

脉冲电镀制备 Ni-Mo 合金 镀层及其析氢性能

韩 庆¹, 孙克宁¹, 董晓辉², 陈建设¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;

2. 中国铝业股份有限公司 山东分公司, 山东 淄博 255051)

摘 要: 研究了脉冲电镀法制备 Ni-Mo 合金镀层过程中电镀条件对 Ni-Mo 合金镀层组成、表面形貌以及析氢性能的影响。当 $n(\text{Ni}):n(\text{Mo}) < 1$ 时, 随着钼盐的加入, 镀层中的 Mo 含量逐渐下降, 镀层的析氢过电位升高; 利用脉冲电镀制备的 Ni-Mo 合金镀层均匀、平整、致密, 其中 $w(\text{Mo})$ 在 30% 左右的 Ni-Mo 合金镀层呈非晶态结构, 具有更高的催化活性 ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $\eta_{200} = 62\text{ mV}$) 以及较高的耐蚀性。经 100 h 电解后 (33% NaOH 溶液中), 镀层非晶态结构被破坏, 随着 Mo 的溶出, 镀层孔隙率增大并出现鼓泡现象。

关 键 词: 脉冲电镀; Ni-Mo 合金; 析氢活性; Mo 含量; 非晶态

中图分类号: TQ 153.2

文献标识码: A

文章编号: 1005-3026(2009)05-0704-04

Preparation of Ni-Mo Alloy Coating by Pulse Plating and Its HER Activity

HAN Qing¹, SUN Ke-ning¹, DONG Xiao-hui², CHEN Jian-she¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 2. Shandong Plant, Aluminum Corp. of China Ltd., Zibo 255051, China. Correspondent: CHEN Jian-she, E-mail: chenjs @ smm . neu.edu.cn)

Abstract: The effects of different electrodeposition conditions in the pulse plating process to prepare Ni-Mo coating on its composition, apparent morphology and HER (hydrogen evolution reaction) activity were investigated. If the quantitative ratio of nickel to molybdenum is lower than 1 (mol%), the Mo content in the coating decreases gradually with the molybdenum salt adding to the coating, while the corresponding HER overpotential increases. The Ni-Mo coating thus prepared presents amorphous structure ($w(\text{Mo}) = 30\%$) in combination with homogeneous, smooth and characteristics, especially it provides a higher catalytic activity ($80\text{ }^\circ\text{C}$, $\eta_{200} = 62\text{ mV}$) with high corrosion resistance. After the galvanostatic electrolysis in 33% NaOH solution for 100 hr, the amorphous structure is destroyed due to Mo dissolution, then the bubbling comes to pass with increasing porosity.

Key words: pulse plating; Ni-Mo alloy; HER activity; Mo content; amorphous state

近年来,伴随着氯碱工业及电解水制氢等行业的发展,活性析氢阴极材料的制备领域取得了一定的进展。研究表明^[1-11],在众多的析氢材料中, Ni-Mo 合金电极对析氢反应的催化活性高于目前工业上广泛使用的低碳钢和镀 Ni 阴极;然而,由于 Ni-Mo 系镀液体系内发生的是诱导共沉

积,在此过程中阴极表面会大量析氢,导致 Ni-Mo 合金镀层具有较大的内应力,附着力不好,镀层易脱落,严重影响了电极使用寿命。因此,本文利用脉冲电镀法制备 Ni-Mo 合金电极,以改善其稳定性,并系统地研究了 Ni-Mo 合金的组成、表面形貌及其析氢性能。

收稿日期: 2008-10-13

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2007CB210305); 国家自然科学基金资助项目 (50404008); 辽宁省博士启动基金资助项目 (20082035)。

作者简介: 韩 庆 (1975 -),男,黑龙江齐齐哈尔人,东北大学副教授。

1 实验部分

1.1 Ni-Mo 合金的电沉积

实验中采用的电镀液成分及工艺参数如表 1 所示。

表 1 脉冲电镀法制备 Ni-Mo 合金阴极工艺参数
Table 1 Technological parameters in preparing Ni-Mo alloy cathode by pulse plating

镀液成分及工艺参数	值
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	30
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	25~55
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	70
阴极电流密度/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	20~40
占空比/%	25~45
频率/Hz	500
温度/ $^{\circ}\text{C}$	35
pH	10

所用药品均为分析纯,溶液用蒸馏水配置。电沉积使用双脉冲电源,并利用 CL-4B 型磁力加热搅拌器进行搅拌。沉积时间为 20 min。

1.2 镀层分析及性能测试

采用表面积为 4.5 cm^2 的 Cu 片作为基体,结合 XRD,SEM 和 EDS 等检测手段确定镀层微观结构、化学组成及其对电极析氢性能的影响规律。

测试装置为三电极体系,研究电极为所制备的试样,有效面积为 1 cm^2 ,辅助电极为石墨棒;参比电极为自制的 $\text{Hg}/\text{HgO}/\text{OH}^-$ 电极。电解液为质量分数为 33% 的 NaOH 溶液(室温),恒电流极化的阴极电流密度为 $200\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。采用断电流法消除电化学测试过程中的溶液欧姆降。

将最佳镀液成分及工艺条件下制备的 Ni-Mo 合金电极置于质量分数为 33% 的 NaOH 溶液中进行长时间电解(100 h, $-200\text{ mA}/\text{cm}^2$),并对其表观形貌及成分组成进行进一步分析。

测试所用的设备为配有 JJW-3KVA 精密净化交流稳压电源的德国 IM6e 电化学工作站。数据处理均采用该公司的 Thales 软件。

2 结果与讨论

2.1 镀层组织结构与成分

2.1.1 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度对镀层中 $w(\text{Mo})$ 以及析氢过电位的影响

图 1 所示为 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度对镀层中 $w(\text{Mo})$ 以及析氢过电位的影响。随着镀液中 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度的增大,镀层中 $w(\text{Mo})$ 先减小后增大;当 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度为 45 g/L 时电极的析氢过电位最低。

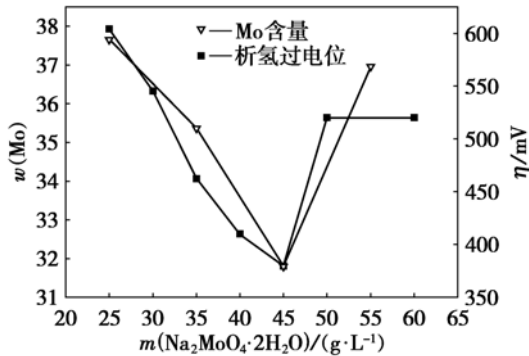


图 1 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度对镀层中 $w(\text{Mo})$ 以及析氢过电位的影响

Fig. 1 Effect of $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ concentration on Mo content and hydrogen evolution overpotential

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度为 55 g/L 时,镀层中的 $w(\text{Mo})$ 上升,这可能是由于镀液中元素的络合方式发生改变造成的。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为不同 Mo 含量 Ni-Mo 合金镀层的 X 射线衍射图谱。 $w(\text{Mo})$ 不超过 35% 时,XRD 图上没有明显的 Ni,Mo 衍射峰,可以认定 Ni 完全以 Ni-Mo 非晶态合金的形式存在于镀层中。 $w(\text{Mo})$ 为 37.58% 时,衍射图谱中出现了宽化的衍射峰,应为微晶结构。合金镀层的结构不同,其催化效果也不同。非晶态合金较之同成分的晶态材料具有更高的催化活性,同时它还具有高的机械强度和优越的耐蚀性^[12]。

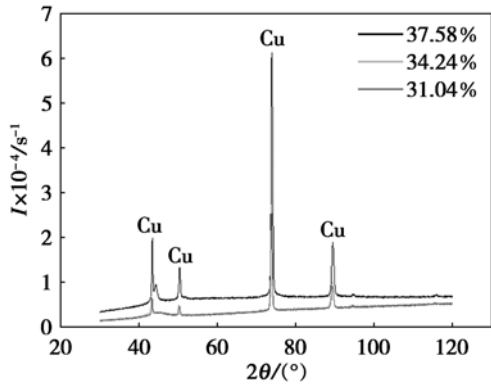


图 2 不同 Mo 含量镀层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of coating with different content of Mo

2.1.3 表观形貌分析

比较图 3 和图 4,可以看出脉冲电镀得到的镀层具有较为平整的表面。在直流电镀时,由于金属离子趋近阴极不断被沉积,因而不可避免地造成析氢和浓差极化。而对于脉冲电镀,当电流导通时,接近阴极的金属离子充分沉积;当电流关断时,阴极周围的放电离子又恢复到初始浓度。这样,当使用短脉冲时,将使金属离子处在直流电镀实现不了的高过电位下沉积,使得镀层晶粒细小,孔隙率低,从而获得光亮均匀致密、结合力较好的

镀层。

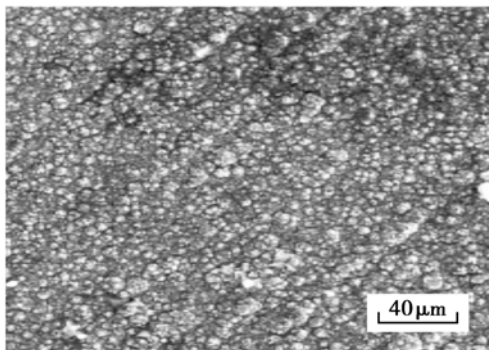


图3 直流镀 Ni-Mo 合金电极表面 SEM 形貌
Fig.3 SEM image of morphology of Ni-Mo coating prepared by DC plating

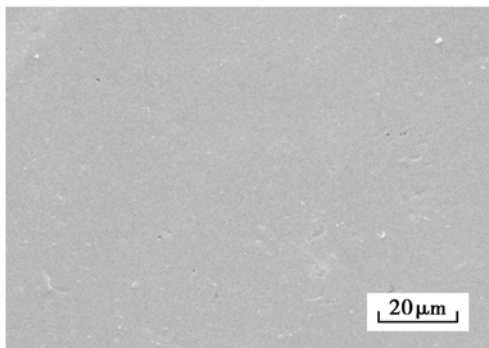


图4 脉冲镀 Ni-Mo 合金电极表面 SEM 形貌图
Fig.4 SEM image of morphology of Ni-Mo coating prepared by pulse plating

2.2 电化学测试分析

测试电极均为最佳条件下制备的 $w(\text{Mo})$ 为 31 % 的 Ni-Mo 合金电极。

如图 5 所示, Ni-Mo 合金电极析氢过程的交流阻抗谱中出现两个时间常数。其中, 高频区第一个容抗弧为电极表面孔隙造成, 其阻值的大小仅与电极表面的孔隙率有关; 第二个容抗弧为电化学反应过程造成, 反应了电极表面双电层处的电子转移电阻。低频区出现了斜率为 1 的斜线, 产生了韦伯阻抗的特征, 这说明析氢过程中产生了弥

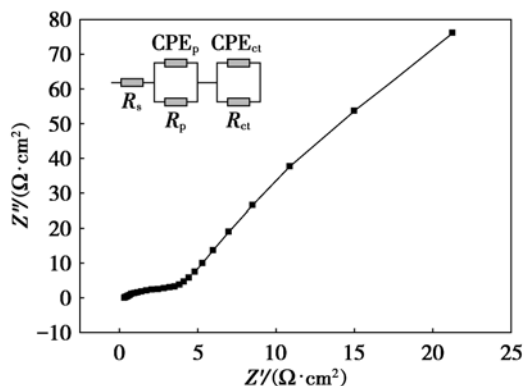


图5 33 % NaOH 溶液中(室温), Ni-Mo 合金析氢反应的 Nyquist 图(脉冲镀)
Fig.5 Nyquist diagram of Ni-Mo alloy electrode prepared by pulse plating, 33 % NaOH, at room temperature

散效应, 因此可推测 Ni-Mo 合金电极表面的析氢过程属于半无限扩散过程, 其阻值大小应该取决于电极表面附近到溶液本体的镀液浓度差。

2.3 电极稳定性研究

测试电极均为最佳条件下制备的 $w(\text{Mo})$ 为 31 % 的 Ni-Mo 合金电极。

经过长时间电解后, 由图 6 可以看出在 2θ 为 55° 处出现 Ni 峰, 这可能是电解过程中镀层表面结构存在由非晶态向晶态转化的趋势, 这无疑将在一定程度上降低镀层的析氢性能^[13-14]。此外, 电解前 $w(\text{Mo})$ 为 31.04 % 的镀样经电解后下降为 25.78 %, Mo 部分溶出, 增大了镀层的孔隙率, 从几何因素考虑可以在一定程度上降低析氢过电位, 但同时也促进了氢通过孔隙侵入镀层内部形成气泡^[15], 严重破坏了镀层和基体间的结合力, 影响镀层稳定性, 二者对镀层性能的影响孰大孰小有待于进一步研究。

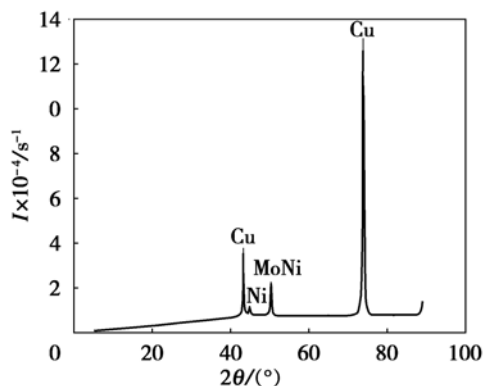


图6 -200 mA/cm^2 , 33 % NaOH 溶液中电解 100 h 后 Ni-Mo 合金镀层的 XRD 图谱
Fig.6 XRD pattern of Ni-Mo alloy coating prepared by pulse plating after 100 h of hydrogen evolution in 33 % NaOH at the current density of 200 mA/cm^2

3 结 论

1) 采用脉冲电镀法可制备具有高析氢活性的 Ni-Mo 合金电极, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 最佳质量浓度为 45 g/L。

2) 镀层中 Mo 含量对析氢反应过电位的影响很大, 在质量分数为 33 % 的 NaOH 溶液中, $w(\text{Mo})$ 为 30 % 左右的 Ni-Mo 合金镀层表现出良好的析氢催化活性 (80°C , $\eta_{200} = 62 \text{ mV}$), 此时镀层结构表现为非晶态。

3) 长时间电解后镀层发生 Mo 的溶出过程, 镀层结构由非晶态向晶态转化。

参考文献:

- [1] Winsche W E, Hoffman K C, Salzano F J. Hydrogen: its future role in the nations energy [J]. Science, 1973, 180:

1325 - 1332 .

- [2] Raney M . Finely divided nickel : US , 1628190 [P] . 1927 - 02 - 10 .
- [3] Suredini H B , Cerne J L , Cmkovic F C , et al . Recent developments in electrode materials for water electrolysis [J] . International Journal of Hydrogen Energy , 2000 ,25 (3) : 415 - 423 .
- [4] Cmkovic F C , Machado S A S , Avaca L A . Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis [J] . International Journal of Hydrogen Energy , 2004 ,29 (2) :249 - 254 .
- [5] Paseka I . Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni-P and Ni-S electrodes and the internal stress in a layer of these electrodes [J] . Electrochemical Acta , 2001 ,47 :921 - 931 .
- [6] Chassaing E , Roumegas M P , Trichet M F . Electrodeposition of Ni-Mo alloys with pulse reverse potentials [J] . Journal of Applied Electrochemistry , 1995 ,25 (3) :667 - 670 .
- [7] 胡伟康 . 碱性电解水制氢的阴极材料 [J] . 高技术通讯 , 1995 (8) :55 - 60 .
(Hu Wei-kang . Cathode material applied in water electrolysis in alkaline solution [J] . High-tech Communications , 1995 (8) :55 - 60 .)
- [8] Orinakova R , Turonova A , Kladekova D , et al . Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys [J] . Journal of Applied Electrochemistry , 2006 ,36 (4) :957 - 972 .
- [9] Huot J Y . Low hydrogen overpotential nano-crystalline Ni-Mo cathodes [J] . J Electrochem Soc , 1991 ,138 (5) :1316 - 1321 .

(上接第 703 页)

参考文献 :

- [1] Gergely V , Curran D C , Clyne T W . The foamcarp process : foaming of aluminium MMCs by the chalk-aluminium reaction in precursors [J] . Composites Science and Technology , 2003 ,63 (16) :2301 - 2310 .
- [2] 左孝青,周芸,赵国宾,等. CaCO_3 发泡剂制备泡沫铝工艺研究 [J]. 稀有金属, 2004,28 (1) :195 - 198 .
(Zuo Xiao-qing , Zhou Yun , Zhao Guo-bin , et al . Preparation of aluminum foam by CaCO_3 foaming agent [J] . Chinese Journal of Rare Metals , 2004 ,28 (1) :195 - 198 .)
- [3] 王涛,杨茂文,李艳琼,等. 利用正硅酸乙酯制备二氧化硅膜 [J]. 武汉工程大学学报, 2007,29 (2) :51 - 53 .
(Wang Tao , Yang Mao-wen , Li Yan-qiong , et al . Synthesis of silica film using tetraethylorthosilicate [J] . Journal of Wuhan Institute of Technology , 2007 ,29 (2) :51 - 53 .)
- [4] Wang F , Liu J H , Luo Z K , et al . Effects of dimethyldiethoxysilane addition on the sol-gel process of tetraethylorthosilicate [J] . Journal of Non-Crystalline Solids , 2007 ,353 (1) :321 - 326 .
- [5] Jiang H D , Chang H K , Suh Y J . Synthesis of SiO_2 nanoparticles from sprayed droplets of tetraethylorthosilicate

- [10] 韩庆,魏绪均. 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 .
(Han Qing , Wei Xu-jun . Electrodeposited Nickel Sulfur cathode for hydrogen evolution [J] . Journal of Northeastern University : Natural Science , 2000 ,21 (5) :539 - 542 .)
- [11] 张淑平,王强,陈康宁,等. 电镀 Ni-Mo 合金阴极制备研究 [J]. 氯碱工业, 1996 ,6 :20 - 22 .
(Zhang Shu-ping , Wang Qiang , Chen Kang-ning , et al . The preparation and study of Ni-Mo alloy cathode prepared by electroplating [J] . Chlor-alkali Industry , 1996 ,6 :20 - 22 .)
- [12] 曾跃,姚素薇,郭鹤桐,等. 非晶态 Ni-Mo 合金的电沉积 [J]. 电镀与精饰, 1994 ,16 (3) :9 - 12 .
(Zeng Yue , Yao Su-wei , Guo He-tong , et al . Electrodeposition of amorphous Ni-Mo alloy [J] . Plating and Finishing , 1994 ,16 (3) :9 - 12 .)
- [13] 向国朴. 脉冲电镀的理论与应用 [M]. 天津 :天津科学技术出版社, 1989 :12 - 17 .
(Xiang Guo-pu . Theory and application of pulse plating [M] . Tianjin : Tianjin Science and Technology Publishing House , 1989 :12 - 17 .)
- [14] Burchardt T . The effect of deposition temperature on the catalytic activity of Ni-P alloys toward the hydrogen reaction [J] . International Journal of Hydrogen Energy , 2002 ,27 (2) :323 - 328 .
- [15] Krstajić N V , Jovic V D , Gačić-Krstajić L . Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution [J] . International Journal of Hydrogen Energy , 2008 ,33 (14) : 3676 - 3687 .

by the flame spray pyrolysis [J] . Current Applied Physics , 2006 ,6 (1) :110 - 113 .

- [6] Jones S M . Amine catalyzed condensation of tetraethylorthosilicate [J] . Journal of Non-Crystalline Solids , 2001 , 291 (3) :206 - 210 .
- [7] Liu J , Yang Q H , Zhao X S , et al . Pore size control of mesoporous silicas from mixtures of sodium silicate and TEOS [J] . Microporous and Mesoporous Materials , 2007 ,106 (1/2/3) :62 - 67 .
- [8] Holzer S , Sheikholeslami A , Karner M , et al . Comparison of deposition models for a TEOS LPCVD process [J] . Microelectronics Reliability , 2007 ,47 (4/5) :623 - 625 .
- [9] Xu M , Xu S , Ee Y C , et al . Visible photoluminescence from the annealed TEOS SiO_2 [J] . Materials Science and Engineering : B , 2006 ,128 (1/2/3) :89 - 92 .
- [10] 霍玉秋,翟玉春,董华南. 3 种共溶剂对正硅酸乙酯水解的影响 [J]. 东北大学学报 :自然科学版, 2004 ,25 (2) :133 - 135 .
(Huo Yu-qiu , Zhai Yu-chun , Tong Hua-nan . Influence of three cosolvents on hydrolysis of tetraethyl-orthosilicate [J] . Journal of Northeastern University : Natural Science , 2004 ,25 (2) :133 - 135 .)