

纳米晶 Ni-Mo 合金复合镀层中钼含量对析氢反应的影响

马洁* 刘顺诚 江琳才 蒋雄

(首都师范大学化学系 北京 100037) (华南师范大学化学系 广州 510631)

摘要 本文利用复合电镀的方法,将用高能机械球磨制备的纳米晶 Ni-Mo 合金粉制成对析氢反应有高催化性的电极.用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪测试了这些纳米晶的大小及复合镀层的组成,用稳态极化曲线及交流阻抗技术测试了这些电极析氢的电化学特性.实验结果表明:在本文研究的范围内镀层中钼含量的增加可以提高电极析氢的催化活性,电化学脱附是这些电极上析氢反应速度的决定步骤.

关键词 复合镀,析氢反应,纳米晶, Ni-Mo 合金, 钼含量

Ni-Mo 合金是在碱性水溶液中对析氢反应催化活性最强的二元合金之一^[1],故倍受研究者的青睐.制备方法有很多,例如将镍钼粉直接压制成电极^[1]、电沉积^[2]、镍钼共溶^[3]、机械合金化^[3]等. Ni, Mo 对氢原子的吸附一个较弱,另一个又过强^[4],它们合金化以后,则取长补短,使对氢的吸附强度变得更有利于析氢,故镍钼的比例是至关重要的因素.本文利用复合电镀的方法,用镀镍溶液及镀镍钼溶液,将高能机械球磨制备的不同镍钼比的纳米晶 Ni-Mo 合金直接复合电沉积到电极表面,成为具有高催化析氢活性的电极,并配合阻抗谱的分析,找出这些电极的析氢等效电路.实验结果表明:随着合金粉里钼含量的增加及镀液中钼酸钠的加入,这些电极对析氢反应的催化活性均随之提高,并证明电化学脱附是这些电极的析氢反应的速度决定步骤.

1 实验

1.1 Ni-Mo 纳米晶的制备及表征

Ni-Mo 纳米晶是用纯 Ni 粉及纯 Mo 粉以含钼量的质量百分比分别为 20, 40, 60, 80 的比例和镍粉混合,在 Spex 8000 球磨机里各球磨 8, 24, 40h 制成,用 Rigaku D/max-rAX 射线衍射仪测定物相结构,并利用 X 射线宽化法测定晶粒尺寸.

表 1 电镀液配方

镀液组成	镀液 1	镀液 2
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	50	18
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	200	200
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$	130	130
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		70

1.2 电极制备及表征

镀液配制所用药品皆为分析纯及二次重蒸水.配方如表 1.

镀液中加入不同球磨时间制备的 Ni-Mo 纳米晶合金粉,其浓度为 $2\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.基体为除油

去锈后的镍网,复合镀温度为 30°C ,沉积电流密度为 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,沉积时间 7200s ,机械搅拌使合金粉全部悬浮起来.所得复合镀层的组成由英国 LINK·EXL X 射线光电子能谱仪测定.

1.3 电化学测试

电极的析氢性能测定均在 $7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中进行,用美国 EG&G·PARC 公司的 M352 腐蚀系统和 M388 交流阻抗系统分别测试这些电极的稳态极化曲线和电化学阻抗图谱.辅助电极是大面积铂电极,参比电极是自制 $\text{Hg}/\text{HgO}(7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH})$ 电极,以下所述电位均相对于该电极.每次测定前通高纯氮 15min 除氧,并在 -1.5V 极化 1800s ,测试在 $20\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 下进行.极化曲线的测量范围为 $-1.45\sim -0.9\text{V}$,扫速 $3\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,得到 Tafel 图.然后用 IR 补偿技术处理极化曲线,补偿数值由交流阻抗技术测出,再求出交换电流密度 i_0 和 Tafel 斜率 b ,并得到在电流密度 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的过电位 η_{100} ^[5].阻抗测量的频率范围是 $5000\sim 0.001\text{Hz}$,其交流振幅为 5mV .测量后用 EQUIVCRT 软件拟合,可求出等效电路每个元件的数值.

2 结果和讨论

2.1 Ni-Mo 合金粉的 XRD 表征

图 1 为在球磨 8h, 24h 和 40h 各种钼含量合金粉的 X 射线衍射图.

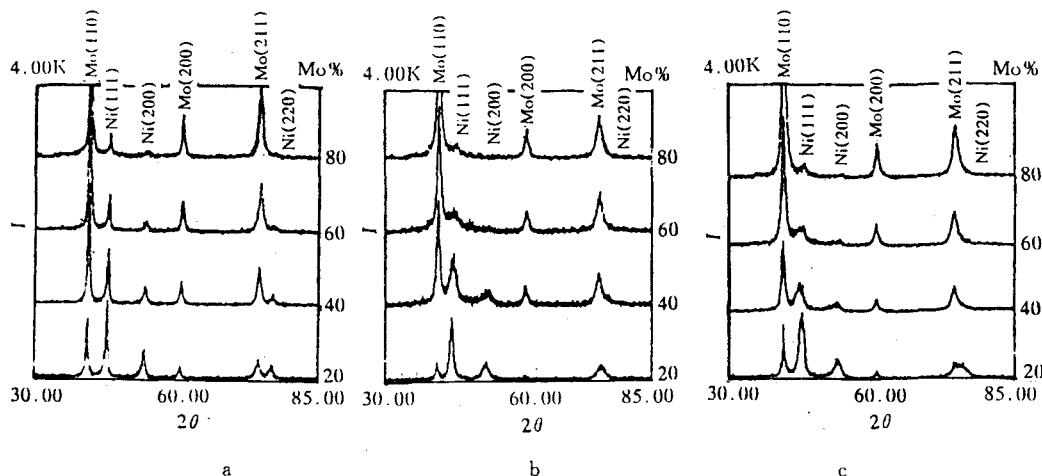


图 1 各种钼含量合金粉的 X 射线衍射图

球磨时间(a)8h;(b)24h;(c)40h

从图中可以清晰地看出,随 Mo 含量的增加,Mo 的衍射峰强度增加,而 Ni 的衍射峰强度减弱.如球磨 24h 的衍射图,当钼含量从 20% 增到 80% 时, Ni(111) 面的衍射峰强度减弱了约 85%. Mo 增加到 80% 时, Ni(200) 面的衍射峰几乎看不到.选择 Ni(111) 面和 Mo(211) 面衍射峰,用 X 射线宽化法计算各 Ni-Mo 合金粉的晶粒平均尺寸在 $5\sim 16\text{nm}$ 之间.对于 Mo 含量的增加球磨 8h 的晶格参数改变不大,而对球磨 24h 和 40h 的晶格参数随 Mo 含量的增加约增加 1.0%.这一事实表明,经球磨后,金属晶体细化成纳米晶,而且在镍和钼晶体间必定发生了某种相互作用,使某些晶面的特征峰减弱甚至消失,晶格膨胀,晶格参数增加,据 Huot^[3]证实,这种相互作用是合金化作用.

2.2 复合镀层的 XPS 表征

表 2 为球磨 40h 含钼量不同的 Ni-Mo 合金粉在镀液 1 及镀液 2 中沉积的复合镀层的 X 射线光电子能谱结果.

从测试结果看出,不管是从镀液 1 还是镀液 2 所得到的复合镀层,合金粉里钼含量增加,镀层里的钼含量也随之提高.说明纳米晶的镍钼合金粉已被包覆在镀层中.镀层中出现了钴,经用日立 Z-8000 原子吸收分光光度计对镀液、镍网及合金粉分别进行测定,确定它主要来自镍网.由于镀层是多孔状,故 XPS 测量结果不仅测到基体里的钴,且还使整个镀层里镍的含量偏高.

表 2 镀层成分的 XPS 分析结果

镀层	成分	在镍钼合金粉中钼含量(wt%)			
		20	40	60	80
1	Ni	93.57	89.30	87.71	78.71
	Mo	4.14	7.95	9.39	18.7
	Co	2.29	2.75	2.90	2.59
2	Ni	64.41	63.18	61.65	60.10
	Mo	33.0	34.2	35.6	37.2
	Co	2.59	2.62	2.75	2.70

注:镀层 1 是从镀液 1 所得,镀层 2 是从镀液 2 所得.

2.3 稳态极化曲线

表 3 列出不同球磨时间含钼量不同的合金粉在镀液 1 中制备的电极上析氢反应动力学参数.

表 3 电极的析氢动力学参数

球磨时间 t (h)	Mo (wt%)	b /mV	i_0 /mA·cm ⁻²	η_{100} /mV
0	0	106.8	0.590	261.5
	20	127.5	1.71	226.7
	40	124.6	1.97	215.0
	60	138.7	3.80	195.2
	80	137.1	3.16	207.0
	100	134.5	4.68	181.5
8	20	154.6	4.27	211.5
	40	168.7	5.62	194.5
	60	149.1	6.76	175.7
	80	171.4	11.5	165.0
24	20	150.0	4.57	201.0
	40	152.6	6.61	182.5
	60	146.8	7.55	165.4
	80	160.4	13.2	140.0
40	20	156.7	5.01	202.5
	40	156.8	7.20	176.0
	60	156.2	8.91	160.0
	80	165.7	13.8	133.5

从表中可以看出,在电流密度 $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的析氢过电位 η_{100} 随合金粉钼含量的增加有规律地下降,加纯钼粉复合电镀时,尽管从 X 射线衍射图中看并没形成合金,但析氢过电位

比加纯镍粉复合电镀时降低 80mV. 这一事实表明, 在镀层表面的钼可以提高电极对析氢反应的催化活性, 从而有利于氢气的析出. 经球磨的镍钼粉由于合金化且晶粒细化成为纳米晶, 更促使析氢反应速率加快, 使同一含钼量的镍钼合金粉复合电极随球磨时间的增加而有规律的下降^[6].

若在其他条件不变的情况下, 利用镀液 2 进行复合镀, 则因镀液中含有钼酸钠, 故所得镀层中的钼含量应较从镀液 1 所得镀层高. 实验表明这种含钼量较高的电极的析氢过电位确实降低得更为明显. 图 2 是以球磨 40h, 含钼量为 60% 的合金粉为例, 镀液 1 及镀液 2 所镀电极的稳态极化曲线.

从图中可以看出, 在同一电流密度下, 从镀液 2 所得电极的析氢过电位大大低于从镀液 1 所得电极, η_{100} 从 160.0 降至 99.8mV, 而交换电流密度则从 $8.91\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 提高到 $27.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 此值大于文献所报道的用其他方法制备的 Ni-Mo 合金电极的 i_0 值^[1~3].

2.4 电化学阻抗图谱

电化学阻抗的测定结果证明: 在同一析氢过电位下, 同一球磨时间的 Ni-Mo 合金粉制备的电极随合金粉中钼含量的增加, 析氢阻抗都减小. 图 3 为用 EQUIVCRT 软件拟合, 以 Armstrong 析氢等效电路模型^[7]为依据, 从镀液 1 所得电极在 $7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中的析氢阻抗的复数平面图, 测定时电极电位恒定在 $\eta=60\text{mV}$.

从图中可以看出, 在镀液 1 所镀电极阻抗的复数平面图上出现两个被压扁的半圆, 根据 Armstrong 析氢等效电路模型进行拟合可以很好地吻合实验数据.

表 4 中, R_{ct} 为电化学吸附反应电阻, R_p 为脱附反应电阻, C_{dl} 是双电层电容, C_p 是和吸附中间体松弛有关的电容, n_1 和 n_2 分别为高频半圆和低频半圆的弥散系数, $s^\#$ 为电极表面的粗糙度, 它是以平滑镍的双电层电容为 $20\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 比较而来的^[8], $i_0/s^\#$ 可认为是考虑电极真实表面积因素后的真正的交换电流密度^[9], 从表中可以看出: 尽管随合金粉中钼含量的增加, 电极表面粗糙度加大, 但复合镀 Ni-Mo 粉的复合镀层的真实交换电流密度大约是不含钼复合镀层的 6 倍, 说明复合镀 Ni-Mo 合金粉, 不仅提高了电极的真实表面积, 而且也因它和镍的协同作用而促使电极的催化活性增加. 同时还可看出, 析氢的电化学吸附反应电阻 R_{ct} 随合金粉中钼的增加而线性下降. 其他球磨时间合金粉复合电极的情况类似. 由于钼—氢键的强度大于镍—氢键的强度^[5], 故钼的加入使电极对氢原子的吸附加强, 因而水分子中氢在电极表面上得到电子的趋势增大. 另外, 脱附电阻 R_p 随钼

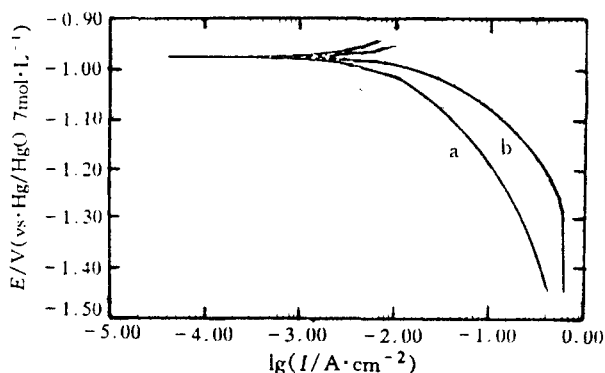


图 2 电极的稳态极化曲线

(a)从镀液 1 所得电极; (b)从镀液 2 所得电极

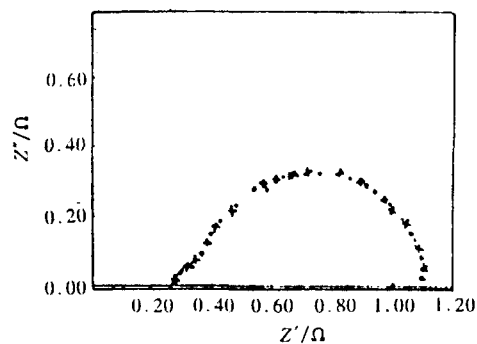


图 3 从镀液 1 所得电极在氢氧化钠溶液中的析氢阻抗复数平面图 ($\eta=60\text{mV}$)

···测量数据; ×××拟合数据

的加入也在减小,所以钼的加入能减少析氢总的阻抗,使析氢反应速度加快.已经确定,在镀液 1 中所镀电极上析氢的速度决定步骤为电化学脱附步骤^[10].

表 4 从镀液 1 所得电极析氢阻抗等效电路中各元件的数值
($\eta=60\text{mV}$, 溶液 $7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 所用 Ni-Mo 合金粉球磨时间 40h)

Mo (wt%)	R_{ct} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	C_{dl} ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_1	C_p ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_2	$s^\#$	$i_0/s^\#$ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0	1.861	22.0	0.0440	0.797	0.0858	0.960	2200	0.35
20	1.05	4.20	0.0660	0.718	0.100	0.952	2510	2.0
40	0.809	3.23	0.0809	0.591	0.157	0.929	4145	1.7
60	0.614	2.68	0.112	0.665	0.187	0.933	5600	1.6
80	0.380	1.74	0.138	0.630	0.227	0.934	6900	2.0

从镀液 2 所镀复合镀层阻抗的复数平面图较之从镀液 1 中得到的更加复杂,在图上出现三个压扁的半圆.根据在碱性水溶液中析氢反应进行的可能步骤



在任何一种反应历程中,一定包括电化学吸附和至少其中一种脱附步骤,根据阻抗复数平面图出现三个时间常数这一事实,提出如下等效电路,如图 4. 图中 R_s 为溶液电阻, C_{dl} 为电极的双电层电容, R_{ct} 是电化学吸附电阻, R_p 是电化学脱附电阻, R_c 则是化学脱附反应电阻, C_p 和 C_c 分别是和电化学脱附和化学脱附有关的电容. 根据该等效电路,用 EQUIVCRT 软件拟合出的图形和实验数据吻合得很好. 图 5 为从镀液 2 所得电极在不同过电位下拟合的析氢阻抗的复数平面图. 表 5 是拟合出的等效电路参数值.

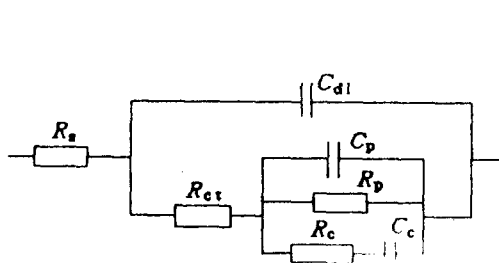


图 4 析氢等效电路图

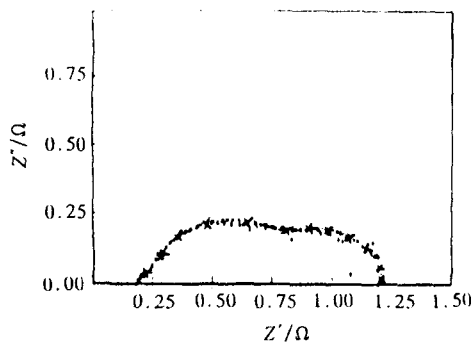


图 5 从镀液 2 所得电极在氢氧化钠溶液中的析氢阻抗的复数平面图($\eta=60\text{mV}$)
···测量数据; ×××拟合数据

表5 从镀液2所得电极在不同析氢过电位下阻抗等效电路的参数值
(溶液 $7\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$, Ni-Mo 合金粉钼含量 80%, 球磨时间 40h)

η (mV)	R_{ct} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	R_c ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	C_{dl} ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_1	C_p ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_2	C_c ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$)	n_3	$s^\#$
60	0.0983	1.58	4.36	0.0107	0.939	0.140	0.700	0.381	0.903	535
90	0.0810	1.03	4.36	0.00652	1.00	0.155	0.762	0.381	0.903	326
120	0.0805	0.671	4.35	0.00565	1.00	0.139	0.770	0.162	0.750	283
150	0.0785	0.434	4.35	0.00570	1.00	0.120	0.794	0.0821	1.00	285
180	0.0808	0.287	4.36	0.00613	1.00	0.118	0.802	0.0454	1.00	307
210	0.0827	0.221	4.34	0.00668	1.00	0.105	0.832	0.0201	1.00	334
240	0.0729	0.144	4.34	0.00665	1.00	0.184	0.738	0.0100	1.00	332

1)从表中可以明显看出,随着过电位的加大,明显下降的是电化学脱附电阻 R_p ,而电化学吸附电阻 R_{ct} 及化学脱附电阻 R_c 随过电位的变化都不大.利用上面同样的方法可以求出该电极真实交换电流密度.结果表明:它比不含钼的复合电极的真实交换电流密度大 147 倍,但该电极的表面粗糙度比镀液 1 所得电极还小得多,这证明了它的催化活性的提高主要是由于镀层中钼成分的增加所致.

2)化学脱附电阻比电化学脱附电阻大,且它们是同时发生,故电化学脱附在整个析氢过程中承担了主要的脱附作用.同时由于电化学脱附电阻比电化学吸附电阻大($R_p > R_{ct}$),所以电化学脱附是慢反应.

3)若将电化学脱附电阻以 $\lg \frac{1}{R_p}$ 对过电位 η 作图,在低过电位区($\eta \leq 180\text{mV}$)是一条直线.若将该直线外推到 $\eta = 0$ 时,即可得到过电位为零时的电化学脱附反应电阻 R_p^0 为 $2.34\Omega\cdot\text{cm}^2$.固体电极上的析氢反应不是平衡体系, R_p^0 也只是开路电位下非平衡体系的数值,故我们应用公式^[10].

$$i'_{0,d} = \frac{b}{2.3R_p^0}$$

进行计算,其中 $i'_{0,d}$ 为假想的电化学脱附的交换电流密度, b 是 Tafel 斜率,可以算得 $i'_{0,d}$ 为 $31.0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率 b 为 167.6mV ,和极化法测得的交换电流密度 i_0 为 $32.06\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Tafel 斜率 b 为 175mV 很接近.这表明,在这个过电位区,电化学脱附的动力学特征反映了整个析氢反应的动力学特征,说明在该过电位区尽管存在化学脱附,但电化学脱附主宰着整个析氢反应,它是速度决定步骤.

3 结论

在本文研究的钼含量(小于 37%)范围内,复合镀层中钼含量增加,析氢过电位下降.从镀液 1 所得电极电活性的增加一是由于增加了电极的真实表面积,二是由于 Ni-Mo 纳米晶的加入改进了电极催化成分产生协同作用.从镀液 2 中所得电极的催化活性的提高,则主要由于来自溶液中的钼和 Ni-Mo 纳米晶的共同作用,改进了材料本身的催化活性.电化学脱附是这些电极上析氢反应的决定速度步骤.

参考文献

- 1 Chen Linlin, Lasia, Andrzej, *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, *139*, 3458.
- 2 C. M. Lainjevac, M. M. Jaksic, *J. ResIns Catalysis Hokkaido Univ.*, **1983**, *31*, 7.
- 3 J. Y. Huot, M. L. Trudeau, R. Schulz, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, *138*, 1317.
- 4 S. Trasattis, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, *39*, 163.
- 5 南安普敦电化学小组, “电化学中的仪器方法”, 柳厚田译, 复旦大学出版社, 上海, **1992**, 第 78, 243 页.
- 6 马 洁, 蒋 雄, 江琳才, 吕曼棋, *物理化学学报*, **1996**, *12*(1), 22.
- 7 R. D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, *39*, 81.
- 8 M. Okido, J. K. Depo, G. A. Capuano, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, *140*, 127.
- 9 Chen Linlin, Lasia Andrzej, *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, *138*, 3321.
- 10 马 洁, 蒋 雄, *应用化学*, **1995**, *12*(6), 25.

Effects of Molybdenum Content of Nanocrystalline Ni – Mo Alloy Composite Coating on Hydrogen Evolution Reaction

MA Jie* LIU Shun – Cheng

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing, 100037)

JIANG Lin – Cai JIANG Xiong

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou, 510631)

Abstract A kind of highly catalytic electrode for the hydrogen evolution reaction (HER) was prepared by composite coating of nanocrystalline Ni – Mo alloy particles, made from high energy mechanical ball mill, on nickel base. The size of the nanocrystal of Ni – Mo alloy and the composition of the composite coating were measured by XRD and XPS. The electrochemical behaviour of the electrode for HER was studied by using of steady polarization and a. c. impedance technique. It is shown that the electrocatalytic activity of the electrode is enhanced with increasing of molybdenum content in the composite coating and the reaction rate was determined by the electrodesorption step.