

1997-11-28

## Development of a New Type Ni-S Evolution Hydrogen Electrode for Water Electrolysis

Xiaoyou Yuan

---

### Recommended Citation

Xiaoyou Yuan. Development of a New Type Ni-S Evolution Hydrogen Electrode for Water Electrolysis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1997 , 3(4): 447-451.

DOI: 10.61558/2993-074X.1352

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol3/iss4/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

· 研究简报 ·

# 电解水新型Ni-S析氢电极的研制

袁孝友\*

(安徽大学化学化工学院 合肥 230039)

王金玉

(哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

大规模工业化电解水制H<sub>2</sub>始于本世纪30年代,进入70年代,西方国家就将H<sub>2</sub>作为能源列入开发计划。欧共体于1976年制订了关于氢能源的European R&D计划<sup>[1]</sup>。最近十多年,国外对电解水制H<sub>2</sub>的研究相当活跃,这可从*Adv. Hydrogen Energy*和*Int. J. Hydrogen Energy*杂志刊载的电解水论文数量反映出来。我国电解水制H<sub>2</sub>的研究相对较晚,现有设计制造的电解水设备性能与发达国家同类产品比较还有差距,有关数据见表1。

表1 电解水设备性能

Tab 1 The performances of water electrolysis apparatus

性能指标	美国德立台HS型	我国DQ-10型	我国SDQ-10/32
池电压/V	1.7~1.9	1.9~2.05	1.9~2.05
单位电耗/kWh·m <sup>-2</sup>	4.3~4.6	4.8~5.0	4.8~5.0
电流密度/kA·m <sup>-2</sup>	4~5	2	2.5
电解槽体积系数	0.15	1	0.8

电解水设备性能的关键部件是电极。电极的性能决定着电解水的槽电压高低及能耗大小,直接影响制H<sub>2</sub>成本。据测算,国内目前在役的电解水制H<sub>2</sub>设备槽电压如能降低250mV,每年可节约的电能价值将超过一亿元人民币。我国现在使用电解水析H<sub>2</sub>电极是由铁基镀镍电极于NiSO<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>镀液中电沉积Ni-S合金制作的,以下简称Ni-S(O)。其主要缺点是:析H<sub>2</sub>过电位高,电极稳定性差,NiSO<sub>4</sub>-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>镀液维护困难。为了研制换代产品,作者将铁基镀镍电极于NiSO<sub>4</sub>-CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>镀液中电沉积Ni-S合金,研制出新型析H<sub>2</sub>电极,以下简称Ni-S(N)。

## 1 实验

### 1.1 制作瓦特镍电极

在10×10×1mm铁基体上电镀瓦特镍,作为制作Ni-S(O)和Ni-S(N)电极的底层。电镀

本文1997-01-16收到,1997-04-03收到修改稿

瓦特镍的镀液组成和工艺依次如下:

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 250 g/l;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 50 g/l;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 35 g/l; 十二烷基硫酸钠: 0.2 g/l; 温度: 45~60 ; pH 值: 3~5; 阴极电流密度:  $2\sim 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ ; 电镀时间: 6 h

## 1.2 电沉积 Ni-S 合金

将瓦特镍电极分别于  $\text{NiSO}_4\text{-Ni}_2\text{S}_2\text{O}_3$  镀液和  $\text{NiSO}_4\text{-CS}(\text{NH}_2)_2$  镀液中电沉积 Ni-S 合金其镀液组成和工艺条件分别如下:

### Ni-S(O) 电极

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	55 g/l	添加剂	0.5 g/l
$\text{Ni}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	140 g/l	温度	20~25
$\text{H}_3\text{BO}_3$	25 g/l	pH 值	4.8~5.4
络合剂	25 g/l	阴极电流密度	$0.2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$
导电盐	55 g/l	电镀时间	8 h

### Ni-S(N) 电极

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 g/l	温度	20~30
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	90 g/l	pH 值	4.0~6.0
$\text{H}_3\text{BO}_3$	35 g/l	阴极电流密度	$0.5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$
导电盐	20 g/l	电镀时间	8 h

## 1.3 Ni-S 电极极化曲线测定

采用动电位法测定极化曲线, 仪器: DCD-3 信号发生器, HDV-7C 恒电位仪, A4X-Y 记录仪, Lg-3 对数转换器, 三池电解槽, 标准电阻箱 测试条件: 30% KOH 溶液, 25 、线性扫描速度  $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、参比电极  $\text{Hg}/\text{HgO}$ 、辅助电极 Pt

## 1.4 大电流电解水

国内电解水使用的电流密度是  $2000\sim 2500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 实际生产中要求电极使用寿命 3~5 年, 实验室中为了考察电极使用寿命, 参照工业电解水条件, 用大电流密度作高强度电解水实验, 并以这样条件下的槽电压数据来表征电极性能 Ni-S(O) 和 Ni-S(N) 电极分别在同一电解槽上进行高强度电解水 实验条件: 电流密度  $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、温度 80 、30% KOH 溶液, Ni 阳极及其它条件相同 电解 480 h, 每 24 h 记录一次槽电压

## 1.5 扫描电镜分析

用日本日立 S570 扫描电镜对新制作的 Ni-S(O)、Ni-S(N) 电极进行表面分析, 比较两种 Ni-S 层的表面金相结构

## 1.6 X 射线能谱分析

用美国 TN 5502X 射线能谱仪对新制作的高强度电解水 480 h 后的 Ni-S(O)、Ni-S(N) 电极的 Ni-S 层进行定量分析, 研究 Ni-S 层中含硫量与析  $\text{H}_2$  过电位的关系

## 2 结果讨论

### 2.1 极化曲线

动电位法测极化曲线如图 1 所示, 可看出, 当电解水外加电流超过  $2\,000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  时, Ni-S(N) 比 Ni-S(O) 电极析  $\text{H}_2$  过电位下降  $160\text{ mV}$  之多。这和工业条件下分别采用的两种电极于大电流高强度电解水时的槽电压差值(前者比后者约低  $163\sim 174\text{ mV}$ ) 相近。又当大电流连续电解水  $480\text{ h}$  后, Ni-S(N) 电极和 Ni-S(O) 的槽压分别升高  $7\text{ mV}$  和  $18\text{ mV}$ , 也说明 Ni-S(N) 电极比 Ni-S(O) 电极稳定。

表 2 列出工业电解水条件下, 以  $5\,000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  电解  $30\%$  KOH 溶液时两种 Ni-S 电极的槽电压数据。

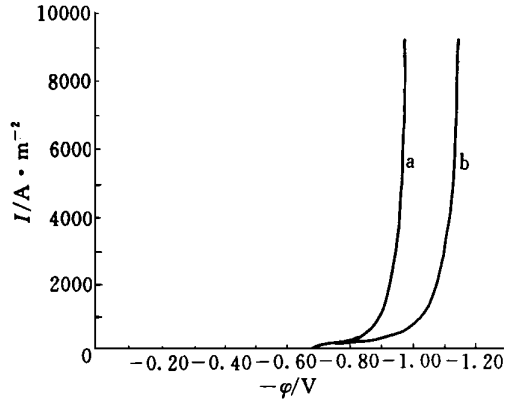


图 1 两种 Ni-S 电极极化曲线

a) Ni-S(N) 电极, b) Ni-S(O) 电极  
扫速  $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $25\text{ }\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $\text{V}\cdot\text{S}\cdot\text{Hg}/\text{HgO}$

Fig 1 Polarization curves of two types Ni-S electrode

表 2 两种 Ni-S 电极电解水槽电压

Tab 2 Water electrolysis voltage datum s of two types Ni-S electrode

时间/h	0	48	96	144	192	240	288	336	384	432	480
槽压/V	~ 24	~ 72	~ 120	~ 168	~ 216	~ 264	~ 312	~ 360	~ 408	~ 456	480
Ni-S(O)	2 178 ~ 2 178	2 180 ~ 2 181	2 181 ~ 2 183	2 184 ~ 2 185	2 185 ~ 2 183	2 185 ~ 2 186	2 188 ~ 2 189	2 192 ~ 2 193	2 193 ~ 2 195	2 195 ~ 2 196	2 196
Ni-S(N)	2 015 ~ 2 015	2 015 ~ 2 015	2 016 ~ 2 016	2 016 ~ 2 016	2 018 ~ 2 017	2 018 ~ 2 018	2 019 ~ 2 019	2 020 ~ 2 020	2 020 ~ 2 021	2 021 ~ 2 022	2 022

### 2.2 扫描电镜与 X 射线谱分析

图 2 示出新制作的两种 Ni-S 电极扫描电镜照片, 显然, 两种电极的表面形貌十分不同。Ni-S(N) 表面呈小颗粒紧密堆积状, 峰凸密集, 其物理状态比较均匀一致。而 Ni-S(O) 表面则呈层块结晶, 表面层应力大, 存在许多微裂纹。不难预见: Ni-S(N) 电极的真实表面积应比 Ni-S(O) 的大。此即前者析  $\text{H}_2$  过电位比后者低的一个原因。因为在  $30\%$  KOH 溶液中, 不论析  $\text{H}_2$  机理如何, 浓差极化和溶液电阻极化都很小, 并且这两种极化对两种电极的影响相同。析  $\text{H}_2$  过电位可认为主要是电化学极化所引起, 且符合塔菲尔(Tafel)方程: 即  $\eta_2 = a + b \lg I^{[2,3]}$ , 当实验条件不变时, 式中  $I$  值将随电极真实表面积增大而减小, 从而  $\eta_2$  必然也降低。但  $\eta_2$  与  $I$  是对数关系, 单靠降低  $I$  值使两者析  $\text{H}_2$  过电位差达到  $160\text{ mV}$  是不大可能的。事实上, 影响  $\eta_2$  的另一重要因素是电极的交换电流密度( $i^0$ ),  $i^0$  大小反映出电极抗极化能力的强弱, 其与电极上 Ni-S 层的金相结构密切相关, 即如图 2 所示。两种 Ni-S 电极表面金相结构显然不同, 金相结构的变化直接改变了  $i^0$ , 从而与塔菲尔方程中的  $a = - (2.3RT/\alpha nF) \lg i^0$  值相联系。

电极的金相结构与电沉积Ni-S合金的镀液组成及工艺有关,在不同镀液中电沉积Ni-S合金,合金层中硫的含量不同,这已被X射线能谱分析的结果证实(见图3、图4)。根据X射线能谱分析还可推知: Ni-S层中的硫元素可能有多种存在形式,因为单独按NiS或NiS<sub>3</sub>计算, Ni-S

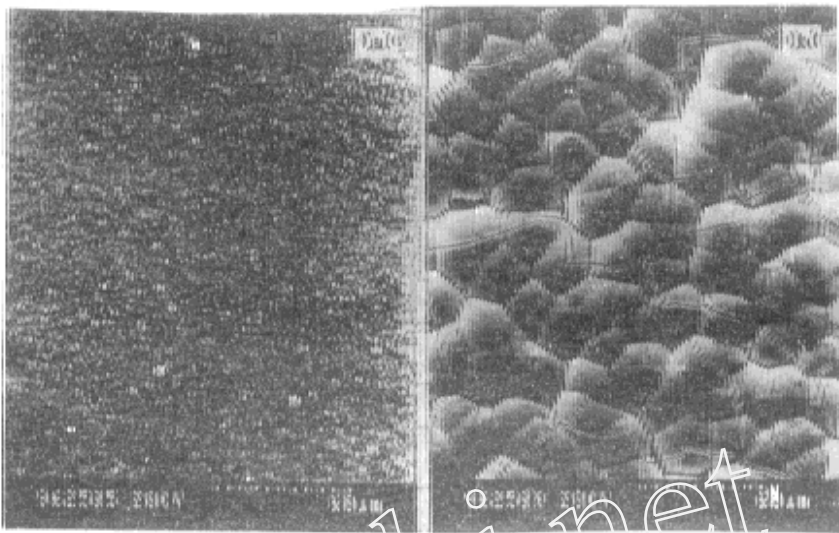


图2 两种Ni-S电极SEM照片: a) Ni-S(N), b) Ni-S(O)  
Fig 2 SEM images of surface morphology of two types Ni-S electrode

(O)或Ni-S(N)表层中的含硫量并非如图3或图4所示的30.03%和19.62%。实验表明:含硫量太高或太低对析H<sub>2</sub>反应均为不利。Ni-S(N)电极经480 h电解水后,含硫量由19.62%降至13.19%,而相应的析H<sub>2</sub>过电位则升高7 mV(见表2)。对含硫量为30.03%的Ni-S(O)电极,其析H<sub>2</sub>过电位比Ni-S(N)(含硫19.62%)高163 mV。当Ni-S(O)电极含硫量为10.82%时,其析H<sub>2</sub>过电位比新鲜Ni-S(O)电极升高18 mV。可见Ni-S层中含硫量也是影响 $\eta_{H_2}$ 的另一因素。含硫量高可能会因电极自身的电阻极化增大导致 $\eta_{H_2}$ 增大。低含硫量下,催化反应的活性中心数减少,这时因反应的迟缓性引起的极化使 $\eta_{H_2}$ 增大。根据作者的实验结果,合适的含硫量应在15%~20%之间。

X射线能谱分析结果还表明: Ni-S(N)电极表面Ni-S层与基体的结合力比Ni-S(O)的强。新鲜电极经大电流冲击480 h后, Ni-S(N)电极含硫量下降6.43%, Ni-S(O)电极含硫量下降19.21%。Ni-S层与基体结合力是决定电极使用寿命的重要因素。可以预见: Ni-S(N)比Ni-S(O)电极的使用寿命长。从电沉积两种Ni-S电极的镀液组成和工艺条件看, Ni-S(N)体系镀液稳定, 工

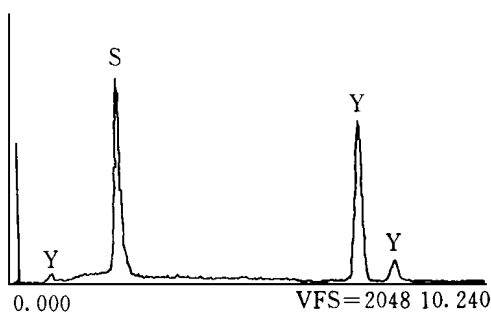


图3 Ni-S(O)电极X射线能谱  
Fig 3 The X-ray energy spectrum image of Ni-S(O) electrode

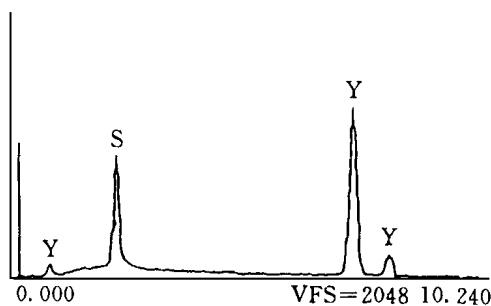


图4 Ni-S(N)电极X射线能谱  
Fig 4 The X-ray energy spectrum image of Ni-S(N) electrode

艺范围宽便于操作 Ni-S(O) 体系镀液易受空气中氧氧化或被细菌分解, 工艺范围太窄, 镀液维护困难

### 3 结 论

- 1) 以Ni-S(N)或Ni-S(O)作为碱性溶液中的电解水电极于电流密度超过  $2\ 000\ \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  下, Ni-S(N) 电极比Ni-S(O) 电极的析  $\text{H}_2$  过电位至少降低 160 mV.
- 2) Ni-S 电极析  $\text{H}_2$  过电位与Ni-S 层的金相结构及含硫量有关
- 3) Ni-S(N) 电极的稳定性以及Ni-S 合金层与基体的结合力都比Ni-S(O) 电极的强

## Development of a New Type Ni-S Evolution Hydrogen Electrode for Water Electrolysis

Yuan Xiaoyou \*

(Chemistry and Chemical Engineering College, Anhui University, Hefei 230039)

Wang Jinyu

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

**Abstract** A new type evolution hydrogen electrode Ni-S(N) has been made from nickel plating electrode in  $\text{NiSO}_4\text{-CS}(\text{NH}_2)_2$  bath by electrodeposition. It is analyzed by SEM and X-ray energy spectrum. The Ni-S(N) electrode is different from the Ni-S(O) electrode (which is used in plant at present time) in surface metallograph configuration and sulfur content. The results of measurement polarization curves and water electrolysis 480 hours at  $5\ 000\ \text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  show that the evolution hydrogen overpotential of Ni-S(N) electrode is decreased at least 160 mV relative to Ni-S(O) electrode and the stability of Ni-S(N) electrode is better than that of Ni-S(O) electrode.

**Key words** Water electrolysis, Evolution hydrogen, Ni-S electrode

### References

- 1 Hartmut Wendt, Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the research programme of the Commission of the European Communities. *J. Appl. Electrochem.*, 1988, 18: 1~14
- 2 查全性. 电极过程动力学导论. 北京: 科学出版社, 1976: 128
- 3 安特罗波夫L. I 著, 吴仲达等译. 理论电化学. 北京: 高教出版社, 1982: 424