电沉积 Ni-Mo-C合金电极析氢机理的研究

齐海东,卢 帅,郭 昭,张丽楠,李运刚,杨海丽

(华北理工大学冶金与能源学院,现代冶金技术教育部重点实验室,河北 唐山 063210)

摘 要:采用电沉积法在纯铜表面制备 Ni-Mo-C 合金电极材料,采用线性伏安扫描法(LSV)、循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)等方法对 Ni-Mo-C 合金在 1 mol/L NaOH 溶液中的析氢机理进行研究。结果表明:Ni-Mo-C 电极表面发生的析氢反应(HER)是分步进行的,即 H_{ads} 的吸附和脱附,两步反应均为受扩散控制的不可逆反应;C 元素可通过抑制 H_{ads} 的吸附,增强电极对 H_{ads} 的脱附能力,进而提高合金的析氢性能;高电极电位下,Mo 会与 Ni 发生协同效应,增强合金的析氢性能。

关键词:Ni-Mo-C 合金;电极;电沉积;析氢反应;吸附;脱附
中图分类号:TF76,TQ151 **文献标志码**:A **文章编号**:1004-7638(2018)06-0162-06
DOI:10.7513/j.issn.1004-7638.2018.06.026 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

听语音 聊科研 与作者互动

Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction of Ni-Mo-C Alloy Electrode by Electroplating

Qi Haidong,Lu Shuai,Guo Zhao,Zhang Linan,Li Yungang,Yang Haili

(College of Metallurgy and Energy,North China University of Science and Technology,Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology,Tangshan 063210,Hebei,China)

Abstract: Ni-Mo-C alloy electrode material was prepared on pure copper by electroplating. Linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry curve (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to investigate reaction mechanism of hydrogen evolution in 1 mol/L NaOH solution. The results show that hydrogen evolution reaction (HER) is a two-step reaction including adsorption and desorption of H_{ads} and HER is irreversible and controlled by the rate of the mass transfer. Carbon can inhibit the adsorption of H_{ads}, enhance desorption property of electrode for H_{ads} and improve the HER property. Mo has hydrogen desorption synergistic effect with Ni when potential is high, which will enhance the property of HER.

Key words: Ni-Mo-C alloy, electrode, electroplating, hydrogen evolution reaction, adsorption, desorption

0 引言

随着化石燃料的消耗和环境问题的进一步加剧,寻找新型可再生能源成为人们关注的热点问题。氢能因其燃烧效率高、燃烧产物不污染环境等优点被认为是化石燃料的良好替代品[1-2]。电解水制氢原料来源广,成本低,无污染,是目前制取氢气的主要方法之一[3]。Ni-Mo 合金因其良好的析氢催化性能,被广泛应用于电解水阴极材料,但 Mo 存在溶出效应,使得 Ni-Mo 合金电极的稳定性较差[4-5]。相关报道指出,C 元素可增加镍基电极的稳定性和析氢性能[6-8]。目前有关Ni-Mo-C合金电极的析氢机理还未见报道,笔者

收稿日期:2018-07-24
基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:51774142)。
作者简介:齐海东(1993—),男,黑龙江绥化人,硕士研究生,主要从事金属材料表面处理方面的研究。通讯作者:杨海丽(1968—),女,教授,博士,研究方向:新型材料的制备及其表面改性。E-mail:sjmsxmhl@126.com。

通过电沉积方法制备 Ni-Mo-C 合金电极，采用阴极极化曲线、循环伏安曲线和电化学阻抗谱对 Ni-Mo-C 合金电极的析氢机理进行研究。

1　试验材料与方法

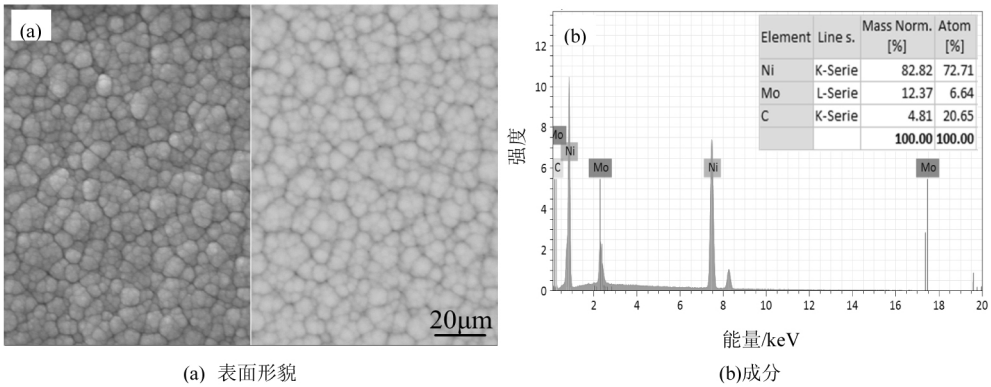
采用电沉积法制备 Ni-Mo-C 合金电极，阴极为经抛光处理后的纯铜片（20 mm×18 mm×0.3 mm），试验前用质量分数为 15%的稀盐酸进行酸洗活化，阳极选用纯镍板。镀液组成：柠檬酸铵 0.60 mol/L，$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 0.50 mol/L，$Na_3MoO_4 \cdot 2H_2O$ 0.05 mol/L，碳源 L-抗坏血酸 8.8 g/L，H_3BO_3 14 g/L，NH_4Br 10 g/L，十二烷基硫酸钠 0.1 g/L。电沉积工艺参数为：镀液 pH 3.0，电沉积时间 60 min，电流密度 9 A/dm^2，镀液温度 30 ℃。

采用德国蔡司 EVO 25 型扫描电镜及附带的能谱仪对 Ni-Mo-C 合金电极的表面形貌和元素组成进行表征；采用德国 ZAHNER 公司 IM6eX 电化学工作站，对 Ni-Mo-C 合金电极在 1 mol/L NaOH 溶液中的析氢机理进行研究，工作电极为 Ni-Mo-C 合金镀层，参比电极为 Ag/AgCl 电极，辅助电极为铂片。阴极极化曲线通过线性伏安扫描法获得，扫描速率为 1 mV/s，扫描范围为开路电位-0.6 V～-1.3 V；循环伏安扫描速率为 20、40、60、80、100 mV/s，扫描范围为-0.4 V～-1.5 V；电化学阻抗谱扰动振幅为 5 mV，测试频率范围为 100 mHz～100 kHz。

2　结果与分析

2.1　Ni-Mo-C 合金电极的表面形貌和成分

图 1 是电沉积方法制备的 Ni-Mo-C 合金电极的表面形貌和成分。图 1(a) 左侧图像是扫描电镜的二次电子像，右侧为背散射电子像。背散射电子图像无衬度差异说明镀层成分均匀。合金电极表面主要由细小的晶粒团簇而成的“花菜”状结构组成。



(a) 表面形貌　　(b)成分

图 1　Ni-Mo-C 合金电极的表面形貌和成分

Fig.1　Surface morphology and elemental composition of Ni-Mo-C alloy electrode

2.2　阴极极化曲线分析

图 2 是 Ni-Mo 和 Ni-Mo-C 合金电极在 1 mol/L NaOH 溶液中的析氢反应阴极极化曲线。由图 2 可知，Ni-Mo 合金的析氢阴极极化曲线上出现一个拐点，而 Ni-Mo-C 合金的极化曲线上出现两个拐点，说明 Ni-Mo 合金的析氢反应是一步进行的，而 Ni-Mo-C 合金的析氢反应是两步进行的。在碱性介质中析氢反应基本过程通常包括①电化学吸附步骤、②电化学脱附步骤或③复合脱附步骤，反应方程式如下[9]：

$$M+H_2O+e^- \Leftrightarrow M-H_{ads}+OH^- \quad (1)$$

$$M-H_{ads}+H_2O+e^- \Leftrightarrow M+H_2\uparrow+OH^- \quad (2)$$

$$M-H_{ads}+M-H_{ads} \Leftrightarrow 2M+H_2\uparrow \quad (3)$$

式中，M 为金属原子，H_{ads} 为吸附氢。析氢反应的进行必然包括反应(1) H_{ads} 的吸附和反应(2)、(3)中至少一种脱附反应。所以，Ni-Mo 合金电极的析氢反应 H_{ads} 的吸附和脱附同时发生，而 Ni-Mo-C 合金电极由于 C 元素的加入使 H 吸附在 Ni 表面所需的活化能增大，吸附和脱附不能同时进行，析氢反应分步进行[10]。

由图 2 可以看出，当电极电位增大到-1.2 V (vs.Ag/Ag$^+$) 时，Ni-Mo-C 析氢反应极化曲线的斜率增大，析氢反应速率增大，说明析氢反应主要的脱附方式由反应(2)电化学脱附转化为反应(3)复合脱附[11]。

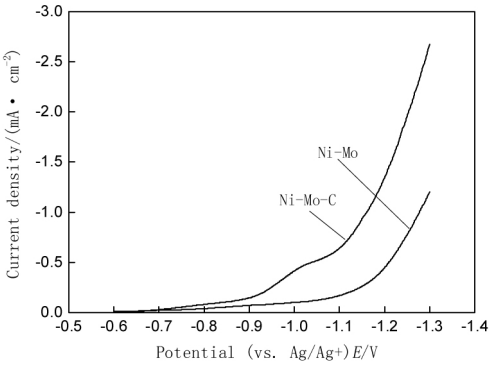


图 2 Ni-Mo 和 Ni-Mo-C 合金电极析氢反应阴极极化曲线

Fig.2 Cathodic polarization curves for HER of Ni-Mo and Ni-Mo-C alloy electrodes

表 1 是 Ni-Mo 和 Ni-Mo-C 合金电极的析氢电位和析氢过电位。由表 1 可知，Ni-Mo-C 合金电极的析氢过电位小于 Ni-Mo 的，说明 Ni-Mo-C 合金电极的析氢性能优于 Ni-Mo。在 Ni 基合金析氢反应过程中，因反应(1) H_{ads} 的生成速率较快，通常不会成为电极反应的控制步骤，而过量的 H_{ads} 不利于脱附步骤的进行，使得脱附步骤成为整个析氢反应的速率决定步骤[12]。C 的加入提高了反应(1)所需的活化能，减缓了 H_{ads} 的形成速率，从而促进了脱附步骤的进行，使合金的析氢性能得以提高。

表 1 Ni-Mo 和 Ni-Mo-C 合金的析氢反应电位和过电位

Table 1 Potentials and overpotentials for HER of Ni-Mo and Ni-Mo-C alloy

合金电极	析氢电位/V	析氢过电位/V
Ni-Mo	−1.15	0.55
Ni-Mo-C	−1.05	0.45

2.3 循环伏安曲线分析

图 3 是不同扫速下 Ni-Mo-C 合金电极析氢反应的循环伏安曲线。可见，当电位负向扫描时，出现了两个还原峰(C1，C2)，说明 Ni-Mo-C 合金的析氢反应是分步进行的。第一个还原峰(−0.95 V 附近)对应反应(1)电化学吸附过程，第二个还原峰(−1.2 V 附近)对应 H_{ads} 的脱附。当电位正向扫描时，出现了两个氧化峰，分别对应两个分步反应的逆过程。

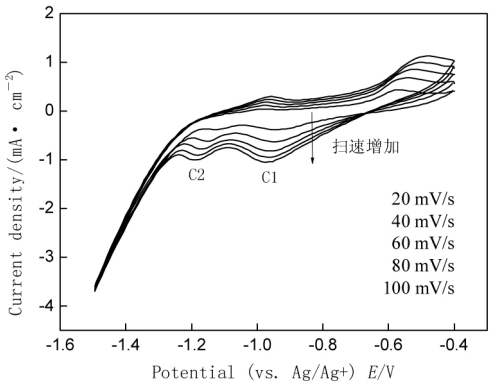


图 3 不同扫速下 Ni-Mo-C 合金析氢反应循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms for HER of Ni-Mo-C alloy at different scan rates

图 4(a)是循环伏安峰电位(E_p)与扫速的对数($\ln v$)的关系；图 4(b)是峰电流(I_p)与扫速的平方根($v^{1/2}$)的关系曲线。由图 4 可以看出，E_p-$\ln v$、I_p-$v^{1/2}$ 关系曲线均呈良好的线性关系，说明 H_{ads} 的吸附和脱附步骤均是受扩散控制的不可逆反应[13]。由图 4(b)可知，随着扫速的增加，吸附步骤的还原峰电流逐渐减小，脱附步骤的还原峰电流升高，说明 H_{ads} 的吸附和脱附两个过程间存在明显的相互抑制关系。

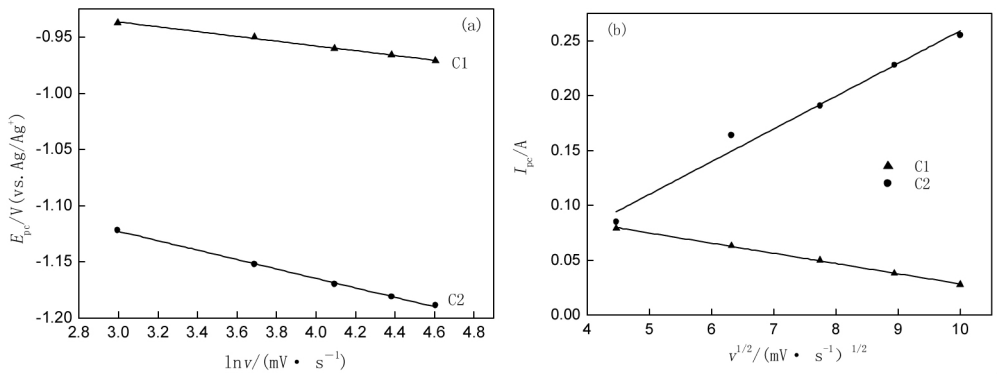


图 4 E_p-$\ln v$、I_p-$v^{1/2}$ 关系曲线

Fig.4 The relationship curves of E_p-$\ln v$、I_p-$v^{1/2}$

2.4　电化学阻抗谱分析

根据阴极极化曲线分析结果，析氢反应阻抗谱测量偏压选取为−0.9 V、−1.0 V、−1.1 V 和−1.2 V。图 5 是 Ni-Mo-C 合金电极在不同偏压下的电化学阻抗谱 Nyquist 图。由图 5 可知，当偏压为−0.9 V 和−1.0 V时，阻抗谱上仅出现一个由电化学转移电阻(R_{ct})和双电层电容(C_{dl})并联组成的容抗弧，容抗弧的直径约等于 R_{ct}的大小，对应的等效电路如图 6(a)所示，根据阴极极化曲线分析可知，此时仅发生了反应(1)电化学吸附步骤; 当偏压增大到−1.1 V 时，阻抗谱上除了高频端存在由 R_{ct}和 C_{dl}造成的容抗弧外，低频端出现了由 H_{ads}造成的容抗弧，R_{ads}和 C_{ads}为低频容抗弧对应的吸附电阻和吸附电容，容抗弧的半径约等于吸附电阻 R_{ads}的大小[14]，此时阻抗谱对应的等效电路图如图 6(b)所示。H_{ads}的产生说明析氢反应分两步进行，即反应(1) H_{ads}的吸附和反应(2)电化学脱附过程，脱附过程的进行意味着析氢反应的发生，这与阴极极化曲线的分析结果相一致; 当偏压为−1.2 V 时，电化学极化增大，电极反应速率加快，阻抗谱同样是由高频端由 R_{ct}和 C_{dl}造成的容抗弧和低频端由 R_{ads}和 C_{ads}造成的容抗弧组成，值得注意的是，此时低频端的容抗弧具有一定的感抗弧特征，即阻抗谱有向第四象限发展的趋势，为了能够良好地描述阻抗的变化情况，采用图 6(c)的电路图进行拟合，其中电感 L_0 与电阻 R_0 的并联用来表示低频端吸附电阻 R_{ads}的感抗成分，电容 C_1 和电阻 R_1 的并联用来表示 R_{ads}所含的容抗成分。表 2 为等效电路图的拟合参数，因容抗弧存在弥散现象，使得容抗弧的曲率偏离理论半圆，故用常相位元件 Q 代替 C，n 为其弥散系数。

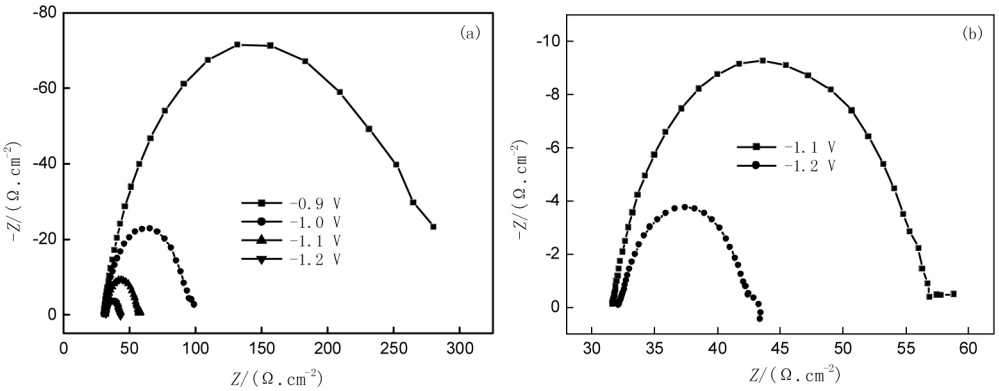
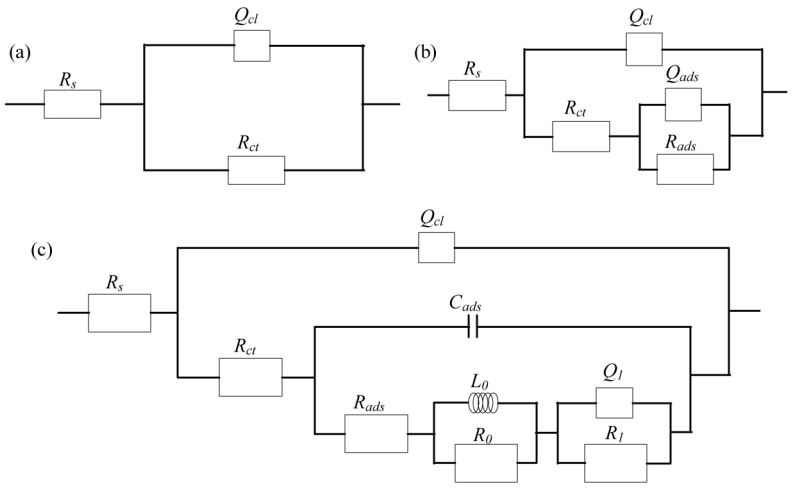


图 5　不同偏压下 Ni-Mo-C 析氢反应电化学阻抗谱

Fig.5　Electrochemical impedance spectra for HER of Ni-Mo-C alloy coatings at different potentials



(a)-0.9 V、-1.0 V; (b)-1.1 V; (c)-1.2 V

图 6　Ni-Mo-C 合金析氢反应等效电路

Fig.6　Electrical equivalent circuit used for fitting the experimental impedances

表 2 等效电路元件拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the elements in equivalent circuit

电位/V	R_s/Ω	Q_{cl}/(S·s^n)	n_{cl}	R_{ct}/Ω	Q_{ads}/(S·s^n)	n_{ads}	C_{ads}/μF
−0.9	30.52	5.43E−4	0.74	241.40			
−1.0	30.75	3.48E−4	0.78	67.47			
−1.1	31.66	2.22E−4	0.83	24.82	0.17	0.71	
−1.2	32.23	2.45E−4	0.83	10.02			4.66E−9

电位/V	R_{ads}/Ω	L_0/H	R_0/Ω	Q_1/(S·s^n)	n_1	R_1/Ω	R_p/Ω
−0.9							281.05
−1.0							102.12
−1.1	3.11						65.62
−1.2	0.01	7	10.24	4.39E−2	0.98	1.44	48.10

因感抗成分的存在，使得低频端阻抗谱向内侧发展，阻抗有所减小，最终导致析氢反应极化电阻 R_p（交流频率 $f=0$ 时体系对应的阻抗值，这里用频率最低时对应的阻抗值进行粗略代替）较无感抗成分的阻抗谱的极化电阻小。极化电阻是判断体系反应速率的依据，极化电阻越小，析氢反应速率越快[15]。

图 5 中，偏压 −1.1 V 与 −1.2 V 时均完成了 H_{ads} 的脱附，发生了析氢反应，但只有 −1.2 V 时低频端容抗弧中存在明显的感抗成分，使极化电阻减小。这是因为高的电极电位会促使 Ni 表面 H_{ads} 大量生成并“溢出”至 Mo 的表面，发生公式（3）复合脱附步骤，Ni 与 Mo 产生了协同效应，增强了合金对 H_{ads} 的脱附能力，进而使合金的析氢性能增强[16]。

3 结论

1) Ni-Mo-C 电极表面发生的析氢反应是分步进行的，即 H_{ads} 的吸附和脱附，两步反应均是受扩散控制的不可逆过程。

2) C 元素可通过抑制 H_{ads} 的吸附，增加电极对 H_{ads} 的脱附能力，进而提高合金的析氢性能。

3) 高电极电位下，Mo 会与 Ni 发生协同效应，增强合金的析氢性能。

参考文献

[1] Zhou Qi，Wang Yafei，Feng Jiwei，*et al*.Preparation of Ni-Co alloy and its electrocatalytic performance for hydrogen evolution reaction [J] .Heat Treatment of Metals，2018，43(4)：28-33.
（周琦，王亚飞，冯基伟，等.Ni-Co 合金的制备及其析氢电催化性能 [J] .金属热处理，2018，43(4)：28-33.）

[2] Krit Ngamlerdpokin，Nisit Tantavichet.Electrodeposition of nickel-copper alloys to use sa a cathode for hydrogen evolution in an alkaline [J] .International Journal of Hydrogen Energy，2014，39：2505-2515.

[3] Wang Lixin，Li Yao，Xia Meirong，*et al*.Ni nanoparticles supported on graphene layer：An excellent 3D electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J] .Journal of Power Sources，2017，347：220-228.

[4] Zhang Kaiyue，Liu Weihua，Chen Hui，*et al*.Research progress in hydrogen electrode materials for alkaline water electrolysis [J] .Chemical Industry and Engineering Progress，2015，34(10)：3680-3778.
（张开悦，刘伟华，陈晖，等.碱性电解水析氢电极的研究进展 [J] .化工进展，2015，34(10)：3680-3778.）

[5] Ma Qiang，Ba Junzhou，Jiang Yaxiong，*et al*.Recent development of Ni-base alloy as a cathode material for the production of hydrogen by alkaline water electrolysis [J] .Chemical Defence on Ships，2007(2)：6-14.
（马 强，巴俊洲，蒋亚雄，等.镍合金用作碱性电解水析氢阴极的研究综述 [J] .舰船防化，2007(2)：6-14.）

[6] Wu Yihui，He Hanwei.A novel Ni-S-W-C electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte [J] .Material Letters，2017，209：532-534.

[7] Reza Karimi Shervedani，Ali Reza Madram.Electrocatalytic activities of nanocomposite $Ni_{81}P_{16}C_3$ electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy [J] .International Journal of Hydrogen Energy，2008，33：2468-2476.

[8] Reza Karimi Shervedani，Ali Reza Madram.Kinetics of hydrogen evolution reaction on nanocrystalline electrodeposited $Ni_{62}Fe_{35}C_3$ cathode in alkaline solution by electrochemical impedance spectroscopy [J] .Electrochimica Acta，2007，53：426-433.

[9] Fariba Safizadeh，Edward Ghali，Georges Houlachi.Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions-A Review [J].International Journal of Hydrogen Energy，2015，40：256-274.

[10] Amaya-Roncancio S，Garcia Blanco A A，Linares D H，*et al*.DFT study of hydrogen adsorption on Ni/graphene [J].Applied Surface Science，2018，447：254-260.

[11] Gao Peng，Hu Chen，Zhu Yongming，*et al*.Hydrogen evolution mechanism of nickel electrode in alkaline solution [J].Journal of Materials Protection，2010，43(12)：1-3.
(高鹏，胡晨，朱永明，等.碱液中镍电极的析氢机理 [J].材料保护，2010，43(12)：1-3.)

[12] Zhu Yanbing，Sui Ran，Wang Jiepeng，*et al*.Studies on electrodeposition progress and hydrogen evolution performance of Ni-Sn alloy [J].Plating and Finishing，2015，37(4)：42-46.
(朱艳兵，隋然，王杰鹏，等.Ni-Sn 合金的电沉积过程与析氢性能研究 [J].电镀与精饰，2015，37(4)：42-46.)

[13] Osipenko A，Maershin A，Smolenski V，*et al*.Electrochemistry of oxygen-free curium compounds in fused NaCl-2CsCl eutectic [J].Journal of Nuclear Materials，2010，396：102-106.

[14] Chen Zhouhao，Ma Zhipeng，Song Jianjun，*et al*.Novel one-step synthesis of wood-ball-like Ni-carbon nanotubes composite cathodes with favorable electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J].Journal of Power Sources，2016，324：86-96.

[15] Yuan Guowei.Application of electrochemical impedance spectroscopy to the research of electrodeposition [J].Electroplating & Finishing，2007，27(1)：1-4.
(袁国伟.电化学阻抗谱在电沉积研究中的应用 [J].电镀与涂饰，2007，27(1)：1-4.)

[16] Highfield J G，Claude E，Oguro K.Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium：a new model [J].Electrochimica Acta，1999，44(16)：2805-2814.

编辑　杨冬梅

(上接第 154 页)

(罗晓阳，赵小龙，王瑾.超低碳钢 DQ 级冷轧板冷轧工艺研究 [J].金属世界，2015，30(4)：65-68.)

[4] Yan Xiaobai，Bao Yanping，Wang Min，*et al*.Effect of impurities in Ti-Fe alloy on the cleanliness of Ti-IF steels [J].Journal of Wuhan University of Science and Technology，2015，38(1)：8-11.
(闫小柏，包燕平，王敏，等.钛铁合金所含杂质对 Ti-IF 钢洁净度的影响 [J].武汉科技大学学报(自然科学版)，2015，38(1)：8-11.)

[5] Chen Shuhao，Wang Xinhua，Huang Fuxiang，*et al*.Characteristics and formation mechanism of surface upwarp defects of hot rolled plate [J].Special Steel，2011，32(5)：47-50.
(陈书浩，王新华，黄福祥，等.热轧钢板表面翘皮缺陷的特征和形成机理 [J].特殊钢，2011，32(5)：47-50.)

[6] Di Hongshuang，Wang Xiaonan，Ning Zhongliang.Foamation mechanism and research status of hot rolling strip edge defect [J].Henan Metallurgy，2008，16(3)：1-4.
(邸洪双，王晓南，宁忠良.热轧板带边部缺陷形成机理及研究现状 [J].河南冶金，2008，16(3)：1-4.)

[7] Tang Dechi，Gao Shengyong，Cui Yang，*et al*.Research on cleanliness of IF steel during casting process [J].Iron Steel Vanadium Titanium，2013，34(5)：38-42.
(唐德池，高圣勇，崔阳，等.IF 钢浇铸过程纯净度研究 [J].钢铁钒钛，2013，34(5)：38-42.)

[8] Cai Kaike.Quality control of continuous casting billet [M].Beijing：Metallurgical Industry Press，2010.
(蔡开科.连铸坯质量控制 [M].北京：冶金工业出版社，2010.)

[9] Shu Hongfu，Liu Liu，Liu Xuehua.Influence of slag denaturalization on inclusions in IF steel [J].Steelmaking，2016，32(3)：55-59.
(舒宏富，刘浏，刘学华.钢包顶渣改质对 IF 钢夹杂物的影响 [J].炼钢，2016，32(3)：55-59.)

[10] Suo Jinliang，Wang Xinhua，Li Linping，*et al*.Effect of oxidizing slag on the cleanliness of IF steel [J].Steelmaking，2016，32(6)：62-67.
(索金亮，王新华，李林平，等.氧化性炉渣对 IF 钢洁净度的影响 [J].炼钢，2016，32(6)：62-67.)

[11] Wang Yizhou.Sources and the control of inclusions in the slab cast from cast from super lowhead caster [J].Iron and Steel，2000，35(11)：26-28.
(王一洲.超低头板坯夹杂物来源分析及控制实践 [J].钢铁，2000，35(11)：26-28.)

编辑　杨冬梅