2P_{3/2}$: 852.9eV), $Mo^0(3d_{5/2}$: 228.2eV), $WC(4f_{7/2}$: 31.7eV) 和 $WO_3(4f_{7/2}$: 34.09eV). C 以烃基 C(1s: 284.9eV)和 $WC(1s$: 283.4eV)形式存在. AES 分析指出: 各组分的表面原子百分浓度(at.%)是: Ni,31; C,26; Mo,21; W,18; O,2.5. 溅射 27s 后, W 呈现最大浓度为 25%.

电化学性质 试验发现电极最高活性不在表面, 而在内层. 电极在 $0.5mol/dm^3H_2SO_4$ 中经阳极溶解, 刻蚀氧化膜并暴露活性元素, 催化性能也随之增加, 达到最大值后下降. 结果如表 1. 经阳极溶解 35s 后, 在 $0.5mol/dm^3H_2SO_4$ 中有最佳催化能力. 电极的氢超电势比软钢低, $\Delta\eta=185mV(24^\circ C)$. 溶解 30s 后, 在 $1mol/dm^3NaOH$ 中有最低氢超电势, 其降低值 $\Delta\eta=295mV(38^\circ C)$. 该电极在碱中有高活性对氯碱工业有特殊意义.

表 1 Ni 基沉积 Ni-Mo 注 W 电极参数

溶解时间 $t(s)$	a	b	$\Delta\eta(mV)$	a'	b'	$\Delta\eta(mV)$
0	1155	220	-150	1595	100	250
10	875	127	130	1581	105	264
20	860	107	145	1565	100	284
25	845	96	160	1559	100	286
30	875	101	130	1550	99	295
35	820	74	185			
40	845	92	160	1593	106	252
45	880	96	125			
镍	900	147	80			
软钢	1005	125	0			

注: 1. a 、 b 、 $\Delta\eta$ 是在 $24^\circ C$, $0.5mol/dm^3H_2SO_4$ 中的参数;
2. a' 、 b' 、 $\Delta\eta'$ 是在 $38^\circ C$, $1mol/dm^3NaOH$ 中的参数;
3. $\Delta\eta$ 和 $\Delta\eta'$ 均为相对于软钢电极氢超电势降低值, $i=1A/cm^2$.

温度试验表明, 温度升高, 催化活性先升高后降低, 如图 1 所示. 在酸中的最适宜温度为 $48^\circ C$, 此时氢超电势降低 235mV.

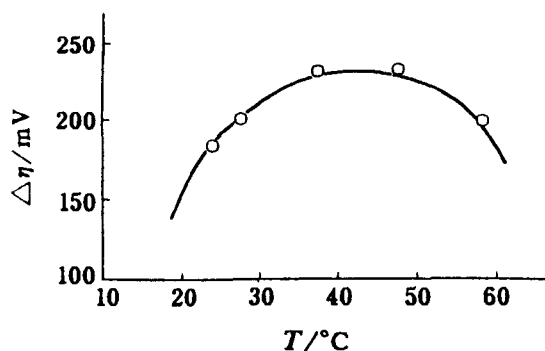


图 1 温度对电沉积 Ni-Mo 注 W 电极氢超电势的影响

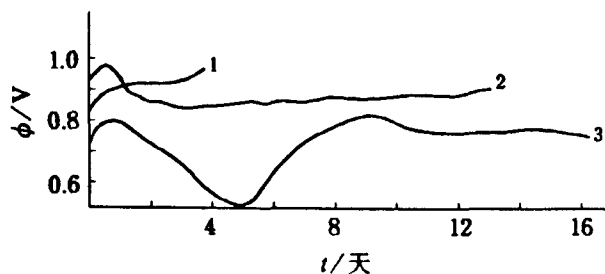


图 2 镍基电沉积 Ni-Mo 注 W 电极长期电解试验
($25^\circ C$, $0.5mol/dm^3H_2SO_4$, $300mA/cm^2$)
1-镍基电沉积 Ni-Mo-W 电极, 2-镍电极,
3-镍基电沉积 Ni-Mo 注 W 电极

电极稳定性 在高电流密度下 ($300mA/cm^2$) 于 $0.5mol/dm^3H_2SO_4$ 中进行长期恒电流电解 (图 2), 并经受多次通-断电冲击试验. 结果表明: 在电解的前五天活性迅速增大, 电位降至 500mV, 以后缓慢上升, 第九天又开始下降, 到第 11 天诱导期结束, 趋于稳定, 极小波动, 长期稳定在 780mV, 直到第 16 天试验结束, 始终低于镍电极的电位, 表现出最佳的长期电解稳定性. 而电沉积 Ni-Mo-W 电极在电解到 60h 时, 电位便明显升高.

离子束技术能得到高活性和稳定的电极, 不仅是因为引入高浓度的催化元素, 而且还能产生位错、缺陷、能量沉积与碰撞级联等复杂的物理化学过程, 增加活性中心. WC、WO₃ 的形成不仅通过化学键的键合作用使表面层紧密牢固, 耐磨耐蚀, 性能稳定, 而且它们本身就是优良的催化剂. ESCA 研究表明, 在 WC 的 Fermi 能面上, 电子密度与 Pt 相近, 远高于 W. 所以高含量的 W 及 WC 的形成能提高电极的活性和稳定性. 而离子束技术恰好能得到含 W 高的表面合金, 明显优越于其它方法.

致谢: 北京师范大学张荟星、张孝吉指导并完成离子注入. 清华大学朱永清、姚雯卿、叶小燕进行 ESCA 和 AES 分析, 并得到北京中关村地区联合分析测试中心基金的资助.

参 考 文 献

- [1] 张季爽, 王蓉晖, 吕瑶姣, 冯汉明, 杨进全, 柳襄怀, 化学学报, **1991**, 49, 442.
- [2] Zhang J. -S., Wang R. -H., Lü Y. -J., Yang J. -Q., Feng H. -M., *Chem. J. Chinese Univ.*, **1990**, 6, 229.
- [3] Zhang J. -S., Wang R. -H., Lu Y. -J., Feng H. -M., Yang J. -Q., *Chin. Chem. Let.*, **1991**, 2, 251.

Hydrogen Evolution Behavior of W-Ion Implanted Ni—Mo Surface Alloys Electrodes

Zhang, Ji-Shuang* Li, Qing-Lian Lü, Yao-Jiao Yan, Xi-Yun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha, 410082)

Abstract

The electrodes containing Ni, W, Mo were obtained by implanten W into Ni—Mo surface alloys. The alloys was prepared by electrodepositing on Ni substrate. The hydrogen overvoltage decreasing comparing with mild steel is 235mV (48℃) in 0.5mol / dm³H₂SO₄solution and 295mV (38℃) in 1mol / dm³NaOH solution. The cathodes showed stable potentials during water electrolysis by 300mA / cm² in acid medium more than 16 days. The strike-resistant stability of the cathodes was higher than others ones.