

研究简报 ·

水溶液电解新阴极材料 Ni-Co-S-Mo 合金的研究

谢原寿^{*} 柳全丰

(湘潭大学化学化工学院 湘潭 411105)

多年来,人们对催化析氢阴极材料已进行了不少研究^[1~12].其中 Pt、Pd 等贵金属价格昂贵,不如 Raney-Ni 和过渡金属容易在实际生产中应用^[4~12].由于 Raney-Ni 的制备还要将合金中的 Al 或 Zn 溶出,形成多孔结构,故其机械强度较差.在过渡金属合金体系中,Ni-S 虽能有效地降低电极的析氢过电位,但硫易损失,机械强度也差^[11].为提高此类材料的实用性,我们已研究过 Ni-Co-S 合金^[13],基于同样的目的,我们对 Ni-Co-S-Mo 合金的制备方法、合金的性能等进行了一系列研究.

1 Ni-Co-S-Mo 合金的制备方法及其性能检测方法

1.1 试验电极的规格

合金电极的制备采用电沉积方法,不同用途的电极采用规格、品种不同的基体材料.供制作合金分析样的基体用厚度 = 1.0 mm、面积为 $608 \times 40 \text{ (mm)}^2$ 的 1Cr18Ni9Ti 板;作催化析氢机理研究和极化曲线测定的电极用厚度为 1.5 mm 面积 $10 \times 10 \text{ (mm)}^2$ 的 A₃ 碳钢片制作,并封闭一面,其他试验电极用厚度 = 1.5 mm 的 A₃ 碳钢制作,规格为 $80 \times 70 \text{ (mm)}^2$ 或 $60 \times 40 \text{ (mm)}^2$.

1.2 合金的性能测试

合金的分析试样用 7 升槽镀出、从不锈钢基底上剥下的合金镀层;性能检测试样也是分别在上述基体材料上从 7 升槽中镀出,每批 3 片,镀制时间为 1 h,合金的机械强度及与基体的结合力检测采用直观的弯曲试片和冷热冲击试验;极化曲线和循环伏安曲线测试采用 XFD-8A 信号仪、HDV-7 恒电位仪和 LZ-304 X-Y 函数记录仪组配的装置;合金的金相组织采用 JXL-02 金相显微镜和扫描电镜观测;合金的成份分析:Ni 用丁二肟吸收光度法,Co 用亚硝基 R 盐吸收光度法,S 用酸性碘量法,Mo 用硫氰酸盐吸收光度法^[14].

本文 1997-11-10 收到,1998-04-03 收到修改稿

* 通讯联系人

2 合金制备工艺

用简便的霍尔槽试验和正交试验法确定具有一定组成的合金制备工艺如下:

镀前处理工艺: A₃ 碳钢片先经粗除油、除锈,再于 5% HCl-饱和 NaCl 溶液中进行化学抛光,最后在 10% HCl 中活化 5 min.

电沉积工艺: 选定 NiSO₄ · 7H₂O、CoSO₄ · 7H₂O、Na₂S₂O₃ · 5H₂O 和 (NH₄)₄Mo₇O₂₄ · 4H₂O, 辅以络合剂、pH 控制剂和添加剂配制成合金镀液,经过反复试验认定要制备含 Co 约 3% ~ 5%、S 12% ~ 15% 和含 Mo 约 1% 的 Ni-Co-S-Mo 合金可采用如下电沉积工艺.在上述条件下得到的合金为浅铁灰色,组织微密,有良好机械强度.

表 1 Ni-Co-S-Mo 合金的电沉积条件

Tab. 1 Electrodeposition conditions for the Ni-Co-S-Mo alloy

试 剂	用 量	工 艺 条 件
NiSO ₄ · 7H ₂ O	100 ~ 150 g/L	pH 3.0 ~ 4.0
CoSO ₄ · 7H ₂ O	2 ~ 6 g/L	温度 55 ~ 60
NiCl ₂ · 6H ₂ O	40 ~ 50 g/L	电流密度 1.0 ~ 1.2 A/dm ²
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	30 ~ 40 g/L	
(NH ₄) ₄ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	20 ~ 25 g/L	
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O		
H ₃ BO ₃	35 ~ 40 g/L	
添加剂	适量	

3 实验结果与讨论

3.1 电沉积合金的组成

为确定合金组成与镀液组成的关系,每制备一批试样后均对镀液和合金组成进行了分析,实验过程中并对镀液作相应调整.表 2 为各批试样组成的平均结果.为便于比较,实验中同时制备了 Ni-Co, Ni-Co-S, Ni-Mo 和 Ni-S 等合金试样,其组成如表 2 批号 5 ~ 8 所列.

表 2 Ni-Co-S-Mo 合金的组成

Tab. 2 The composition of Ni-Co-S-Mo alloys

试样批号	1	2	3	4 [*]	5	6	7	8
元素	含量/ %							
Ni	79.4	82.3	84.5	76.5	95.8	81.3	98.7	85.5
Co	4.80	3.26	1.86	3.20	4.17	3.91		
Mo	1.20	0.84	0.87	0.87			1.23	14.5
S	14.6	13.4	12.8	19.1		1.48		

注: 4^{*} 为 Na₂S₂O₃ · 5H₂O 60 g/L 时制得的合金

3.2 合金电极的机械性能

试片经弯曲 90° , 镀层若不开裂、不剥落定为优; 有微裂纹、不剥落为良; 裂纹明显, 但尚不能剥下为合格。

热冷冲击试验, 将试片加热至 300°C , 保温 20 min, 从烘箱中取出即抛入冷水中, 若镀层不开裂为优, 微裂为良, 有裂纹但尚未剥落为合格。弯曲试验与热冷冲击试验结果列于表 3。

表 3 电镀 Ni-Co-S-Mo 合金等试样的弯曲试验和冷热冲击试验结果

Tab. 3 Bending test and thermal shock test for the Ni-Co-S-Mo and some other electroplating alloys

试样批号	1	2	3	4	5	6	7	8
弯曲试验	良	优	优	不合格	优	良	优	良
热冷冲击	良	优	优	不合格	优	良	优	不合格

3.3 Ni-Co-S-Mo 合金的化学和电化学稳定性

Ni-Co-S-Mo 合金在碱液中作为阴极性能稳定, 为了进一步了解其化学和电化学稳定性, 进行了如下试验, 先在 1 mol/L NaCl 溶液中以 Pt 为阳极, 合金电极为阴极, SCE 为参比电极, 电解 10 min 后读取其稳定析氢电位, 再将合金电极于 $5\% \text{HCl}$ 中浸泡 1 h 后进行上述测定, 如此反复 2 次后, Ni-S 合金电极表面就已开始破坏, 但 Ni-Co-S-Mo、Ni-Co-S 合金尚未破坏, 说明此合金的化学和电化学性能最优, 而 Ni-S 合金最差。我们认为合金中硫的损失是导致析氢活性降低的原因, 硫的损失可能是硫被还原后在酸作用下生成了 H_2S 。钴和钼的掺入能提高 S 在合金中的稳定性, 对钼而言, 大概是由于在合金中生成了 Mo_xS_y 的缘故。

3.4 Ni-Co-S-Mo 合金的金相组织

为了解 Ni-Co-S-Mo 合金结构, 除使用金相显微镜外, 还用扫描电镜进行了观测, 在 Jx1-02 显微镜下, 用盐酸 + 苦味酸 + 乙醇显示 Ni-Co-S-Mo 合金的金相, 看不到明显的晶粒、晶界。但如图 1 所示, 在扫描电镜下能看到与其说是一颗颗晶粒, 不如说更象是金属相中弥散的非金属粒子。大概合金组织已趋于非晶态结构。也许合金的催化析氢活性就来自于这些弥散粒子, 粒子越弥散、越多, 活性就越高。

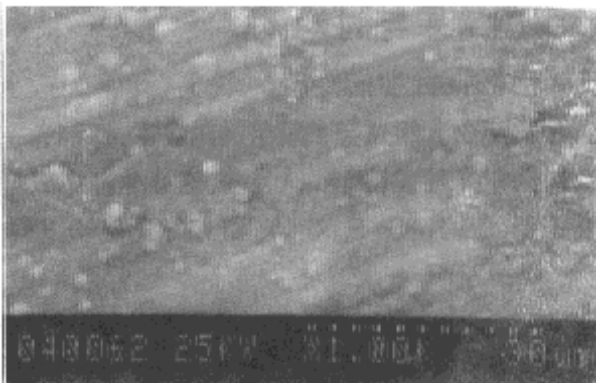


图 1 Ni-Co-S-Mo 合金的 SEM 图谱

Fig. 1 SEM metallograph of the Ni-Co-S-Mo alloy

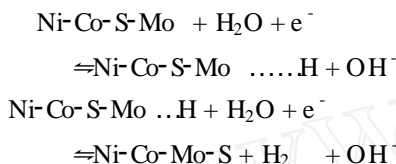
4 Ni-Co-S-Mo 合金的催化析氢机制

我们测定了合金的阴极极化曲线, 测定中发现正常析氢前有峰出现, 析氢过电位越低的合金其峰越高。

合金的阴极极化曲线测定表明(图略), 其催化析氢活性是 $\text{Ni-Co-S-Mo} > \text{Ni-Co-S} > \text{Ni-Co} >$

Ni-Mo > Ni. 对 Ni-Co-S-Mo, 含硫较高的活性更高. 而对相同组成的合金, 在较低电流密度下制备的有较高活性. 这里供测定的合金是在 1.0-1.2 A/dm² 下制备的.

以不同扫描速度对 Ni-Co-S-Mo 合金进行循环伏安测试, 扫描速度越大, 正常析氢前的峰越高(图 2), 将合金的伏安图和纯 Ni 的相比, 在相同电位扫描速度下, 合金的极化峰约为纯镍的 100 倍. 我们认为, 在 Ni-Co-S-Mo 合金上的析氢反应是分步进行的, 即



因碱液中含有大量的水, 不致存在传质困难问题, 峰的出现只能是氢于电极表面吸附的表征. 峰的高度反映了电极表面吸附氢的能力, 循环伏安曲线包裸的面积越大说明电极吸附氢的量越多.

于不同扫描速度下所得的循环伏安图的 i_p 不同, 扫描速度越大, 所得的 i_p 越大, 回扫曲线上的阳极峰也越大. 由这种伏安图可根据 Macdonald 理论^[15,16]判断反应机理, 对可逆反应, 氢吸附峰与扫描速度的关系为

$$i_p = 2.6 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot C^0 \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2}$$

对不可逆反应

$$i_p = 2.99 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot C^0 \cdot \alpha \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2}$$

式中 n 为反应电荷数, C^0 为反应物初始浓度, D 为扩散系数, α 为电荷传递系数, ν 为电位扫描速度.

根据 D. D. Macdonald 关于电极反应所归纳的 8 种机理^[16], 将 $i_p/\nu^{1/2}$ 值对扫描速度作图, 所得曲线符合 EC 机理, 这与前面推测是一致的, 说明正常析氢前的峰是吸附峰. Ni-Co-S-Mo 合金能较好地吸附氢以及氢能够与合金形成氢化物即是这种电极对析氢反应有良好催化作用的缘故.

5 结 论

从电化学性和机械性能等综合来看, Ni-Co-S-Mo 合金是一种有实用价值的新阴极材料. 这种材料可用电沉积方法由上述一定组成的镀液中得到.

Ni-Co-S-Mo 合金的析氢反应符合 EC 机理.

合金的高催化析氢活性表现为析氢过电位低, 且在正常析氢前段阴极曲线上出现明显的吸附峰.

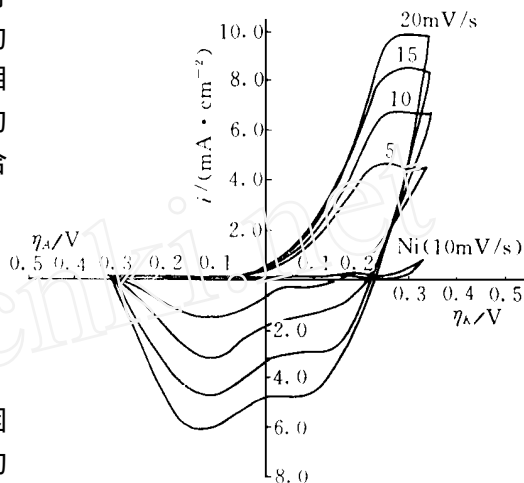


图 2 Ni-Co-S-Mo 合金在不同扫描速度下的循环伏安图

Fig.2 Cyclic Voltammetry curve of Ni-Co-S-Mo alloy at different electropotential scan rate
Scan rate of Ni electrode Ni:10 mV/s

Study on Ni-Co-S-Mo Alloys New Cathode Material for Aquous Electrolysis

Xie Yuanshou* Liu Quanfeng

(College of chemistry & Chemical Engineering Xiang tan University Xiangtan 41105)

Abstract The parameters of electrodeposition of Ni-Co-S-Mo alloy were studied. The experimental results indicate that the electrodeposition alloy shows high catalytic activity for hydrogen evolution reaction, as well as better mechanical strength and higher chemical stability. The mechanism of catalytic hydrogen evolution reaction on this type of alloy electrode was also investigated by means of polarization curve and cyclic voltametry.

Key words Cathode material, Ni-Co-S-Mo electrodeposition alloy, hydrogen evolution reaction, Catalytic activity

References

- 1 Wieherspoon M C, Johnston R C, Lewis F A. The Steady-State hydrogen Content of Catalytically active noble metal Cathodes during hydrogen bubble evolution at high Current densities. *Electrochem. Acta*, 1975 1. 20 :519~521
- 2 Ross P N. Structure Sensitivity in the electrocatalytic Properties of Pt 1. Hydrogen adsorption on low index Single Crystals and the Role of steps. *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126(1) :67 ~ 77(1979)
- 3 Luun Bai, Harrington D A, Conway B E. Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions - ac impedance measurements on H₂ evolution Kinetics at activated and Unactivated Pt cathodes, *Electrochem Acta*, 1987, 32(12) : 1 713 ~ 1 731
- 4 U. S Patent 402044(1997) 4104133(1978)
- 5 U. S Patent 4240895(1980)
- 6 U. S Patent 4255247(1991)
- 7 U. S Patent 4278568(1981)
- 8 Lohrberg K, Kohl R. Preparation and use of Raney-Ni activated cathodes for Large Scale hydrogen Production *Electrochem. Acta*, 1984, 29(11) :1557 ~ 1561
- 9 Spasojevic M, kpstajic N, Depotov P, Atanasoski R. The evolution of hydrogen on Cobalt-molybdenum Coating: Polarization characteristics, *J. Appl Electrochem.*, 1984, 14 :265 ~ 266
- 10 Brown D E, Mahmood M N, Man M C M, Turner A K. Preparation and characterization of low overvoltage transition in Alkaline Solutions. *Electrochem. Acta*, 1984, 29(11) :1551 ~ 1556
- 11 Dan Weaver, Jack winnick. Electrochemical Removal of H₂ S from gas streams Mickle/ Nickel-Sulfide Cathode Performance *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134(10) : 2451 ~ 2458
- 12 覃奇贤, 郭鹤桐. 电镀镍-二硫化钼复合电镀催化电极的研究. *电镀与精饰*, 1986, 3:3 ~ 6
- 13 谢原寿, 蒋文斌, 柳全丰. 氯化钠电解槽新阴极材料研究. *湘潭大学学报(自科版)*, 1997, 2:51 ~ 55
- 14 陈必友主编. *工厂分析化学手册(修订本)*. 国防工业出版社, 1992
- 15 田昭武著. *电化学研究方法*. 北京:科学技术出版社, 1984
- 16 D D Macdonald. *Transient techniques in electrochemistry* Plenum press. New York and London, 1997