

电沉积镍-储氢合金复合电极的析氢电催化性能*

宋全生¹, 唐致远¹, 郭鹤桐¹, CHAN S L I²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 新南威尔士大学材料科学与工程学院, 悉尼 NSW 2052)

摘要: 采用电沉积方法制备了镍-稀土储氢合金(Ni-AB₅)复合电极, 利用稳态极化曲线及电化学交流阻抗技术研究了该电极在 28% KOH 溶液中的析氢电催化性能, 并用扫描电镜观测了电极的表面形貌. 结果表明, 与电沉积纯 Ni 电极相比, Ni-AB₅ 复合电极具有较低的析氢过电位和电化学反应阻抗以及较大的交变电流密度和比表面积, 在纯 Ni 及 Ni-AB₅ 电极上析氢反应的标准活化自由焓分别为 74.2 kJ/mol 和 39.8 kJ/mol, 即 Ni-AB₅ 复合电极表现出较高的析氢电催化活性. 复合电极在碱性溶液中的析氢反应符合 Volmer-Heyrovsky 历程, 电化学脱附为反应速度的控制步骤.

关键词: 电沉积; 复合电极; 稀土储氢合金; 析氢反应; 电催化

中图分类号: O646; TQ153

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2005)06-0508-05

Electrocatalysis for Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Hydrogen Storage Alloy Composite Electrodes Prepared by Electrodeposition

SONG Quan-sheng¹, TANG Zhi-yuan¹, GUO He-tong¹, CHAN S L I²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney NSW 2052, Australia)

Abstract: Nickel-rare earth hydrogen storage alloy (Ni-AB₅) composite electrodes were prepared by the electrodeposition technique, and their electrocatalytic characteristics for hydrogen evolution reaction (HER) in 28% KOH solution were investigated by steady-state polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The morphology of the electrodes was examined by using scanning electron microscopy (SEM). The experimental results show that in comparison with those of the electrodes electrodeposited with pure Ni, the Ni-AB₅ composite electrodes exhibit a lower overpotential and reaction resistance, a higher exchange current density and specific surface area for HER. The standard free activation enthalpy of HER on the pure-Ni and Ni-AB₅ electrodes is 74.2 kJ/mol and 39.8 kJ/mol respectively. Thus the Ni-AB₅ composite electrodes possess a superior electrocatalytic activity for HER as related to the pure-Ni electrodes. The main pathway for HER on the Ni-AB₅ composite electrodes in alkaline solutions is Volmer-Heyrovsky with the electrochemical desorption as the rate-determining step.

Keywords: electrodeposition; composite electrode; rare earth hydrogen storage alloy; hydrogen evolution reaction; electrocatalysis

电催化析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)是电能向化学能转化的一个有效途径, 对这一课题的研究, 不仅对电解水制氢, 而且对氯碱工业、腐

蚀和阳极保护、光电化学的开发利用、化学电源及燃料电池等都具有重要意义. 用于电催化析氢的电极材料主要有纯金属电极、合金电极、复合材料电极等^[1~3],

* 收稿日期: 2004-01-12; 修回日期: 2004-09-28.

基金项目: 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(2004-176).

作者简介: 宋全生(1970—), 男, 副教授, weisu@public.tpt.tj.cn.

其中复合材料电极是在基质金属中掺入第二相固体微粒而形成的一类有别于合金电极的材料. 复合材料电极一般采用烧结、挤压、浸渍及复合电沉积等方法制备, 与制备复合电极的其他方法相比, 复合电沉积技术具有设备要求低、操作简便、材料性能易于控制及可节约贵重材料等突出优点, 因而受到很大重视^[4,5]. 利用电沉积方法制备的复合电极的性能主要取决于其基质金属和分散微粒的特性. 镍是已知的具有较好析氢电催化性能的一种金属^[2]; 同时研究也发现, 稀土储氢合金对于析氢反应具有较高的电催化活性^[6]. 但由于氢气的吸、脱附过程容易导致储氢合金的体积发生交替变化而产生碎裂, 因此, 这些稀土合金无法单独作为电催化材料使用^[7]. 笔者采用复合电沉积技术制备了稀土储氢合金(AB_5 型)微粒弥散于镍基质中的镍-储氢合金($Ni-AB_5$)复合电极, 利用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)、稳态极化曲线及电化学交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)等方法研究了该电极在碱性溶液中的析氢电催化性能, 并与电沉积纯 Ni 电极进行了对比.

1 实验部分

1.1 电极制备

镀镍溶液组成及工艺条件为: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 290 g/L; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 50 g/L; H_3BO_3 , 40 g/L; 电流密度 0.1 kA/m²; 温度 313 K. 所用试剂均为分析纯, 镀液由二次蒸馏水配制. 阴极基体材料为 1.0 cm² 的紫铜片, 阳极为纯镍板, 阳极和阴极垂直放置于镀槽中. 在未加复合微粒的镀液中制备纯 Ni 电极, 在加有 20 g/L 稀土储氢合金(AB_5 型)微粒的镀液中制备 $Ni-AB_5$ 复合电极. 所使用的稀土合金粉末为多元混合稀土储氢合金[$Mm(NiMnCoAl)_5$, Mm 代表 La、Ce、Pr 和 Nd 等

混合稀土], 由包头稀土研究院提供. 在加入镀液前先将储氢合金在 WL-1 型微粒球磨机中球磨 40 ~ 50 h, 电沉积过程中利用机械搅拌使储氢合金微粒(平均粒径为 2 μm)充分悬浮于镀液中.

1.2 电极性能测试

稳态阴极极化曲线及电化学交流阻抗(EIS)测试在 Solartron 1286 & 1250 电化学测试系统上进行. 采用三电极体系, 所制备的纯 Ni 和 $Ni-AB_5$ 电极作为研究电极(面积为 1.0 cm²), 对电极为大面积 Pt 电极, $Hg/HgO(KOH)$ 电极作为参比电极, 电解液为 28% (质量分数) KOH 溶液. 极化曲线的实验温度为 300 ~ 350 K. EIS 测试在不同的阴极极化电位下进行, 采用的交流信号幅值为 5 mV, 扫描频率范围为 1 kHz ~ 0.1 Hz, 温度为 303 K. 用扫描电子显微镜(Hitachi X-650 SEM)观察电极的表面形貌.

2 结果与讨论

表 1 列出了由极化曲线得到的电沉积纯 Ni 电极和 $Ni-AB_5$ 复合电极在不同温度下的析氢过电位值. 工业生产中的电解过程一般在较大的电流密度(大于 2 kA/m²)下进行, 因此, 表 1 中给出了两类电极在 3 个电流密度(1 kA/m²、2 kA/m² 和 3 kA/m²)下的析氢过电位 η_1 、 η_2 及 η_3 . 表中的 φ_{rev} 表示析氢反应的平衡电极电位(相对于 Hg/HgO 电极), 其数值根据 Balej^[8] 提出的计算方法求得. 可以看出, 与纯 Ni 电极相比, $Ni-AB_5$ 复合电极在碱性溶液中对于析氢反应具有较低的过电位值. 在温度为 333 K, 电流密度为 3 kA/m² 时, 复合电极的析氢过电位比纯 Ni 电极低 270 mV; 而当温度升高到 350 K 时, 在同一电流密度下两种电极材料析氢过电位的差值达到 370 mV, 表明 $Ni-AB_5$ 复合电极具有较高的析氢电催化活性.

表 1 纯 Ni 电极及 $Ni-AB_5$ 复合电极上析氢反应的过电位及平衡电极电位

Tab. 1 Values of the overpotential and equilibrium electrode potential for HER on the pure-Ni and $Ni-AB_5$ electrodes

电极	T/K	φ_{rev}/V	$\Delta\varphi_1/mV$	$\Delta\varphi_2/mV$	$\Delta\varphi_3/mV$
纯 Ni	300	-0.929	495	541	578
	318	-0.923	456	527	578
	333	-0.918	456	546	619
	350	-0.910	564	621	654
$Ni-AB_5$	300	-0.929	278	320	351
	333	-0.918	250	304	344
	350	-0.910	223	264	288

实验中求得的两类电极析氢反应的其他动力学参数列于表 2. 从表 2 中可得出, 在不同温度下, 复合电极上析氢的交变电流密度 J_0 值约是纯 Ni 电极的 16 ~ 60 倍, 这进一步表明了复合电极的高催化活性. 温度对 Tafel 斜率 b 、对称系数 β 以及交变电流密度 J_0 均有较大影响, 随着温度的升高, 两类电极材料的 b 和 J_0 值增大, β 值减小. J_0 值的增大意味着材料电催化活性的提高, 但从表 1 可看到, 在电解水工业生产所需要的高电流密度(大于 2 kA/m²)条件下, 纯 Ni 电极的析氢过电位值却随着温度的升高而增大. 这是由于纯 Ni 电极的 Tafel 斜率 b 值随着温度的升高而较大幅度地

增大所造成的, b 值较大意味着过电位值随电流密度的增大而大幅度地增加^[9], 由此造成纯 Ni 电极在高温和高电流密度下具有较高的析氢过电位值. 对于 Ni-AB₅ 复合电极, 当温度升高时, 其 Tafel 斜率 b 值也在增加, 但幅度较小, 而其交变电流密度 J_0 的增加幅度较大, 因而复合电极无论是在高电流密度还是低电流密度条件下, 其析氢过电位值均随温度的升高而明显减小. 这就表明与纯 Ni 电极相比, 利用温度的升高更易使复合电极上的析氢反应得到活化. 因此, Ni-AB₅ 复合电极在工业电解水过程中所要求的高温高电流密度条件下同样是一种性能优良的活性阴极材料.

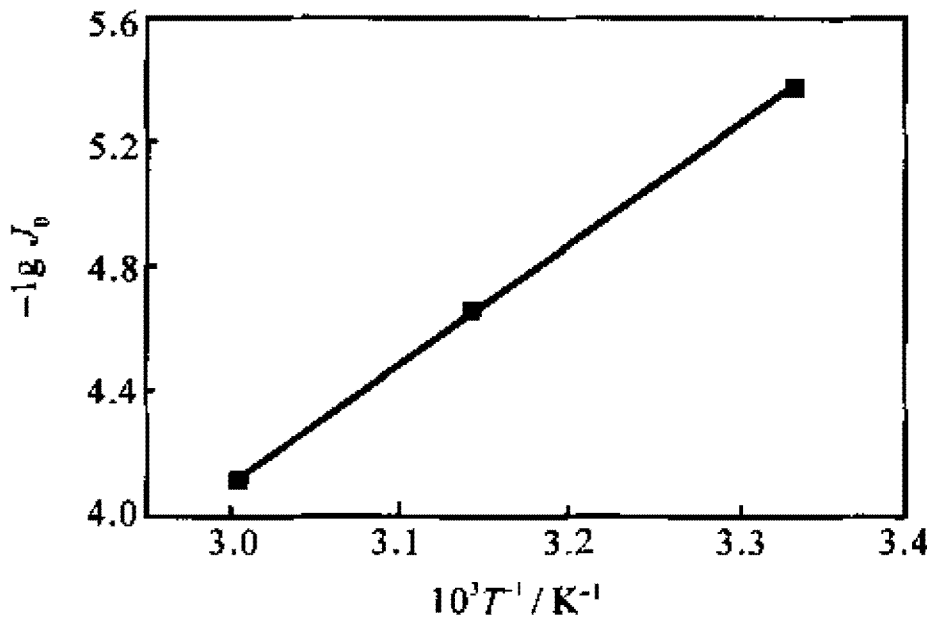
表 2 纯 Ni 电极及 Ni-AB₅ 复合电极上析氢反应的动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters for HER on the pure-Ni and Ni-AB₅ electrodes

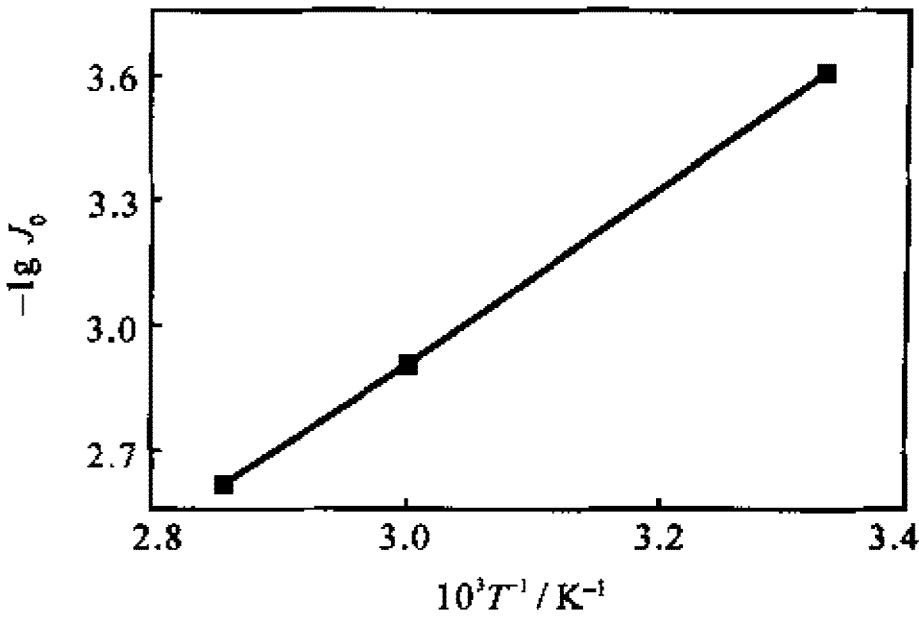
电极	T/K	b/mV	β	$J_0/(kA \cdot m^{-2})$	Tafel 区间/(A · m ⁻²)
纯 Ni	300	112	0.530	4.09×10^{-5}	0.012 ~ 0.55
	318	120	0.527	2.18×10^{-4}	0.006 ~ 0.14
	333	144	0.459	7.80×10^{-4}	0.009 ~ 0.70
	350	188	0.370	9.81×10^{-4}	0.025 ~ 0.37
Ni-AB ₅	300	104	0.570	2.51×10^{-3}	0.032 ~ 1.00
	333	130	0.508	1.25×10^{-2}	0.170 ~ 1.00
	350	137	0.506	2.44×10^{-2}	0.350 ~ 4.50

标准活化自由焓 ΔG 反映的是影响电极电催化性能的能量因素, 由 ΔG 的数值也可以判断电极催化活性的大小. 图 1 为两类电极析氢反应的 $\lg J_0$ 对 T^{-1} 关系曲线(Arrhenius 直线), 根据 Arrhenius 直线的斜率可以求得纯 Ni 电极及 Ni-AB₅ 复合电极上析氢反应的 ΔG 值分别为 74.2 kJ/mol 和 39.8 kJ/mol, 即复合电极的 ΔG 值仅为纯 Ni 电极的 1/2 左右. 研究中利用交流阻抗(EIS) 技术对两类电极的析氢电化学反应阻抗进行了测试, 图 2 表示纯 Ni 电极及 Ni-AB₅ 复合电极在温度为 303 K、阴极极化电位为 -1.10 V 下的交流阻抗谱图. 一般来说, EIS 图中的阻抗半圆反映的是与双电层电容并联的电荷转移电阻^[10], 从阻抗半圆的直径可以看出, 在同一阴极极化电位下复合电极上析氢的电荷转移电阻比纯 Ni 电极要小得多, 因此, 析氢反应更容易在复合电极上进行.

图 3 表示纯 Ni 电极及 Ni-AB₅ 复合电极的表面形貌. 由图 3 可见, 纯 Ni 电极表面比较平整, 孔洞较少, Ni 的结晶晶粒呈菱形状. 而复合电极表面则比较粗糙, 且有较多孔洞, 电极表面呈团状结构, 在这些团状结构上面可看到包覆在镀层中的储氢合金微粒. 复合电极的这种表面结构一方面使得储氢合金微粒可充分



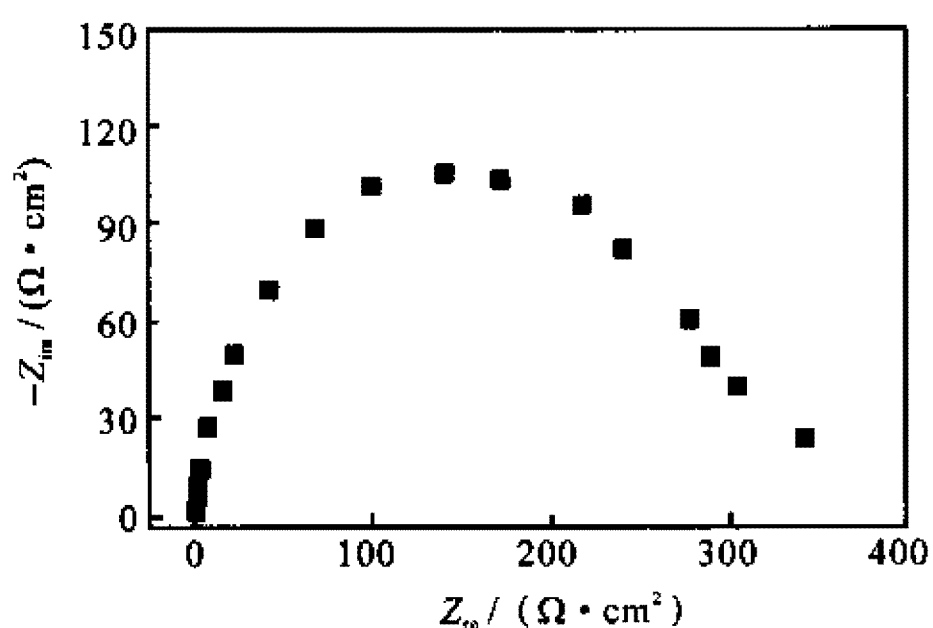
(a) 纯 Ni 电极



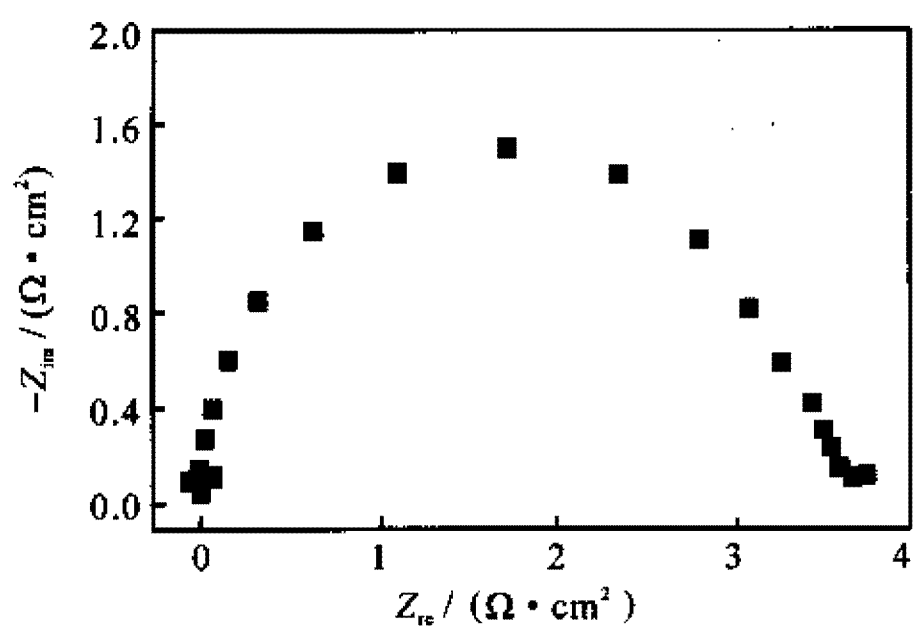
(b) Ni-AB₅ 复合电极

图 1 电极的 $\lg J_0$ 与 T^{-1} 关系

Fig. 1 Relation between $\lg J_0$ and T^{-1}



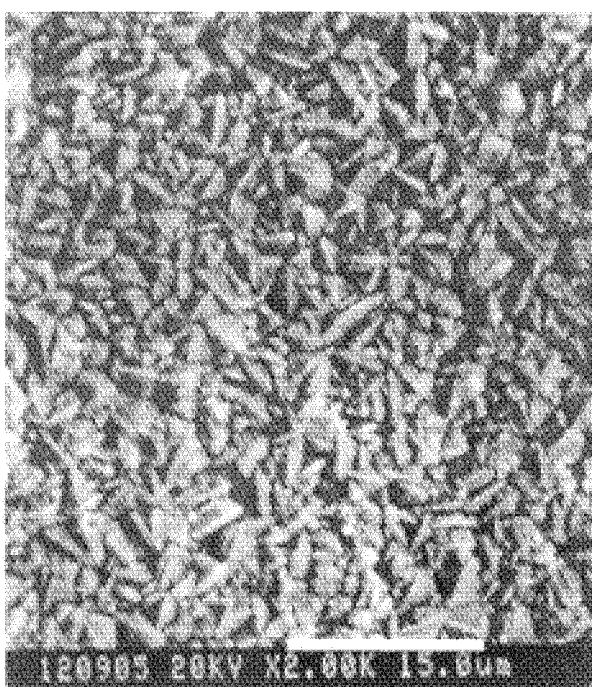
(a) 纯 Ni 电极



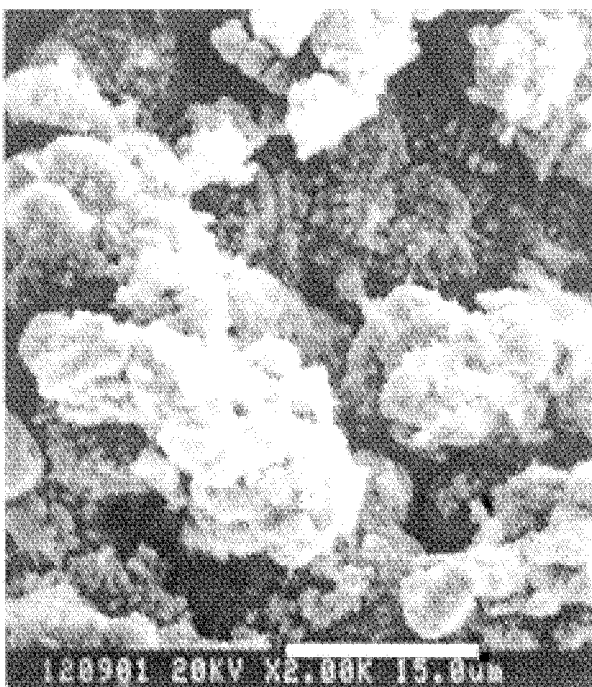
(b) Ni-AB₅ 复合电极

图 2 电化学交流阻抗谱图

Fig. 2 Electrochemical impedance spectra



(a) 纯 Ni 电极



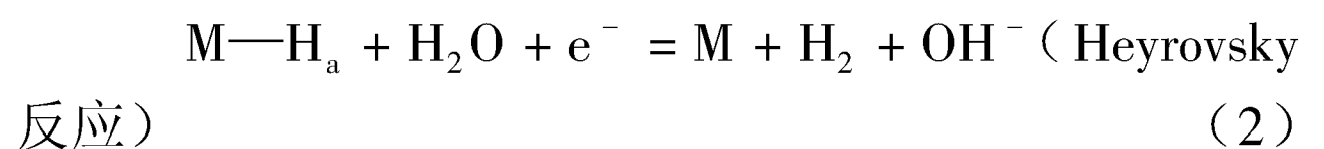
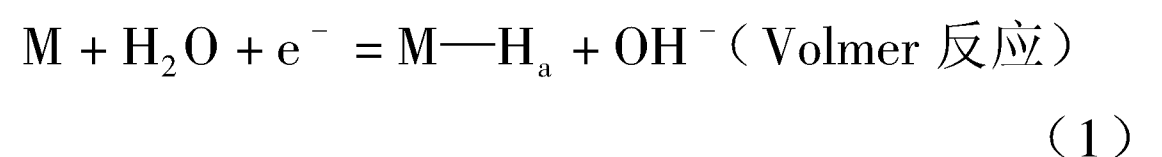
(b) Ni-AB₅ 复合电极

图 3 电极表面形貌图

Fig. 3 SEM micrographs

暴露在电极表面上,为其提供更多的析氢反应活性位置;另一方面也使复合电极具有比纯 Ni 电极较高的真实比表面积. 由于储氢合金微粒具有导电性,在复合电沉积过程中,当储氢合金微粒与阴极接触后,在它的表面也可以沉积金属 Ni,因此 Ni 基质就将合金微粒牢固地附着在基体表面上,起到了防止合金微粒脱落的作用,从而保证复合电极在电解过程中具有较好的稳定性.

影响电极电催化性能的主要因素有两类:一类是能量因素,通过催化剂与反应粒子间的相互作用,影响反应控制步骤的活化自由焓,这是由催化剂材料本身的化学性质所决定的;另一类是几何因素,包括催化剂的比表面积和表面状况,这是由催化剂的制备方法决定的. 实验中利用小幅度三角波电位扫描暂态方法分别测量了 Ni-AB₅ 复合电极及纯 Ni 电极的比表面积,结果表明复合电极的比表面积大约是纯 Ni 电极的 10 倍. 因此,复合电极电催化活性的提高除了比表面积增大这个几何因素之外,主要还有能量因素的贡献,体现在标准活化自由焓和电化学反应阻抗的大幅度降低. 根据 Brewer-Engel 价键理论^[11],析氢反应发生时, H₂O 分子的放电需要有成对的 d 轨道电子,这样才有利于电子传递给 H₂O 分子,随后导致 O—H 键的断裂;同时电极表面必须能够提供半空的 d 轨道,这样才有利于 H 的吸附. 对于 Ni-AB₅ 复合电极,其中的 Ni 提供了成对的 d 轨道电子,而储氢合金中的稀土元素 La 和元素 Co 则可以提供半空的 d 轨道. 由此可见,正是由于稀土储氢合金微粒与基质金属 Ni 之间的这种协同作用,显著降低了 Ni-AB₅ 复合电极上析氢反应的 ΔG 值,才使得复合电极的电催化活性得到进一步提高. 在碱性溶液中,当 Ni-AB₅ 复合电极进行阴极极化时, H₂O 分子放电析出的氢原子首先吸附在电极表面,然后再扩散到储氢合金内部形成氢化物,而那些来不及扩散的氢原子就会复合成氢分子从电极表面脱附. 由于在复合电极表面已经形成了大量氢化物,两个吸附氢原子直接复合成氢分子的可能性是较小的,因此氢在复合电极表面析出的反应历程很有可能是 Volmer-Heyrovsky 历程^[12,13],即



假定电化学脱附反应为整个析氢反应的速度控制步骤,则析氢反应的动力学方程式可以表示为

$$J = 2FV_H = 2FK_H \theta_H \exp(\beta F \eta / RT) \quad (3)$$

式中: J 为电流密度; F 为法拉第常数; β 为对称系数; η 为过电位; R 为气体常数; T 为温度; V_H 和 K_H 分别表示电化学反应步骤的反应速度和速度常数; θ_H 表示氢原子在电极表面的覆盖度. 由于 Ni-AB₅ 在阴极极化时表面形成了大量的氢化物, 因此氢原子的表面覆盖度很大, 即 $\theta_H \rightarrow 1^{[13]}$, 则式(3)可简化为

$$\eta = a + 2.303RT \lg J/(\beta F) \tag{4}$$

其中 a 是常数. 一般情况下, $\beta = 0.5$, 则 Tafel 斜率理论计算值为

$$b_t = 2.303RT/0.5F \tag{5}$$

由实验测量和理论计算得到的在不同温度下复合电极上析氢的 Tafel 斜率值列于表 3 中. 可以看出, 实验测量 b_e 和理论计算 b_t 值基本相近, 表明 Ni-AB₅ 复合电极上的析氢反应符合电化学反应机理.

表 3 Ni-AB₅ 复合电极上析氢反应的 Tafel 斜率

Tab.3 Tafel slope values for HER on the Ni-AB₅ composite electrodes

T/K	b_e/mV	b_t/mV
300	104	119
333	130	132
350	137	139

3 结 论

(1) 采用复合电沉积技术, 可制备出稀土储氢合金(AB₅ 型)微粒均匀分散于镍基质中的 Ni-AB₅ 复合电极.

(2) 在碱性溶液中, 与电沉积纯 Ni 电极相比, Ni-AB₅ 复合电极具有较低的析氢过电位和电化学反应阻抗以及较大的交换电流密度, 即复合电极表现出较高的析氢电催化活性.

(3) 由于 Tafel 斜率的影响作用, 使得纯 Ni 电极在高电流密度下其析氢过电位值随着温度的升高而增大. 而 Ni-AB₅ 复合电极在工业电解水过程中所要求的高温、高电流密度条件下同样保持了良好的析氢电催化活性.

(4) 复合电极电催化活性的提高除了比表面积增大这个几何因素外, 主要还有能量因素的贡献, 体现在标准活化自由焓和电化学反应阻抗的大幅度降低. 复合电极在碱性溶液中的析氢反应符合电化学反应机理.

参考文献:

[1] Fiori G, Mari C M. Comparison and evaluation of electrocatalytic materials in electrochemical hydrogen production [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1987, 12(3): 159—164.

[2] Jaksic M M. Hypo-hyper-d-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45 (25-26): 4 085—4 099.

[3] Suffredini H B, Cerne J L, Crnkovic F C, et al. Recent developments in electrode materials for water electrolysis [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2000, 25(5):415—423.

[4] Pushpavanam S, Pushpavanam M, Natarajan S R, et al. High surface area nickel cathodes from electrocomposites [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1993, 18(4):277—281.

[5] Tavares A C, Trasatti S. Ni + RuO₂ co-deposited electrodes for hydrogen evolution [J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(25-26):4 195—4 202.

[6] Tamura H, Iwakura C, Kitamura T. Hydrogen evolution at LaNi₅-type alloy electrodes [J]. *J Less Common Metals*, 1983, 89(2):567—574.

[7] Hall D E, Sarver J M, Gothard D O. Hydrogen evolution cathodes with AB₅-catalysed coatings [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1988, 13(9):547—561.

[8] Balej J. Determination of the oxygen and hydrogen overvoltage in concentrated alkali hydroxide solutions [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1985, 10(6):365—374.

[9] Conway B E, Bai L, Sattar M A. Role of the transfer coefficient in electrocatalysis: Applications to the H₂ and O₂ evolution reactions and the characterization of participating adsorbed intermediates [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1987, 12(9):607—621.

[10] Lasia A. Study of electrode activities towards the hydrogen evolution reaction by A C impedance spectroscopy [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1993, 18(7):557—560.

[11] Jaksic M M. Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel theory for bonding in metals and intermetallic phases [J]. *Electrochim Acta*, 1984, 29(11): 1 539—1 550.

[12] Elam M, Conway B E. State of overpotential-deposited H species at electroplated platinum surfaces in comparison with bright platinum [J]. *J Appl Electrochem*, 1987, 17(5):1 002—1 020.

[13] Machado S A S, Avaca L A. The hydrogen evolution reaction on nickel surfaces stabilized by H-absorption[J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39(10):1 385—1 391.