

## Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极材料在碱性介质中的电催化析氢性能

武刚\* 李宁 周德瑞

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: 复合电沉积 电催化 析氢 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub>  
分类号: O614.81

电催化析氢反应是电能向化学能转化的一个有效途径, 是电化学科学中一个非常值得深入研究的课题。阴极析氢超电势的降低, 是提高析氢活性, 降低电解能耗的关键。为了提高电极的电催化活性, 一是可通过提高电极表面的真实表面积, 来降低电解过程中电极表面的真实电流密度, 达到降低析氢超电势的目的; 另一发展方向是提高电极材料本身的电化学活性, 即寻找高催化活性的新型析氢材料<sup>[1]</sup>。

由于过渡金属具有特殊的 *d* 电子结构, 是目前公认的电化学活性最好的电极材料, 而在过渡金属中, Ni 及 Ni 合金将是研究的主要方向, 其中多元合金复合材料将成为该技术发展的主流<sup>[2]</sup>。通过复合电沉积技术可以将一种或数种不溶性固体微粒掺杂到金属材料中形成复合镀层, 这样通过几种材料的正协同效应得到有效的电催化活性表面<sup>[3]</sup>。Ni-WC、Ni-PTFE、Ni-RuO<sub>2</sub>、Ni-MoS<sub>x</sub>、Ni-FeS 等镍基复合电极以其高比表面, 以及固体颗粒所表现出的催化活性而成为有效的氢气析出反应(HER)催化电极。同时由于稀土元素具有独特的 4*f* 层电子结构, 使稀土金属及其合金具有较高的催化活性。Tanaka 等报道了 LaNi<sub>5</sub> 合金的表现交换电流密度 ( $\log j_0$ ) 达到  $-3.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 非常接近贵金属 Pd ( $-3.9 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 和 Pt ( $-3.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 的值。但由于氢气的吸、脱附过程容易导致储氢材料体积的交替变化产生碎裂, 而无法单独使用<sup>[4]</sup>。因此可以通过复合电沉积的技术将这些高催化活性的固体颗粒复合到金属或合金基体

中去, 形成具有高比表面积和高催化活性的复合电极材料。本文在 Ni-Co 合金电解液中添加 LaNi<sub>5</sub> 微粒, 采用复合电沉积技术, 制备出了 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极, 研究了这种电极材料的表面微观形貌和结构, 并通过 Tafel 极化曲线和电化学交流阻抗 (EIS) 研究了其在碱性介质中的电催化析氢性能。

### 1 实验部分

#### 1.1 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极的制备

利用沉降法进行复合电沉积。磁力搅拌的方式使 LaNi<sub>5</sub> 微粒 (平均粒径为 2 μm) 均匀悬浮于镀液中。制备过程中以铬铜基体为阴极, 工作面积 ( $S_{表}$ ) 40mm × 80mm, 纯镍和纯钴作为阳极。电解液组成为: Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 300g · L<sup>-1</sup>, Co(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 50g · L<sup>-1</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20g · L<sup>-1</sup>, 十二烷基硫酸钠 0.005g · L<sup>-1</sup>, LaNi<sub>5</sub> 为 0 ~ 10g · L<sup>-1</sup>, 电流密度为 5A · dm<sup>-2</sup>, 恒电流电沉积 120min。

#### 1.2 电极表面形貌和结构

采用 HITACHI EDAX 650 型电子扫描显微镜 (SEM) 观察电极表面形貌, 用联机的 EDS 能量色散谱仪测量复合电极中 LaNi<sub>5</sub> 微粒和 Ni, Co 的含量; D/max-YA 型 X 射线衍射仪 (XRD) 研究电极材料的相结构。

#### 1.3 电催化性能测试

析氢电催化性能的电化学测试均采用三电极体系。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 片, 利用 EG&G PAR Model 273 电化学测试系统和

收稿日期: 2003-01-02。收修改稿日期: 2003-04-10。

山东省科技发展计划基金资助项目 (No. 2002014)。

\* 通讯联系人。E-mail: wugang1976@hotmail.com

第一作者: 武刚, 男, 27岁, 博士生; 研究方向: 电化学。

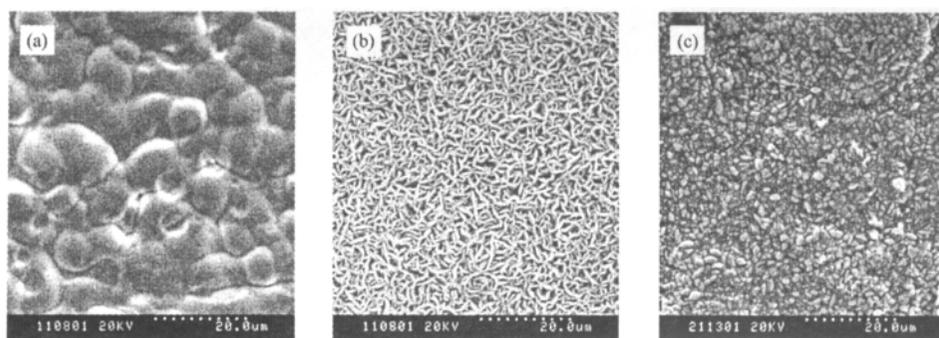


图 1 电极材料的扫描电子显微照片

Fig. 1 Scanning electron micrographs of the electrode materials

(a) Ni; (b) Ni-30Co; (c) Ni-30Co-LaNi<sub>5</sub>

IBM 兼容的计算机进行电化学测试。测试所用电解液为分析纯 NaOH 和二次蒸馏水配置的  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液, 测试前先通 30min 纯度为 99.99% 的  $\text{N}_2$  来去除溶液中的溶解氧。测试温度分别为  $20^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 。Tafel 曲线测试时先将电极分别在电解液中稳定 30min, 测其稳定电位, 然后采用动电位扫描, 扫描速率为  $2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电化学交流阻抗谱 (EIS) 测试的频率范围为  $10\text{kHz} \sim 0.01\text{Hz}$ , 交流振幅为  $5\text{mV}$ 。测试温度均为  $20^\circ\text{C}$ , 阴极极化超电势为  $0.05 \sim 0.45\text{V}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电极表面微观结构

图 1 为纯 Ni、Ni-30Co 和 Ni-30Co-LaNi<sub>5</sub> 电极的 SEM 照片。从图中可看出, 纯镍镀层的晶粒相对比较粗大, 呈颗粒堆积状; Ni-30Co 合金的表面呈细小的三角型纤维状织构。Ni-30Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极表面由于 LaNi<sub>5</sub> 微粒在复合电沉积过程中, 在电极表面的吸附, 引起阴极极化增加, 而导致 Ni-Co 合金晶粒细化。同时 LaNi<sub>5</sub> 微粒被 Ni-Co 合金所包覆, 弥散分布于 Ni-Co 合金基体中, 呈不规则状排列, 微粒之间形成的空隙增加了镀层表面的粗糙度。图 2 为纯 Ni、Ni-30Co 和 Ni-30Co-LaNi<sub>5</sub> 电极的 XRD 图谱。分析结果表明纯镍镀层为单相镍的面心立方 (fcc) 结构; Ni-30Co 合金层具有镍的 fcc 和钴的 fcc 两相结构。Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 为镍的 fcc、钴的 fcc 和 LaNi<sub>5</sub> 的三相混合结构。这说明 LaNi<sub>5</sub> 在 Ni-Co 合金中的夹杂没有改变合金的相结构, 仅作为独立相嵌入分布在合金基体中。

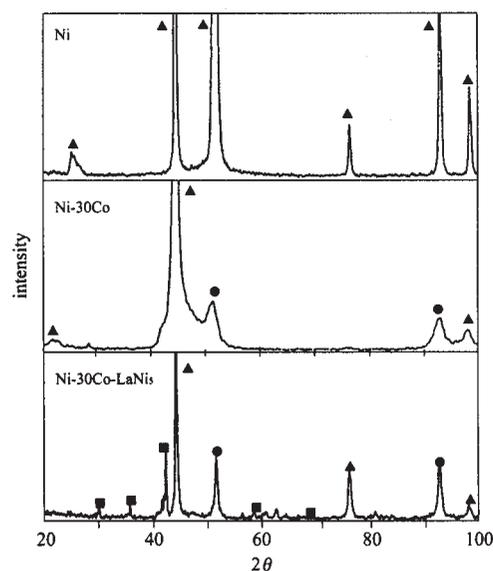


图 2 电极材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the electrode materials

▲: fcc Ni; ●: fcc Co; ■: LaNi<sub>5</sub>

### 2.2 电极的 HER 催化性能

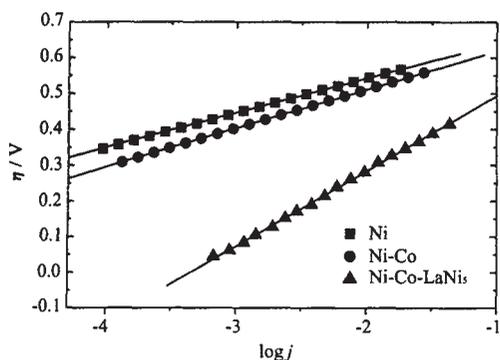
#### 2.2.1 Tafel 极化曲线

图 3 为在消除了溶液电阻压降后, 三种不同电极在  $20^\circ\text{C}$  下,  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 的溶液中氢气析出反应的 Tafel 极化曲线。根据 Butler-Volmer 方程经过线性拟合求得三种电极的析氢动力学参数值: Tafel 斜率  $b_c$ , 表观交换电流密度  $j_0$  (见表 1)。结果表明, Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极具有较高的催化活性,  $20^\circ\text{C}$  下它的表观交换电流密度分别是 Ni 和 Ni-Co 电极的 290 倍和 58 倍。Ni 和 Ni-Co 电极的  $b_c$  基本接近  $118\text{mV}$ , 这表明氢气在这两种电极上的析出反应机理相同, 属于吸附步骤控制<sup>[5]</sup>。但由于 LaNi<sub>5</sub> 属于储氢材料, 对 H 的吸附作用很强, 随着氢气析出

表 1 催化电极的氢气析出反应的 Tafel 动力学参数

Table 1 Tafel Kinetic Parameters for the HER on the Studied Electrode Materials in 1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH at 20°C

electrode	T/°C	b <sub>c</sub> /(mV)	10 <sup>5</sup> j <sub>0</sub> /(A · cm <sup>-2</sup> )	roughness factor	ΔG <sup>‡</sup> /(kJ · mol <sup>-1</sup> )
Ni	20	112	0.02	6	57.03
	40	109	0.08		
	60	124	0.34		
Ni-30Co	20	107	0.10	15	46.29
	40	114	0.39		
	60	129	0.95		
Ni-30Co-LaNi <sub>5</sub>	20	226	5.81	236	31.98
	40	231	13.33		
	60	244	28.81		

图 3 三种不同电极材料在 1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液, 20°C 下氢气析出反应的 Tafel 曲线Fig. 3 Tafel plots obtained for HER on the three studied electrode materials in 1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH at 20°C

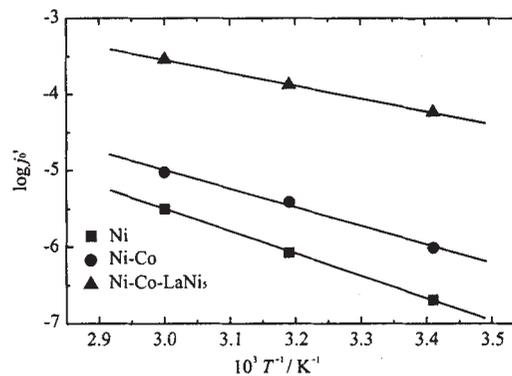
速率增加, 氢气在电极表面的脱附存在一定的滞后, 并且使电极表面的活性面积在一定程度上有所减小。H 的脱附成为 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 电极上析氢反应的控制步骤(RDS)。因此斜率  $b_c$  反而呈现出较大的值。

通过所测定的电极双电层微分电容值  $C_{dl}$ , 与单位平滑 Hg 电极表面的微分电容值 (约  $2.0 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 进行比较, 来估算电极表面的粗糙度, 用粗糙度因子  $r = S_{\text{真}}/S_{\text{表}}$  来表示<sup>[6]</sup>。从而求得三种电极析氢反应的真实交换电流密度  $j_0'$ 。根据 Arrhenius 定律, 电极析氢反应的真实交换电流密度与表观活化自由能及温度之间符合如下关系<sup>[7]</sup>:

$$\log j_0' = \log(FKc) - \frac{\Delta G^{\ddagger}}{2.3RT} \quad (1)$$

式中  $F$  为法拉第常数,  $K$  为常数,  $c$  为反应物浓度,  $R$  为气体常数。以  $\log j_0'$  和  $1/T$  作图可得到电极材料的电催化析氢反应 (HER) 表观活化能  $\Delta G^{\ddagger}$ , 如图 4 所示。通过计算得到 Ni 电极的表观活化能为  $57.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , Ni-30Co 电极的为  $46.29 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而 Ni-30Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极的仅为  $31.98 \text{ kJ} \cdot$

$\text{mol}^{-1}$ , 比 Ni 和 Ni-Co 电极的都低。这说明在排除几何因素的影响下, Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合材料作为电催化析氢电极, 较 Ni、Ni-Co 电极具有更高的析氢催化活性, 是由于氢气析出反应 (HER) 表观活化能的降低。

图 4 电极材料真实交换电流密度对数与  $1/T$  的关系Fig. 4 Logarithm of exchange current density for different electrode materials as a function of the  $1/T$ , based on the real electrode surface

### 2.2.2 电化学交流阻抗 (EIS) 测试

利用交流阻抗技术研究了在 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极上氢气析出反应的界面特性和电极反应的动力学参数。并和 Ni 电极和 Ni-Co 合金电极的动力学参数进行对比。三种电极的测试结果如图 5 所示 (Bode 图)。|Z| 为电化学反应阻抗模值,  $\theta$  为相位差。从  $\log |Z| \sim \log f$  的图中看出, 在低频区, 相同的超电势下, Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极对应的 |Z| 值最小。其中, 在 0.45V 的超电势下, Ni 电极对应的 |Z| 值为  $36.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , Ni-Co 电极对应的是  $25.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极对应的值最低为  $8.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这说明在相同的超电势下, Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极表面的氢气析出反应的电化学阻抗最小。

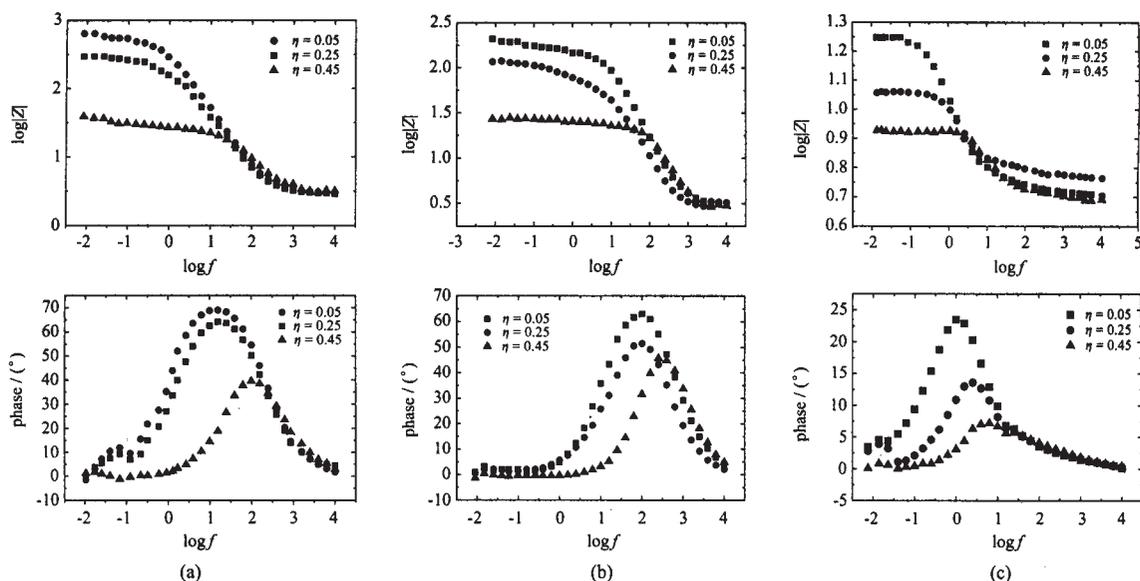


图 5 电极材料在 20℃ 下和不同超电势下的交流阻抗 Bode 谱图

Fig. 5 Impedance spectra (Bode plots) of electrodes for HER at various overpotentials

(a) Ni; (b) Ni-30Co; (c) Ni-30Co-LaNi<sub>5</sub>

在相位  $\theta \sim \log f$  的图中, 在中频区出现一个最大值, 同时在中高频区和低频区相角趋于零值, 这是溶液电阻  $R_{el}$  在中高频区和电荷传递电阻  $R_{ct}$  在低频区作用的结果。  $R_{ct}$  的定义如式 (2) 所示。

$$R_{ct} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \operatorname{Re}\{Z_f\} \quad (2)$$

其中,  $\operatorname{Re}\{Z_f\}$  为复平面阻抗的实部,  $\omega$  是交流信号的角频率 ( $\omega = 2\pi f$ )。随着超电势的增加, 相角的最大值逐渐向高频区移动。Bode 图中的相位, 在主峰之后的低频区还存在一个小峰, 这说明在交流阻抗测试中有两个时间常数。除了高频区的双层电容  $C_{dl}$  和电荷传递电阻  $R_{ct}$  构成的时间常数外, 还存在由电极表面吸附氢  $H_{ads}$  所导致的扩散电阻, 通常称之为假性电阻的  $R_p$ , 和假性电容  $C_p$  构成的时间常数  $\tau_p$  ( $\tau_p = R_p C_p$ )。它是电位发生变化时, 研究电极的延迟速率时间常数。

根据在 0.05 ~ 0.45V 的超电势区间所得到的实验数据, 利用等效电路 (EEC) 的方法进行分析, 电路中含有溶液电阻  $R_{el}$ , 电极表面的双层电容  $C_{dl}$ , 电荷传递电阻  $R_{ct}$ , 以及假性电阻  $R_p$  和假性电容  $C_p$ 。等效电路如图 6 所示。在这个模型下, 利用非线性最小二乘法拟合 (NLLS) 原理, 采用 EQUIVCRT 软件进行拟合, 拟合参数值如表 2 所示。其中法拉第阻抗  $Z_f$  如下所示:

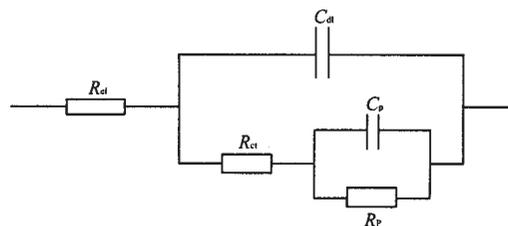


图 6 电极氢气析出反应的等效电路图

Fig. 6 Electrical equivalent circuit used for simulating the impedance spectra for the HER on electrodes

$$Z_f = R_{ct} + \frac{R_p}{1 + j\omega C_p R_p} \quad (3)$$

根据式 (4)<sup>[8]</sup>, 通过拟合得到  $R_{ct}$  的值, 并考虑电极表面的粗糙度因子  $r$ , 可计算电极反应的真实交换电流密度  $j_0'$ 。利用  $R_{ct}$  倒数的对数  $\log R_{ct}^{-1}$  和超电势  $\eta$  作图。  $\log R_{ct}^{-1}$  和  $\eta$  呈线性关系, 图 7 所示。根据直线的反向延长与纵轴的交点为氢气析出反应的  $\eta = 0$  点, 这点所对应的电流密度就是氢析出反应的真实交换电流密度  $j_0'$ 。计算结果如表 2 所示。Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极材料的真实交换电流密度  $j_0'$  分别为 Ni 电极和 Ni-Co 电极的 40 倍和 4 倍。

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial j}\right)_{\eta=0} = \frac{RT}{ZF} \frac{1}{j_0} = R_{ct} \quad (4)$$

### 2.2.3 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 电极的电催化协同效应

对于析氢电催化活性材料,  $H_2O$ -M 键和 H-M 键

表 2 不同电极 HER 反应等效电路的拟合参数值

Table 2 Fitted Parameter Values of the Equivalent for HER on Different Electrode Surfaces

electrode	$\eta/V$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_p/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$10^5 j_0'/(A \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	0.05	1077.0	171	632.0	1589	0.5
	0.25	544.3	163	226.3	2802	
	0.45	24.0	126	12.0	8368	
Ni-Co	0.05	125.3	380	49.0	3830	5.6
	0.25	41.0	329	27.7	5466	
	0.45	20.1	305	2.3	8158	
Ni-Co-LaNi <sub>5</sub>	0.05	13.3	4757	11.6	3609	20.9
	0.25	5.7	4997	2.0	5317	
	0.45	3.3	4728	1.2	7182	

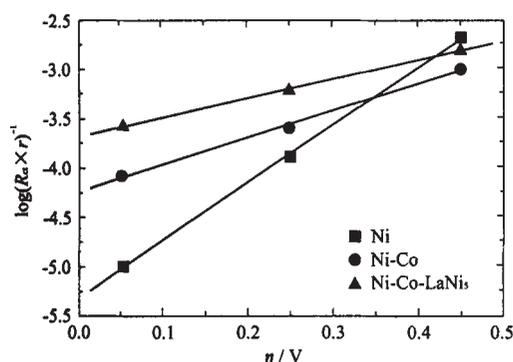


图 7 对于电极真实表面上 HER 电荷传递电阻倒数的对数和超电势的关系

Fig. 7 Logarithm of charge transfer admittance for HER on electrode, as a function of the overpotential, based on the real electrode surface

(M 表示电极表面)之间的相对强度是非常重要的。 $\text{H}_2\text{O}-\text{M}$  键应该具有足够的强度,才有利于  $\text{H}_2\text{O}$  分子的中 H-O 键的断裂。同时 H-M 键应该具有适中的强度,才有利于  $\text{H}_2$  的析出。由于  $\text{H}_2\text{O}$  分子的吸附和 H-O 键的断裂需要较高的能量,因此在电催化析氢反应中吸附步骤一般为控制步骤(RDS)。根据 Engel-Brewer 价键理论<sup>[9]</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$  分子的放电需要有成对的 d 轨道电子,例如 Ni 的 d 轨道电子,这样才有利于电子传递给  $\text{H}_2\text{O}$  分子,随后导致 O-H 键的断裂。接下来电极表面必须能够提供半空的 d 轨道例如 La 的 d 轨道,这样才有利于 H 的吸附。因此 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 电极表面具有 Ni 的 d<sup>8</sup> 和 La 的 d<sup>1</sup> 以及 Co 的 d<sup>7</sup> 轨道组合。其中 Ni 提供了成对的 d 电子有助于  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附和 H-O 键的断裂,而 La 和 Co 提供了半空的 d 轨道则有助于 H 的吸附。所以 LaNi<sub>5</sub> 固体颗粒和 Ni-Co 合金的正协同作用使得 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 具有了较高的电催化析氢活性。

### 3 结 论

采用稳态极化 Tafel 曲线和电化学交流阻抗谱测试,评价了复合电沉积方法制备的 Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极材料以及 Ni 和 Ni-Co 合金作为析氢反应电极的电催化活性。通过对析氢动力学参数 ( $j_0$ ,  $R_{ct}$ ,  $b_c$ ,  $\eta$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) 的分析表明, Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 电极较 Ni 和 Ni-Co 合金电极具有较高的电催化活性,真实交换电流密度分别是 Ni 和 Ni-Co 合金电极的 40 倍和 4 倍,同时三种电极的表现活化能分别为  $31.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $57.03\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $46.29\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> 复合电极材料之所以具有较高的析氢电催化活性,一方面是由于在 Ni-Co 合金基体中掺杂引入 LaNi<sub>5</sub> 固体颗粒,增加了电极表面的真实表面积;另一方面是稀土金属间化合物 LaNi<sub>5</sub> 和 Ni-Co 合金的正协同作用降低了反应表现活化能。

### 参 考 文 献

- [1] Suffredini H. B., Cerne J. L., Crnkovic F. C. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2000**, **25**, 415.
- [2] Adriana N. C., Sergio A. S. M., Luis A. A. *Electrochemistry Communications*, **1999**, **1**, 600.
- [3] Natalia C., Tebello N. *Electrochimica Acta*, **1997**, **42**, 3519.
- [4] Bocutti R., Saeki M. J., Florentino A. O. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2000**, **25**, 1051.
- [5] Kratajic N. V., Popovic M., Grgur B. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, **512**, 16.
- [6] Metikos H. M., Jukic A. *Electrochimica Acta*, **2000**, **45**, 4159.
- [7] Krstajic N. V., Burojevic S., Vracar L. M. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2000**, **25**, 635.
- [8] Krolikowshi A., Wiecko A. *Electrochimica Acta*, **2002**, **47**, 2065.
- [9] Jaksic M. M. *J. Molecular. Catalysis*, **1986**, **38**, 161.

## Electrocatalytic Behavior of the Codeposited Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> Coatings for Hydrogen Evolution in Alkaline Medium

WU Gang\* LI Ning ZHOU De-Rui

(*Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001*)

Composite coatings of Ni-Co-LaNi<sub>5</sub>, prepared by electrolytic codeposition of Ni-Co alloys and LaNi<sub>5</sub> particles from a sulfamate electrolyte were investigated in view of its possible application as electrocatalytic materials for the hydrogen evolution reaction (HER). The surface morphology and microstructure of Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> coatings were observed by means of SEM and XRD. Electrocatalytic efficiency was evaluated on the basis of electrochemical steady-state Tafel polarization and electrochemical impedance spectroscopy technology in 1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH solution. The results were compared with Ni-Co and Ni electrodes. The real electrochemical area was estimated by apparent double-layer capacitances to account for the large difference in roughness factor of the three surfaces. The values obtained for the apparent energy of activation were 32.48 kJ · mol<sup>-1</sup>, 46.29 kJ · mol<sup>-1</sup> and 57.03 kJ · mol<sup>-1</sup> for the HER on the Ni-Co-LaNi<sub>5</sub>, Ni-Co and Ni electrodes, respectively. The composite coatings Ni-Co-LaNi<sub>5</sub> is catalytically more active than Ni and Ni-Co electrodes due to the increase in its real surface areas and the decrease in the apparent energy of activation caused by electrocatalytic synergistic effect of the Ni-Co alloy and the rare-earth compound on the electrode surface.

**Keywords:** electrolyte composite layers electrocatalysis hydrogen evolution Ni-Co-LaNi<sub>5</sub>