

# 纳米晶镍-铝合金电沉积层的结构与性能

黄 令\* 许书楷 周绍民 董浚修

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘 要** 通过控电流沉积制备出纳米晶镍-铝合金沉积层, 沉积层的 XRD、XPS 结果表明, 纳米晶镍-铝合金沉积层存在较大的晶格畸变, 其微晶尺寸为 1.7 nm, 纳米合金各元素的结合能发生了不同程度的位移. 在 30% 的 KOH 溶液中纳米晶镍铝合金电极对析氢反应表现出较高的电催化活性. 电化学交流阻抗谱表明, 析氢过程按 Volmer-Heyrovsky 机理进行.

**关键词** 纳米晶镍-铝合金, 电沉积, 结构, 析氢性能

近年来一种新型的纳米合金材料(晶粒尺寸小于 100 nm), 由于具有特殊的结构和电化学性能已引起人们的极大兴趣<sup>[1]</sup>. 在纳米合金制备方法中电沉积法具有能够一步制备纳米块状薄膜材料, 不需二次加工处理以及操作简便等优点, 已成功地用于制备纳米合金材料<sup>[2]</sup>. 基于 Ni-Mo 合金具有良好的析氢电催化活性和耐蚀性, 本文探索通过电沉积方法获得纳米晶镍-铝合金析氢薄膜材料, 并通过对其结构的表征, 探讨其析氢电催化性能和形成机理.

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

在紫铜片基底上进行电沉积, 非工作面用聚乙烯清漆绝缘, 电沉积前其工作面依次经 4<sup>#</sup> 至 6<sup>#</sup> 金相砂纸磨光, 丙酮, 稀酸处理后用二次蒸馏水冲洗. 电解质溶液组成和沉积条件为: 硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) 50 g/L; 钼酸钠(Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 10 g/L; 焦磷酸钾(K<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·3H<sub>2</sub>O) 250 g/L; 磷酸氢二铵 30 g/L; 0.1% 的苯亚磺酸钠溶液 1.6 mL/L; pH 为 8.5(采用氨水调节), 电流密度为 6 A/dm<sup>2</sup>, 温度为 25 °C, 沉积 60 min 后可制得纳米晶的镍铝合金薄膜材料.

### 1.2 纳米晶镍-铝合金薄膜结构与性能测定

采用 XRD、XPS 测定薄膜结构. XRD 实验在日本理学 RIGAKU 公司生产的 D/max-RC 转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA. 狭缝系统 1°DS-1°SS-0.15mmRS, 以石墨单色器滤波. 扫描速度 2°/min. 所有谱都经 K<sub>α1</sub>, K<sub>α2</sub> 分离.

XPS 实验在 VG 公司 ESCALABMK-II 电子能谱仪上进行, 真空度优于 10<sup>-8</sup> Pa, 以 MgK<sub>α</sub> 射线为激发源, 通过能为 20 eV. Ar<sup>+</sup> 离子射电压为 5 kV, 射电流为 60 μA.

纳米晶镍-铝合金沉积层的析氢电催化性能和机理测定主要是将其在 30% 的 KOH 溶液中进行阴极极化实验和交流阻抗实验. 阴极极化实验是以铂电极为辅助电极, 汞-氧化汞电极作参比电极, 纳米晶镍-铝合金薄膜作研究电极(电极面积为 0.5 cm<sup>2</sup>). 电解液采用二次蒸馏水配制. 在配有 PC586 计算机的 CHI660 电化学综合测试仪(美国 CHINSTRUMENT 公司)上测定, 采用 Sigma plot for window 软件进行数据处理.

电化学阻抗测量在美国 EG&G PARC 公司的 5208 Two-phase lock-in analyzer, potentiostat

model 273 上进行. 频率范围: 10 K~ 0. 01 Hz;  $E(A, V) = 5 \text{ mV}$ .

## 2. 结果与讨论

### 2.1 纳米晶镍-铝合金沉积层的 XRD 结果

从 XRD 分析结果可以看出, 在  $2\theta$  为  $43.98^\circ$  处出现一个宽衍射峰. 经峰分离、扣除仪器宽化后得到其衍射线积分半峰宽  $\beta_{(111)} = 5.48^\circ$ , 其微晶尺寸为  $1.7 \text{ nm}$ . 表明该镍-铝合金的晶粒相当细小, 此时沉积层中钼的含量为  $33.8\%$ , 由于合金中镍与钼的共沉积引起了晶格畸变, 同时由于合金中较大的钼共沉积引起较大的晶格畸变, 但从衍射峰的峰形来看, 它又有别于非晶态合金, 因此它是介于晶态与非晶态之间的一种合金, 称之为纳米晶镍-铝合金.

### 2.2 纳米晶镍-铝合金沉积层的 XPS 结果

将该纳米晶的镍-铝合金沉积层进行 X 射线光电子能谱实验以确定该合金中镍和钼所处的状态, 样品经氩离子刻蚀  $2 \text{ min}$ , 其 XPS 结果如图 1, 含钼为  $33.8\%$  的纳米晶镍-铝合金沉积层在结合能为  $853.5 \text{ eV}$  出现一个谱峰, 根据标准谱图手册可知<sup>[3]</sup>, 该谱峰被指认为金属镍的  $2p_{3/2}$  谱峰, 从而表明纳米晶镍-铝合金沉积层中镍是以金属单质的形式存在于镀层中, 但其结合能已经明显位移  $1.0 \text{ eV}$  (与理论值比较), 从而表明此时镍所处的化学环境可能发生变化. 图 2 为纳米晶镍-铝合金在 Mo 的  $3d$  区间得到的 X 射线光电子能谱谱图, 从该图可知纳米晶镍-铝合金沉积层在结合能为  $228.6 \text{ eV}$  和  $231.8 \text{ eV}$  处有两个谱峰, 它们被指认为金属钼的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$  谱峰<sup>[3]</sup>, 这是由于钼原子自旋-轨道偶合作用导致了钼的  $3d$  光电子谱线的能级分裂, 从而出现一对谱峰, 但其结合能已经位移  $0.9 \text{ eV}$  (其理论值为  $227.7 \text{ eV}$  和  $230.85 \text{ eV}$ ), 从而表明此时钼所处的化学环境也可能发生变化. 从图 2 和图 3 可知, 纳米晶镍-铝合金沉积层的 XPS 谱图中镍的  $2p$  谱峰和钼的  $3d$  谱峰其结合能均发生位移, 这也许是由于该合金的晶粒非常细小所导致. 因为当晶粒的特征尺寸在某一空间方向减小到其临界尺寸时, 晶体在这个方向将失去其原有的宏观特性, 从而显示出低维性. 此时金属费米能级附近的电子能级为离散能级, 出现能隙变宽现象. 纳米微粒具有高表面能, 从而使表面原子具有高的活性, 可能引起了表面电子能谱的变化<sup>[4]</sup>, 因此钼含量为  $33.8\%$  的镍-铝合金可能是纳米晶的合金.

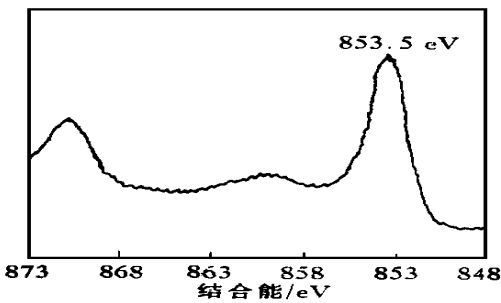


图 1 纳米晶镍-铝合金沉积层  $\text{Ni}_{2p}$  的 XPS 谱图

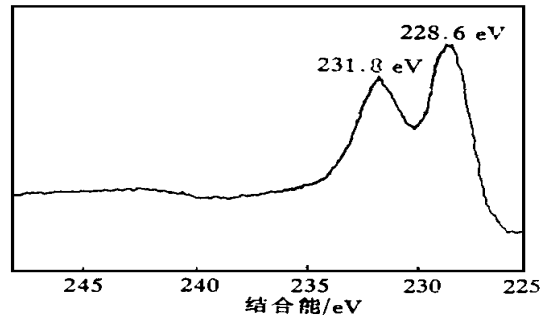


图 2 纳米晶镍-铝合金沉积层  $\text{Mo}_{3d}$  的 XPS 谱图

### 2.3 纳米晶 Ni-Mo 合金电极的析氢电催化特性

将多晶镍电极以及不同含钼量的镍-铝合金沉积层作为电极, 在  $30\%$  的 KOH 溶液中进行阴极极化, 测出在电流密度为  $100 \text{ mA/cm}^2$  时的过电位, 其结果列于表 1, 同时取线性极化区的数值以过电位对电流密度的对数  $\log i$  作图, 该图中过电位与  $\log i$  的关系经线性回归其回归系数均在  $0.999$  以上, 表明过电位与  $\log i$  之间呈线性关系, 从每条直线的斜率和截距可计算出析

氢反应的电动力学参数, 其结果列于表 1. 从表 1 可知析氢反应在镍钼合金电极上的过电位明显比多晶镍电极低, 含钼为 15.2% 的镍钼合金电极上析氢过电位比多晶镍电极降低了 166 mV, 含钼为 33.8% 的纳米晶镍-钼合金电极上析氢过电位比多晶镍电极降低了 255 mV, 表明由于钼的共沉积提高了电极的析氢电催化活性. 镍-钼合金沉积层的析氢电催化性能也表现在交换电流密度增大, 含钼为 15.2% 的镍-钼合金电极上析氢反应的交换电流密度是多晶镍电极的 2.2 倍, 含钼为 33.8% 的纳米晶镍-钼合金电极上析氢反应的交换电流密度是多晶镍电极的 6.9 倍. 从表 1 还发现随着沉积层中钼含量的增大, 其析氢过电位降低就越多, 纳米晶镍-钼合金电极具有高的析氢电催化活性, 这可能是与镍-钼合金中存在某种协同作用和合金电极的表面结构有关, 由于钼有半充满的  $d$  轨道(Mo 的外层电子结构是  $3d^5 4s^1$ ), 而镍有未成对的  $d$  电子(Ni 的外层电子结构是  $3d^8 4s^2$ ), 钼与镍共沉积时形成具有最大键强的镍-钼合金, 由于  $d$  电子的共享给出适合于质子结合与传递的电子结构, 从而提高电极的析氢电催化活性<sup>[5]</sup>. 也可理解为过渡金属形成合金后引起电子结构的变化, 电子从电负性小的金属(Ni 为 1.91)向电负性大(Mo 为 2.16)的金属转移, 过剩的电子聚集在金属钼周围, 金属钼为氢的形成提供了有利的场所, 因此镍-钼合金良好的析氢电催化性能与过剩的电子聚集有关<sup>[6]</sup>. 镍-钼合金电极具有良好的析氢电催化特性还与其电极表面结构、晶粒的微晶尺寸有关<sup>[7]</sup>, 由于纳米镍-钼合金的晶粒相当细小, 导致晶界增多, 晶格缺陷增加, 而晶体缺陷和位错处的原子具有较高的能量而视为反应的活性中心, 所以晶格缺陷增加意味着析氢反应催化活性中心增加, 从而降低析氢过电位. 使纳米晶镍-钼合金电极对析氢反应表现出高的电催化活性.

表 1 在 30% 的 KOH 溶液中, 温度为 25 °C, 各电极上析氢反应的电动力学参数

电极	$a/mV$	$b/mV$	$\alpha$	$i_0/(A \cdot cm^{-2})$	$\eta/mV(i = 100 mA \cdot cm^{-2})$
(1)	359.9	126.6	0.47	$1.4 \times 10^{-5}$	517
(2)	478.2	192.1	0.31	$3.3 \times 10^{-5}$	351
(3)	463.3	218.5	0.27	$1.0 \times 10^{-4}$	262

(1): 多晶镍电极. (2): 含钼 15.2% 的镍-钼合金电极. (3): 纳米晶镍-钼合金电极.

## 2.4 纳米晶镍-钼合金电极上析氢反应机理

图 3 为纳米晶镍-钼合金电极在 30%KOH 溶液中析氢反应的电化学交流阻抗谱(EIS), 该图表现为半圆形, 表明此时析氢过程经历 Volmer-Heyrovsky 机理<sup>[8]</sup>, 即吸附态的氢经电化学脱附形成氢气. 随着过电位的升高, 半径越来越小, 表明析氢反应速度加快, 其等效电路见图 4, 根据非线性拟合可得出等效电路各元件的数值列于表 2.

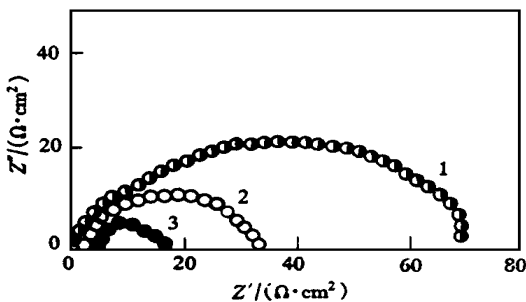


图 3 纳米晶 Ni+Mo 合金电极在 30% KOH 溶液中析氢过程的电化学交流阻抗谱

过电位/mV: 1. 130; 2. 180; 3. 230

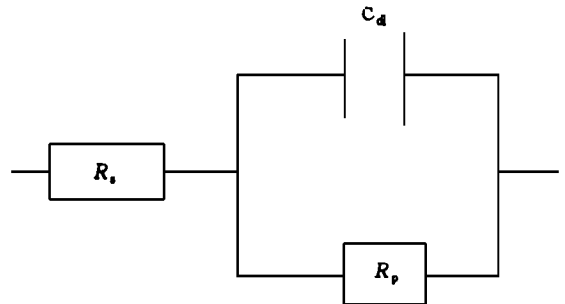


图 4 纳米晶 Ni+Mo 合金电极上析氢反应的等效电路图

表 2 等效电路图 5 各元件的数值

$\eta/\text{mV}$	$R_s/\Omega$	$R_f/\Omega$	$10^3 C_d/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta/\text{mV}$	$R_s/\Omega$	$R_p/\Omega$	$10^3 C_d/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$
130	4.3	139.0	2.40	230	4.1	27.9	2.12
180	4.3	62.8	2.30	280	3.9	8.2	1.97

由表 2 可知随着过电位的增加,析氢反应速度增加,因此反应电阻减小.在高过电位区,由于析氢反应速度快,此时电极表面状态变化较小,从而使双电层电容值趋于一个较小的稳定值,由表 2 可知,此时双电层电容为  $1.97 \times 10^{-3} \text{ F/cm}^2$ .

## 参 考 文 献

- 1 Schaefer N E, Wurochin R, Berringer R *et al.* *J Less Common Met*, 1988, **140**: 161
- 2 Eib U, El-Sherik A M, Palumbo G *et al.* *Nanostr Mater*, 1993, **2**: 383
- 3 Wagner C D, Riggs W M, Davis L E *et al.* Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Published by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie Minnesota 55344 26
- 4 Cavicchi R E, Silsbee R H. *Phys Rev Lett*, 1984, **52**: 1453
- 5 Jaksic M M. *Electro Chim Acta*, 1984, **29**: 1359
- 6 Ezaki H, Morinaga M, Watanabe S. *Electro Chim Acta*, 1993, **38**(4): 557
- 7 黄令. [理学博士学位论文]. 厦门: 厦门大学, 1997
- 8 Okido M, Depo J K, Capuano G A. *J Electrochem Soc*, 1993, **140**(1): 127

## Structure and Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Mo Alloy

Huang Ling<sup>\*</sup>, Xu Shukai, Zhou Shaomin, Dong Junxiu

(Department of Chemistry, Xiamen University, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen 361005)

**Abstract** Nanocrystalline Ni-Mo alloy deposit was obtained on red copper from a mixture solution containing  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and sodium benzene sulfinate at  $\text{pH} = 8.5$  and  $25^\circ\text{C}$  with current density of  $6 \text{ A/cm}^2$ . XRD results indicated that the alloy had size of  $1.7 \text{ nm}$  and its crystal lattice appeared a greater distortion. XPS results revealed that the binding energy of Mo  $3d$  in alloy deposit increased  $0.9 \text{ eV}$  and that of Ni  $2p_{1/2}$  increased  $1.0 \text{ eV}$ . The nanocrystalline Ni-Mo alloy electrode offered better electrocatalytic performance than polycrystalline Ni electrode. The overpotential of hydrogen evolution reaction on the nanocrystalline Ni-Mo alloy electrode in 30% KOH was  $255 \text{ mV}$  lower than that on the polycrystalline Ni electrode. The exchange current density of hydrogen evolution reaction on the nanocrystalline electrode was 6.9 times as great as that on the polycrystalline Ni electrode. The hydrogen evolution reaction is found to be followed by Volmer-Heyrovsky's mechanism.

**Keywords** nanocrystalline Ni-Mo alloy, electrodeposition, structure, electrocatalytic hydrogen evolution