

电沉积制备 Ni-P 非晶态催化电极上的析氢反应

陈艳丽, 李陵川, 张懿, 曹宏斌

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 用直接电沉积法在室温下制备出不同磷含量的 Ni-P 合金电极, 用恒电流极化法研究了电极在 20°C 的 1 mol/L KOH 溶液中作为析氢反应阴极的催化性能, 并用 XRD 及 SEM 方法研究了 Ni-P 合金镀层的组织结构. 实验结果表明, 磷含量为 8.49 at% 的 Ni-P 合金电极具有优良的催化性能, 在 150 mA/cm² 的电流密度下, 析氢反应过电位最低, 约为 95 mV, 比纯镍电极低 342 mV, 低电流密度区的 Tafel 斜率为 65.4 mV/dec, 表现出良好的析氢催化活性, 这种高催化活性与镀层磷含量及组织结构有关.

关键词: 电沉积; Ni-P 合金; 非晶态; 析氢反应

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)01-0008-04

1 前言

氢气一般采用电解水(电解液为碱液)方法制备, 但该方法存在能耗大、成本高的缺点, 主要原因之一为阴极析氢过电位难以降低. 目前, 工业用析氢阴极主要是铁阴极和镀镍阴极, 过电位分别为 380 和 480 mV, 故需消耗大量电能^[1]. 因此, 寻求替代铁阴极的高活性析氢电极对于促进氢气的大规模制备具有重要的现实意义.

非晶态 Ni-P 合金镀层由于具有高的机械强度和卓越的耐蚀性, 传统上用于表面精饰、防腐、抗磨等. 最近的研究资料表明, 在室温下制得的磷含量为 6 at%~9 at%(原子含量)的 Ni-P 合金具有很高的析氢催化活性^[2-5], 但作为阴极催化层, 它必须有良好的机械性能如镀层的附着力、韧性好等, 同时应具有一定的厚度(一般在 50 μm 以上). Ni-P 合金的电化学制备包括化学镀和电沉积. 化学镀存在镀液需加热、稳定性差、制得的镀层薄(厚度难以超过 30 μm)、催化活性不高等缺点, 而传统的电沉积虽然可以获得较厚的镀层, 但镀液同样需要加热, 如此获得的镀层催化活性也不高, 同样不能实际应用. 针对上述传统工艺存在的不足, 本工作开展了室温电沉积制备非晶态 Ni-P 合金的新工艺研究, 并用恒电流极化的方法研究电极作为析氢反应阴极的催化性能.

2 实验

2.1 电极的制备

对 0.2 mm×5 mm×45 mm 的冷轧紫铜片进行一系列前处理, 然后按表 1 所示的镀液组成和电镀条件进行电沉积.

表 1 镀液组成和电沉积条件

Table 1 Composition of plating solution and conditions of electrodeposition

Composition (mol/L)	NiCl ₂ ·6H ₂ O		NH ₄ Cl		H ₃ PO ₃	
	0.2		1~3		0.1~0.5	
Electrodeposition condition	Current density (mA/cm ²)	pH	Temp. (°C)	Stirring	Anode	Time
	50~500	1±0.1	25±1	Electromagnetic stirring	Ni board	30 min

收稿日期: 2003-05-06, 修回日期: 2003-06-25

基金项目: 国家自然科学基金面上基金资助项目(编号: 29976043)

作者简介: 陈艳丽(1978-), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 研究方向: 催化电极材料.

2.2 镀层成份分析

镀层镍和磷的含量采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)分析。

2.3 电极性能测定

采用三电极体系,工作电极为 Ni-P 合金电极(面积为 1 cm^2 , 电极背面封以环氧树脂),参比电极为饱和甘汞电极,对电极为铂电极,电解液为 1 mol/L 的 KOH(分析纯)溶液,电解温度为 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, 所用设备为德国 ZAHNER 公司研制的 IM6e 型电化学工作站,恒电流极化法(极化电流密度为 150 mA/cm^2)测定析氢反应的过电位。

2.4 镀层组织结构分析

用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪对镀层进行衍射分析,用 Cambridge S-250 型电子扫描显微镜对镀层表面进行形貌分析。

3 结果与讨论

3.1 析氢过电位的测定

按上述实验方法测定各种磷含量的 Ni-P 合金电极的析氢过电位,它们随时间的变化趋势如图 1 所示。同时测定镍和铁电极的析氢过电位作为对比。

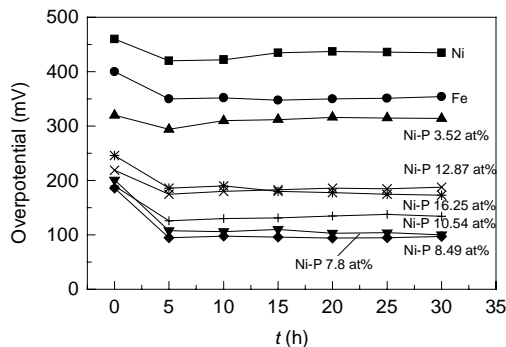


图 1 Ni-P 合金电极连续电解的析氢过电位

Fig.1 Relation between continuously electrolysis time and hydrogen evolution overpotential of Ni-P alloy electrodes

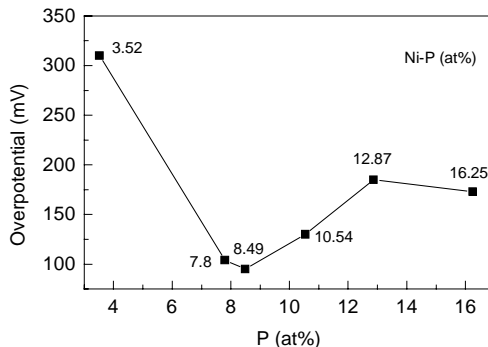


图 2 电极 P 含量与过电位的关系

Fig.2 Relation between phosphorus content and hydrogen overpotential

图 2 给出以上各个电极电解 5 h 后(即基本达到稳定或达到最小)的过电位值与电极含磷量的关系,从中可以看出电极的磷含量对析氢反应过电位的影响很大。磷含量为 $8.49 \text{ at}\%$ 的电极的过电位最低,仅为 95 mV ,比镍电极约低 342 mV ,比铁电极约低 256 mV 。

3.2 电化学参数的测定

图 3 是 Ni 电极以及不同磷含量的 Ni-P 合金电极在 1 mol/L 的 KOH 溶液中的稳态极化曲线,通过 Tafel 方程 $\eta = a + b \lg i$ 计算,可得图 3 中各电极的电化学参数,如表 2 所示。

表 2 由稳态极化曲线得出的电化学参数

Electrode	η_{150} (mV)	b_1 (mV/dec)	i_{01} (A/cm^2)	b_2 (mV/dec)	i_{02} (A/cm^2)
Ni	435	86.3	4.07×10^{-6}	461	8.5×10^{-6}
NiP _{3.52}	310	95	19.9×10^{-6}	318	41.2×10^{-6}
NiP _{8.49}	95	65.4	59.7×10^{-6}	259	108×10^{-6}
NiP _{16.25}	173	73.9	37.8×10^{-6}	309	64×10^{-6}

Note: η_{150} : Overpotential at 150 mA/cm^2 , b : Tafel slope, i_0 : Exchange current density, 1: Areas of low current density, $1 \times 10^{-5.5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$, 2: Areas of high current density, $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$.

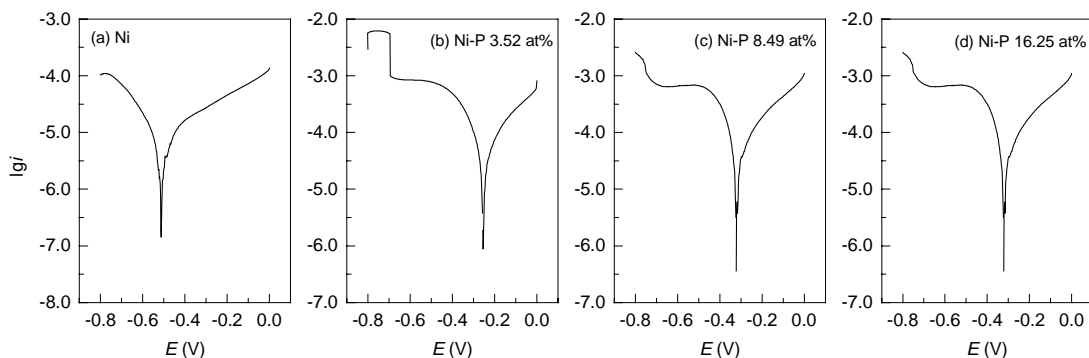


图 3 Ni 电极及不同 P 含量的 Ni-P 电极的极化曲线

Fig.3 Steady state polarization curves of Ni and Ni-P electrodes with different P contents

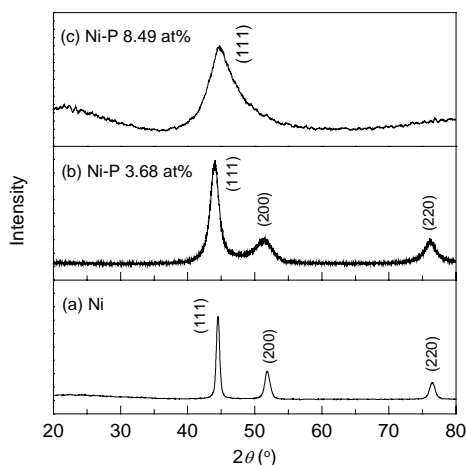
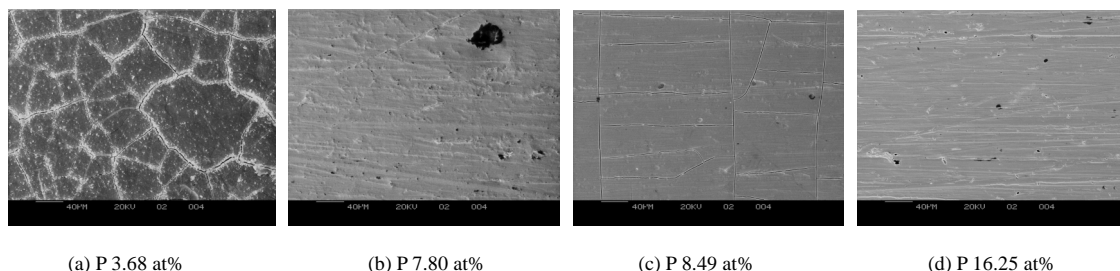
通过以上的电化学实验可以确定,磷含量为 8.49 at% 的 Ni-P 合金电极在室温下 1 mol/L 的 KOH 溶液中,当极化电流密度为 150 mA/cm^2 时,其析氢过电位最低,约为 95 mV,比纯镍电极低 342 mV,低电流密度区的 Tafel 斜率为 65.4 mV/dec ,交换电流密度为 $59.7 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,表现出良好的催化活性。

3.3 XRD 表征

图 4 给出了不同磷含量的 Ni-P 合金镀层的 X 射线衍射图谱.从图看出,随着镀层中磷含量的增加,由 Ni (111)晶面形成的衍射峰逐渐衰减变宽,形成“馒头”状峰,直至成为较平的衍射图像,而 Ni(200)和 Ni(220)则逐渐消失,这是典型的非晶态结构。

3.4 SEM 表征

图 5 是不同磷含量的 Ni-P 合金镀层的扫描电镜形貌图,从图可以看出,不同磷含量的 Ni-P 合金镀层具有不同的表面形貌,随着磷含量的增加,裂纹减少,表面逐渐变得光滑,但是镀层的附着力、韧性等物理性质却变差了,并且镀层厚度有所减小,这对催化活性是不利的,因此,厚度约为 $80 \mu\text{m}$ 、磷含量为 7 at%~8 at% 的 Ni-P 合金电极用作析氢催化阴极是合适的。

图 4 不同 P 含量的 Ni-P 合金镀层的 XRD
Fig.4 XRD spectra of Ni-P alloys with different P contents

(a) P 3.68 at%

(b) P 7.80 at%

(c) P 8.49 at%

(d) P 16.25 at%

图 5 不同 P 含量 Ni-P 合金的 SEM 形貌图

Fig.5 SEM photos of Ni-P alloys with different P contents

4 结 论

(1) 采用室温电沉积的方法在不同的沉积条件下可以制得磷含量为 3.52 at%~16.25 at% 的 Ni-P 合金电极。

(2) XRD 图谱分析表明,随着磷含量的增加,镀层结构逐渐表现为非晶态,当磷含量为 8.49 at% 时,镀层结构为明显的非晶态。

(3) 电化学实验表明,镀层磷含量对析氢反应过电位的影响很大,在 1 mol/L 的 KOH 溶液中,当极化电流密度为 150 mA/cm² 时,磷含量为 8.49 at% 的 Ni-P 合金电极析氢过电位最低,约为 95 mV,比纯镍电极低 342 mV, Tafel 斜率为 65.4 mV/dec,表现出良好的析氢催化活性。

参考文献:

- [1] 韩庆,魏绪钧. 电沉积 Ni-S 合金析氢阴极的研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2000, 21(5): 539-542.
- [2] Ivo Paseka. Evolution of Hydrogen and Its Sorption on Remarkable Active Amorphous Smooth Ni-P_(x) Electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 40: 1633-1640.
- [3] Ivo Paseka, Jana Velicka. Hydrogen Evolution and Hydrogen Sorption on Amorphous Smooth Me-P_(x) (Me=Ni, Co and Fe-Ni) Electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42: 237-242.
- [4] Ivo Paseka. Influence of Hydrogen Absorption in Amorphous Ni-P Electrode on Double Layer Capacitance and Charge Transfer Coefficient of Hydrogen Evolution Reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 4551-4558.
- [5] Reza Karimi, Shervedani, Andrzej Lasia. Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 511-519.
- [6] Hu C C, Bai A. Optimization of Hydrogen Evolving Activity on Nickel-Phosphorus Deposits Using Experimental Strategies [J]. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, 31: 565-571.
- [7] Marozzi C A, Chialvo A C. Development of Electrode Morphologies of Interest in Electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited Porous Nickel Electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 2111-2120.
- [8] Marozzi C A, Chialvo A C. Development of Electrode Morphologies of Interest in Electrocatalysis. Part 2: Hydrogen Evolution Reaction on Macroporous Nickel Electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 861-866.

Hydrogen Evolution Reaction on Amorphous Ni-P Electrodes Produced by Electrodeposition

CHEN Yan-li, LI Ling-chuan, ZHANG Yi, CAO Hong-bin

(*Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: Ni-P alloy electrodes with different phosphorus contents were prepared by means of electrodeposition method. The catalyzing property of the different electrodes as the hydrogen evolution-cathode in 1 mol/L KOH solution at 20°C was studied with constant current polarization method. The structures of Ni-P alloy electrodes were also analyzed by XRD and SEM. The results show that the Ni-P alloy electrode with phosphorus content of 8.49 at% (atomic percent) performs excellent catalyzing property. Its hydrogen evolution overpotential is 95 mV, the lowest at the current density of 150 mA/cm², which is 342 mV lower than that of Ni electrode. And its Tafel slope in the low current density is 65.4 mV/dec. This property is related to its phosphorus content and structure.

Key words: electrodeposition; Ni-P alloy; amorphous; hydrogen evolution reaction