

# 射频磁控溅射制备纳米晶 NiMo 催化阴极及其表征

黄金昭<sup>1</sup>, 徐征<sup>1,3</sup>, 李海玲<sup>2</sup>, 亢国虎<sup>2</sup>, 王文静<sup>2</sup>

(1. 北京交通大学光电子技术研究所, 发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京 100044;

2. 北京市太阳能研究所, 北京 100083;

3. 天津大学博士后流动站, 天津经济技术开发区博士后工作站, 天津中环三津有限公司分站, 天津 300457)

**摘要** 利用射频磁控溅射方法制备了纳米晶 NiMo合金薄膜, 并将其用作太阳能光电化学制氢的阴极催化膜. 采用 XRD, EDS, SEM和 AFM对膜的晶型、成分、表面形貌以及晶粒尺寸进行了表征. 用稳态极化曲线和电化学交流阻抗谱对膜的析氢电化学特性进行了测试. 结果表明, 在较高的工作压力、较低的衬底温度和较远的靶距下沉积的膜有较好的电化学性能, 晶粒的细化以及膜中 Mo含量的增加有助于析氢催化活性的提高, 在电流密度为 100 mA/cm<sup>2</sup>时析氢过电势为 177.7 mV, 电化学脱附是膜上析氢反应的控制步骤.

**关键词** 磁控溅射; NiMo合金; 析氢反应; 纳米晶

中图分类号 O646.541

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)05-0909-05

氢能作为能源体系的重要组成部分, 已被认为是一种最为理想的无污染的绿色能源<sup>[1,2]</sup>. 自从1972年 Fujishima等<sup>[3]</sup>在 n型半导体 TiO<sub>2</sub>电极上发现水的电解以来, 研究太阳能光解水制氢反应备受研究者的关注<sup>[4]</sup>. 目前制氢反应的催化剂研究主要集中在反应的内在本质、电极的组成、电极表面的形貌、电极的结构及电子态特性、电极的物理、化学和电化学活性等方面<sup>[5]</sup>. 根据 Engel-Brewer价带理论<sup>[6]</sup>, 析氢反应催化剂的活性与电子态结构有关.

根据电催化理论<sup>[7]</sup>, 析氢电催化活性主要依赖于电极上反应中间体吸附氢的吸附热, 吸附氢在反应机制及动力学过程中起着关键作用. 由于原子氢的吸附键主要由氢原子中的电子与金属不成对的 *d* 电子形成, 因此只有 3*d*过渡金属才能吸附氢. 反应速度由金属表面对质子的吸附程度决定, 最大值出现在吸附能的中间处, 属于“火山形效应”<sup>[8]</sup>. 除了一些贵金属 (Pt, Rh, Re, Pd和 Ir)外, 有些非贵金属也表现出低的析氢反应活性. 由火山形曲线可知, 在非贵金属中只有 Ni最适合作催化阴极. 为了进一步提高电极的催化活性, 可在 Ni中掺入其它过渡金属 (Mo, Fe等)形成合金. Jaksic等<sup>[7]</sup>认为火山形曲线的左右两支上的元素互相结合形成合金能够提高活性. Jakšić<sup>[6,9,10]</sup>更明确地指出, Ni, Co与 Mo的合金能在很大程度上加快制氢反应, Mund等<sup>[11]</sup>也得出相同的结论.

由于 NiMo合金在碱性溶液中具有高耐蚀性、析氢电催化活性和低的析氢过电势<sup>[12]</sup>, 因而研究者对 NiMo合金展开了广泛的研究. Gennero等<sup>[13]</sup>认为, NiMo合金具有良好的催化活性是由电极具有高的粗糙度因子和多孔的结构引起的. 王传义等<sup>[14]</sup>则认为与电子态分布和聚集状态有关, 电子从电负性小的金属 (Ni 1.91)向电负性大的金属 (Mo 2.61)转移, 过剩的电子聚集在 Mo的周围, 为氢的形成提供了有利的场所. 纳米晶 NiMo合金由于具有较高比例的表面原子 (即比表面积大)并且表面能高, 能更有效地降低电极表面氢原子的吸附活化能, 因而具有更高的电催化性能. NiMo合金制备的方法有多种, 包括将镍钼粉直接压成电极<sup>[15]</sup>、电沉积<sup>[12]</sup>、机械合金<sup>[16]</sup>和高能机械球磨<sup>[17]</sup>等方法. 但很少看到用射频磁控溅射方法制备 NiMo合金的报道. 本文采用射频磁控溅射方法制备了纳米晶 NiMo

收稿日期: 2005-07-19.

基金项目: 国家“九七三”计划 (批准号: 2003CB214501)和北京交通大学优秀博士生科技创新基金项目 (批准号: 48010)资助.

联系人简介: 徐征 (1959年出生), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事光电子材料、器件, 真空及薄膜技术的研究.

E-mail: zhengxu@center.njtu.edu.cn

合金阴极催化薄膜,并用 XRD, EDS, SEM, AFM、稳态极化曲线和电化学交流阻抗谱等手段对膜的特性进行了表征,还研究了溅射条件对其催化特性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 NiMo合金阴极催化膜的制备

在 Ar 气氛中,采用射频磁控溅射的方法制备 NiMo 合金阴极催化薄膜.靶材是 NiMo 合金,其中 Ni 和 Mo 的摩尔分数各为 50%.在溅射之前将腔体抽真空至  $4.5 \times 10^{-3}$  Pa 以下,并预溅射 10 min 以除去可能的污染物.衬底材料为 Ni 片和 Si 片. Ni 片用金相砂纸打磨光滑,依次用丙酮、稀盐酸和酒精处理,再用高纯水冲洗. Si 片依次用 号、号和 号清洗液清洗,再用高纯水冲洗.在不同的溅射条件(工作压力 1~6 Pa,衬底温度 150~250 ,靶距 2~3.5 cm)下,分别制备了样品 a, b, c, d, e(其对应的溅射参数见表 1),溅射功率为 200 W,溅射时间为 3 h

Table 1 Summary of film sputtering parameters and characterization

Sample	Working pressure/Pa	Substrate temperature/°C	Target distance/cm	x(Mo) (%)	Ovepotential/mV (at 100 mA/cm <sup>2</sup> )	Tafel slope/(mV · dec <sup>-1</sup> )	10 <sup>-4</sup> Exchange current/A	RMS* /nm
a	1	250	3.5	34.84	554.2	140.6	1.256	3.021
b	3	250	3.5	35.67	440.8	136.8	4.119	4.244
c	6	250	3.5	36.25	206.9	126.7	32.240	4.472
d	6	150	3.5	37.94	177.7	125.5	36.630	4.666
e	6	150	2.0	36.20	267.7	126.7	15.750	4.332

\* RMS means the root mean square value for showing the roughness of the thin film surface

### 1.2 膜的表征

用 X 射线衍射 (Rigaku D/max 2500) 测定膜的晶型及晶粒尺寸,用 SEM (JEM-6301F) 以及 AFM (Quesant-Scope<sup>TM</sup> 250) 表征膜的表面形貌,膜中 NiMo 的摩尔比由 EDS 确定.

### 1.3 电化学测试

电极的电化学测试均在 1 mol/L 的 KOH 溶液中进行,温度为室温 (25 ),工作电极为 NiMo 合金,电极面积为 1 cm<sup>2</sup>. 利用电化学工作站 (CH 1660, 参比电极为饱和甘汞电极,大面积 Pt 片为对电极) 测定样品的稳态极化曲线和交流阻抗. 在实验之前将样品在 -1.3 V 下极化 900 s,极化曲线的测量范围是 -0.6~0 V,扫描速度为 1 mV/s 交流阻抗的频率为 5 000~0.001 Hz,振幅为 5 mV. 测试中参比电极与鲁金毛细管联用以降低溶液的压降.

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的稳态极化曲线测试

为了研究纳米晶 NiMo 合金的电催化性能,我们对电极进行了阴极极化.图 1 是 NiMo 合金的阴极极化曲线.由图 1 可以得到在一定电流下的过电势,根据 Tafel 公式<sup>[5]</sup>:  $\eta = a + b \lg i$ , 式中  $a = - (2.3RT) / (nF) \times \lg i_0$ ,  $b = (2.3RT) / (nF)$ , 表示交换系数,  $b$  表示 Tafel 斜率,  $i_0$  表示交换电流密度,再取极化曲线线性区域并以过电位  $\eta$  对电流密度的对数  $\lg i$  作图,由其斜率  $d\eta/d(\lg i)$  可求出  $b$ , 进而可以求出  $a$  和  $i_0$ . 在理论上,  $b$  越小,  $a$  越大,越有利于析氢反应的发生.各参数值见表 1. 从图 1 可以看出,随压强的增大,析氢过电势逐渐减小,衬底温度以及靶距对析氢反应的影响并不大,但较低的温度以及较远的靶距更有利于反应的发生,在这些溅射条件中,压强是关键因素.另外在极化过程中,膜表现出良好的附着力和稳定性.

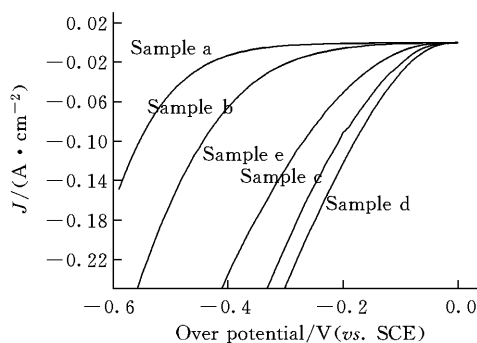


Fig 1 Steady-state polarization plots of the NiMo alloy thin film samples

The conditions including working pressure, substrate temperature and target temperature for preparing the NiMo alloy thin film samples a-e are summarized in Table 1.

## 2.2 膜的 XRD 表征

纳米晶的长程无序使其 X 射线衍射类型为连续的宽带而不是分离的尖峰, 图 2 中的峰为一弥散宽峰, 峰位为  $43.29^\circ$ ; 并且向小角度漂移, 这是 Ni 系纳米晶态的特征衍射峰<sup>[18]</sup>. 衍射峰变宽是由于合金的晶粒细化造成的. 由于 *Fcc* 结构的 Ni 的晶格常数 ( $0.3524\text{ nm}$ ) 小于固溶态的 NiMo 合金的晶格常数 ( $0.3621\text{ nm}$ ), 从而导致向小角度漂移<sup>[17]</sup>. 从衍射峰来看, 该合金有别于非晶态的合金, 因此是介于晶态和非晶态之间的纳米晶合金.

晶粒的细化使合金中元素的化学状态比大晶粒时有所变化, 这种变化使得纳米晶具有特殊的电化学特性, 从而有助于析氢反应的发生. Huot 等<sup>[17]</sup> 第一次将合金的电催化特性与晶粒尺寸联系起来, 并推测如果晶粒尺寸能达到零而形成准非晶, 当电流密度为  $250\text{ mA/cm}^2$  时, 析氢过电势只有  $28\text{ mV}$ .

晶粒的尺寸 ( $D$ ) 可由 Scherrer 公式<sup>[19]</sup>:  $D = k / \cos$  求出, 式中  $k$  为 Scherrer 常数 (约为  $0.94$ ); 是入射 X 射线波长 ( $\text{Cu K}\alpha = 0.15406\text{ nm}$ ); 为衍射峰的半高全宽 (以弧度为单位); 为衍射角. 计算出 NiMo 合金的晶粒尺寸约为  $2.8\text{ nm}$ .

分析认为, 晶粒的细化一方面使膜的真实表面积增加, 另一方面纳米晶具有高比例的表面活性原子, 并且其表面能高, 因此具有高活性的纳米晶能够为反应提供大量的活性中心, 使析氢活化能降低, 进而降低析氢过电势. 从实验结果可以看出, NiMo 合金具有良好的析氢电催化特性, 这与其晶粒尺寸的大小有关, 由于其合金的晶粒尺寸较小, 从而导致晶界和晶格缺陷的增加, 因为晶体缺陷处的原子具有较高的能量, 可以视其为活性中心, 从而可以提高电催化活性, 降低析氢的过电势.

## 2.3 膜的 AFM 表征

从图 3 可以看出, NiMo 合金薄膜表面是一种起伏不平的纳米颗粒膜, 起伏约为  $20\text{ nm}$ , 纳米晶粒的大小为  $3\text{ nm}$ . 膜中的原子排列不规则, 这也说明颗粒呈纳米晶状态. 因为表面较粗糙有利于提高膜的表面积, 从而有助于降低过电势. 样品 d 的粗糙度 RMS (表征薄膜表面粗糙程度的均方根值) 比样品 a 的大, 更有助于降低过电势, 这已由稳态极化曲线所证实.

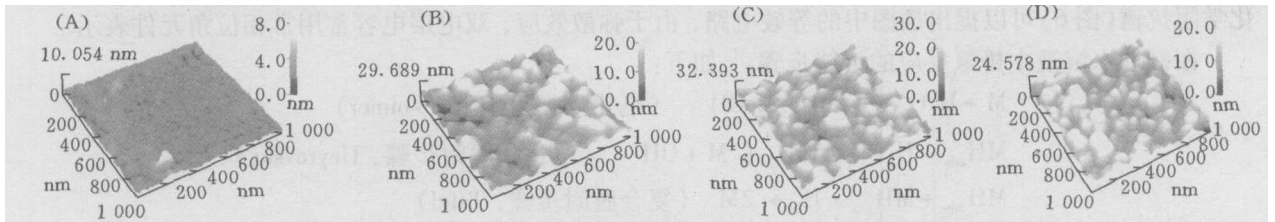


Fig 3 AFM three-dimensional surface morphologies for the NiMo alloy thin film samples a(A), c(B), d(C), e(D)

## 2.4 膜的 EDS 表征

由于 Mo 具有半充满的  $d$  轨道 (Mo 的外层电子轨道  $4d^5 5s^1$ ), 而 Ni 有未成对的  $d$  电子 (Ni 的外层电子轨道  $3d^8 4s^2$ ), Ni 和 Mo 形成合金时使  $d$  电子共享, 从而有助于质子的传递和结合, 进而提高了电极的电催化活性.

由于 Ni—H 键的强度比 Mo—H 键的小, 所以 Mo 的加入使对氢原子的吸附能力增强, 将氢吸附在电极表面得到电子的趋势增大, 说明 Mo 的加入有助于降低析氢过电势. 用 EDS 对膜进行表征的结果 (图 4) 表明, 随着 Mo 含量的增加, 析氢过电势降低 (见表 1).

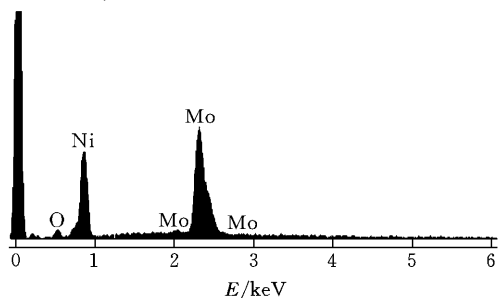


Fig 4 Energy dispersive spectrum of the NiMo alloy thin film

## 2.5 膜的 SEM 表征

因为析氢反应发生在电极的表面, 所以表面的形貌对电极的电催化性能具有重要的影响. 在我们的研究中, 催化性能随 Mo 含量的增加而提高, 这主要是由于 Ni 和 Mo 之间具有良好的协同效应和较大的工作面积.

随着工作压强的增加, 颗粒的形状变差, 晶粒逐渐消失, 其结晶性也将变差. 这主要是随着气体压强的增大, 放电空间带电粒子的自由程度降低, 溅射出粒子的动能减小, 导致原子的迁移率下降, 晶体的生长受到限制, 结果形成纳米晶结构, 这也为 XRD 所证实. 另外气体压强增大比表面积增加.

在工作压强较低时膜的表面平滑 [图 3(A)], 而在工作压强较高时膜的表面则呈柱状并有空隙存在, 如图 5 和图 3(C) 所示, 所以后者比前者的工作面积更大, 更有助于降低过电势 (图 1). 在较高的温度下的表面形貌同较低温度下的形貌没有明显区别 [图 3(C) 和 (D)], 这也说明衬底温度对析氢反应的影响不大 (图 1), 同样从 AFM 实验 [图 3(C) 和 (D)] 中也可看出, 靶距对析氢反应也没有太大影响 (图 1).

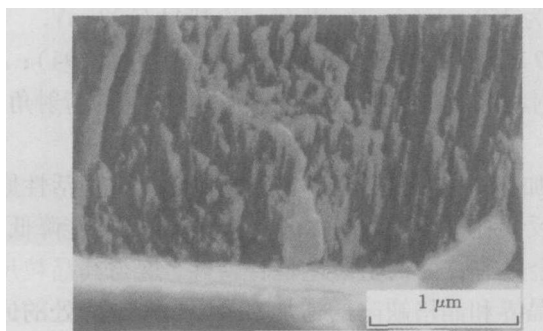


Fig 5 SEM image of the cross-section of the NiMo alloy thin film

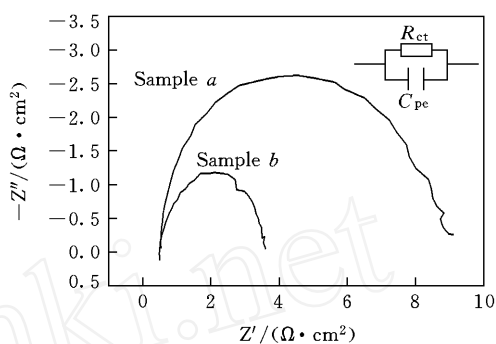


Fig 6 Electrochemical impedance spectroscopy in complex-plane plots of the NiMo alloy thin films  
Inset: Equivalent circuit

## 2.6 膜的电化学交流阻抗测试

在交流阻抗研究中, 常用等效电路来描述电极过程, 等效电路中的元件代表一些确定了电极过程和电化学性质<sup>[20]</sup>. 但在等效电路的选取中, 弥散效应对数据处理的影响仍存在许多问题<sup>[21]</sup>. 由电化学阻抗谱 (图 6) 可以提出插图中的等效电路, 由于弥散效应, 双电层电容常用常相位角元件表示.

在碱性水溶液中析氢反应的可能步骤<sup>[21]</sup>如下:



在任何一种反应过程中, 一定包括电化学吸附和至少一种脱附步骤.

图 6 中的电化学阻抗谱为半圆<sup>[21]</sup>, 表明析氢过程经历了 Volmer-Heyrovsky 反应过程, 即吸附态的氢经电化学脱附形成氢气. 半圆减小说明电化学反应的活化能减小, 反应速度增大. 这与稳态极化曲线的测试结果一致. 具有一个时间常数的等效电路多发生在相对比较光滑, 或有细小的圆柱状孔的表面<sup>[22]</sup>, 这与实验结果一致.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Barreto L., Makihira A., Riahi K. Int. J. Hydrogen Energy[J], 2003, 28: 267—284
- [ 2 ] WANG Wei-Ping, WANG Zhi-Fei, DING Yan *et al.* Chemical Research in Chinese Universities[J], 2003, 19(2): 206—210
- [ 3 ] Fujishima A., Honda K. Nature[J], 1972, 238: 37—38
- [ 4 ] Hu Wei-Kang Int. J. Hydrogen Energy[J], 2000, 25: 111—118
- [ 5 ] Navarro-Flores E., Chong Zhi-Wen, Omanovic S. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 2005, 226: 179—197
- [ 6 ] Jakšič M. M. Electrochimica Acta[J], 1984, 29: 1539—1550
- [ 7 ] Jakšič J. M., Vojnović M. V., Krstajić N. V. Electrochimica Acta[J], 2000, 45: 4151—4158

- [ 8 ] ZHA Quan-Xing(查全性). An Introduction to Kinetics of Electrode Processes(电极过程动力学导论) [M], Beijing: Science Press, 2002
- [ 9 ] Jakšič M. M. Advances in Hydrogen Energy[J], 1984, **2**: 845—861
- [ 10 ] Jakšič M. M. Electrochimica Acta[J], 2000, **45**: 4085—4099
- [ 11 ] Mund K, Richter G, Von S. J. Electrochem. Soc. [J], 1977, **124**: 1—6
- [ 12 ] Luciana S S, Sergio H. D., Claudia E. B. M. *et al.* Electrochem. Commun. [J], 2004, **6**: 543—548
- [ 13 ] Gennero de Chialvo M. R., Chialvo A. C. J. Electroanal. Chem. [J], 1998, **448**: 87—93
- [ 14 ] WANG Chuan-Yi(王传义), LIU Chun-Yan(刘春艳), SHEN Tao(沈涛). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(12): 2013—2019
- [ 15 ] Chen Lin-Lin, Andrzej L. J. Electrochem. Soc. [J], 1992, **139**: 3214—3219
- [ 16 ] Rodriguez-Valdez L. M., Estrada-Guel I, Ameraya-Calderon F. Int. J. Hydrogen Energy[J], 2004, **29**: 1141—1145
- [ 17 ] Huot J. Y., Trudeau M. L., Schulz R. J. Electrochem. Soc. [J], 1991, **138**: 1316—1321
- [ 18 ] YANG Jun(杨军), CHAI Liang(柴亮), DENG Jing-Fa(邓景发) *et al.* Acta Chimica Sinica(化学学报) [J], 1994, **52**: 53—58
- [ 19 ] Lu Y. M., Hwang W. S., Yang J. S. *et al.* Thin Solid Films[J], 2002, **420/421**: 54—61
- [ 20 ] ZHANG Ya-Li(张亚利), SUN Dian-Ting(孙典亭), GUO Guo-Lin(郭国霖) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2000, **21**(7): 1086—1092
- [ 21 ] Okido M., Depo J. K., Capuano G. A. J. Electrochem. Soc. [J], 1993, **140**: 127—133
- [ 22 ] Birry L., Lasia A. J. Appl. Electrochem. [J], 2004, **34**: 735—749

## Preparation and Characterization of Nanocrystalline NiMo as Cathode Catalyst via RF Magnetron Sputtering

HUANG Jin-Zhao<sup>1</sup>, XU Zheng<sup>1,3\*</sup>, LI Hai-Ling<sup>2</sup>, KANG Guo-Hu<sup>2</sup>, WANG Wen-Jing<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China;

2. Beijing Solar Energy Research Institute, Beijing 100083, China;

3. Postdoctoral Working Station of Tianjin University, Postdoctoral Working Station of Tianjin Economical and Technological Development Area, Tianjin Zhonghuan Sanjin Ltd. Tianjin 300457, China)

**Abstract** NiMo alloy thin film was prepared by RF magnetron sputtering method, and the film was used as cathode catalyst in photoelectrochemical hydrogen production from solar energy firstly. The crystallinity, composition, surface morphology and crystalline size were characterized by XRD, EDS, SEM and AFM experiments. The electrochemical behavior of the film were studied by steady-state polarization plots and electrochemical impedance spectroscopy. The results mentioned above show that under the conditions of the higher working pressure, lower substrate temperature and the longer target distance the NiMo alloy thin film obtained possesses a good electrocatalytic activity. Additionally, the electrocatalytic activity of the film was also enhanced with the decreasing of crystalline size and increasing of molybdenum content. The hydrogen overpotential of hydrogen evolution reaction is 177.7 mV at current density 100 mA/cm<sup>2</sup>. The rate-limiting step was electrochemical desorption.

**Keywords** Magnetron sputtering; NiMo alloy; Hydrogen evolution reaction; Nanocrystalline

(Ed : V, X)