

1996-02-28

Hydrogen Evolution Reaction on Nanocrystalline Co-Mo/Ni Composite-Coated Electrodes

Weizeng Yu

Jie Ma

Yiming Chu

Huizhe Zhu

Hongjie Wang

Shuncheng Liu

Recommended Citation

Weizeng Yu, Jie Ma, Yiming Chu, Huizhe Zhu, Hongjie Wang, Shuncheng Liu. Hydrogen Evolution Reaction on Nanocrystalline Co-Mo/Ni Composite-Coated Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(1): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.3053

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss1/12>

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.

在纳米晶Co-Mo/Ni复合电极上的析氢反应^①

虞慰曾 马 洁 初一鸣 朱慧哲 汪洪杰 刘顺诚

(首都师范大学化学系, 北京 100037)

摘要 采用复合电镀的方法将不同球磨时间制备的高催化活性的纳米晶Co-Mo合金粉直接镀在电极表面,用稳态极化曲线及交流阻抗技术测试了这些电极析氢的电化学活性,并用X射线衍射、透射电镜及X射线光电子能谱、扫描电镜监测了Co-Mo合金粉的物相结构、晶粒尺寸和复合镀层的成份、形貌.实验结果表明,Co-Mo纳米晶合金粉有较高的析氢催化活性.球磨使钴钼粉合金化成为纳米晶,一方面增加了复合镀层的真实表面积,另一方面由于纳米晶合金具有高比例的表面活性原子,致使析氢活化能降低,加快了析氢反应.研究表明在不太高温下,电化学脱附的活化能和整个析氢反应的活化能一致.说明电化学脱附为速度控制步骤.

关键词 析氢反应,纳米晶,Co-Mo合金,复合镀,球磨

由于纳米晶材料具有高比例的表面原子,在催化研究中引起了愈来愈多的重视^[1,2].而将其纳米晶用作析氢催化电极材料方面的报道并不多见,且往往局限于以Ni为主的合金上^[3~5].近期有人研究电沉积Co-Mo合金的析氢催化活性已超过Ni-Mo合金^[6].我们的工作是将不同球磨时间制备的Co-Mo纳米晶合金粉用镀镍溶液复合电镀在Ni基底表面,并用稳态极化曲线及交流阻抗技术测试这些电极的析氢电化学性能.实验结果表明,随着球磨时间的增加,钴钼粉合金化且晶粒细化,电极的析氢催化活性提高,其析氢过电位低于用同种方法制备的Ni-Mo纳米晶合金复合电极.在不同测试温度下由析氢阻抗图的解析求出电化学脱附的活化能,与采用稳态极化曲线求出析氢总反应的活化能相当,从而确定了该电极析氢反应的速控步为电化学脱附步.

1 实验部分

1.1 Co-Mo纳米晶的制备及表征

Co-Mo纳米晶是用微米级的纯钴粉及纯钼粉以钴钼质量比1:1的比例混合,其制备和表征方法同球磨Ni-Mo纳米晶合金粉^[5].

1.2 电极制备及表征

电极制备方法参见Ni-Mo纳米晶复合电极的制备^[5].用日本产JSM-6400扫描电镜及Link·exL能谱仪监测电极表面的形貌及镀层的组成.

1.3 电化学测定

电极的析氢性能测试均在 $7\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中进行,用美国EG&G·PARC的M352腐

① 本文1995-08-23收到; 中国科学院“快速凝固非平衡态合金”国家重点实验室资助课题

蚀系统和M388 交流阻抗系统分别测定这些电极的稳态极化曲线和电化学阻抗图谱. 辅助电极是大面积铂电极, 参比电极是自制 Hg/HgO ($7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$) 电极, 以下所指电位均相对于该电极. 测试前在 -1.5 V 极化 1800 s , 测定温度分别在 $20, 30, 40, 50, 60, 70 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行. 极化曲线的测量范围为 $-1.45 \sim -0.9 \text{ V}$, 扫速 $3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 用 IR 补偿技术处理极化曲线, 补偿数值由交流阻抗技术测出. 阻抗测定的频率范围是 $5000 \sim 0.005 \text{ Hz}$, 在 5 Hz 以上用 5208 锁相放大器, 其交流振幅为 5 mV , 在 5 Hz 以下用快速付里叶变换技术. 测量后用 EQUIVCRT 软件拟合, 以求出等效电路中每个元件的数值.

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 TEM 表征

不同球磨时间的 Co-Mo 纳米晶合金粉分别用 X 射线衍射和透射电镜测定了它们的物相结构及其晶粒尺寸. X 射线衍射测定显示了随着球磨时间的增加, Co 和 Mo 的衍射峰强度减弱且变宽, 并向低角度漂移. 衍射峰的变宽是由于 Co-Mo 合金粉的晶粒细化造成^[3], 而 Co, Mo 的互溶并合金化, 使其晶格膨胀, 衍射峰向低角漂移. 从 TEM 图上可看到随球磨时间的增加 Co-Mo 合金晶粒细化这一事实. 图 1 为球磨 0, 24 h 的 Co-Mo 合金粉的透射电镜图.

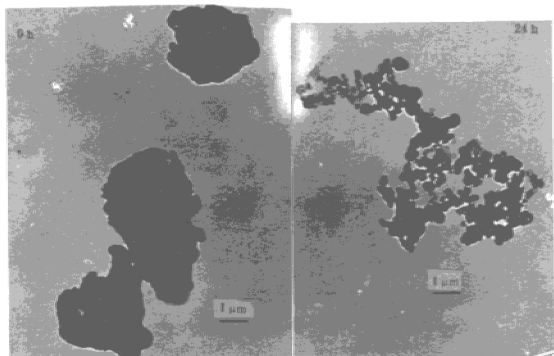


图1 在不同球磨时间的 Co-Mo 合金的透射电镜图

Fig. 1 TEM of a Co-Mo powder ball milled for 0, 24 h

从图中可看出, 没有球磨的晶粒尺寸为微米级, 随着球磨时间的增加, 其晶粒细化的趋势和球磨 Ni-Mo 合金粉类似^[3]. 晶粒尺寸在 $20 \sim 100 \text{ nm}$ 之间, 为高亚稳态的纳米晶.

2.2 XPS 和 SEM 表征

X 射线光电子能谱分析表明, 球磨后的 Co-Mo 合金粉占整个镀层质量的 $20 \pm 5\%$, 其中 Co 和 Mo 约各为一半, 而没有球磨过 Co, Mo 粉制成的复合电极, Co 占 39.5% , Mo 占 12.1% . 说明没有球磨的 Co, Mo 粉在其镀层中所占比例和复合电沉积时在镀液内加入的钴钼粉的比例是

不一致的。

图2 是没有球磨和球磨24 h的Co-Mo复合镀层的SEM图,从图中可明显看出,没有球磨的Co-Mo复合镀层表面是很不均匀的,且表面包覆的颗粒也较大,而球磨24 h的镀层不仅表面均匀,且包覆的颗粒也明显减小。

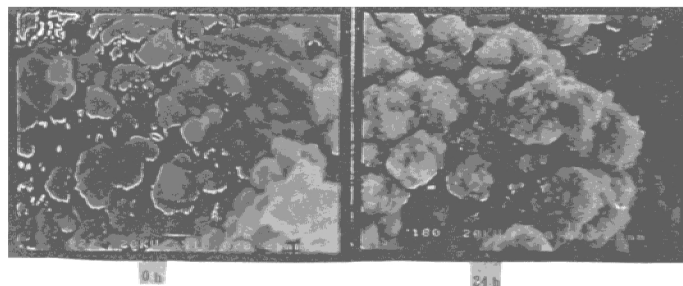


图2 球磨0 h和24 h Co-Mo合金粉复合镀层的SEM图

Fig. 2 SEM images of the surface of a Co-Mo composite coated, ball milled for 0, 24 h

2.3 球磨Co-Mo纳米晶复合电极的析氢催化活性

表1列出了不同球磨时间制备的Co-Mo合金粉复合镀电极在20℃时的析氢动力学参数。为了比较,将用同种方法制备的镍相比为40:60的纳米晶Ni-Mo复合电极的析氢动力学参数也列于表内。

表1 Co-Mo和Ni-Mo复合电极的析氢动力学参数

Tab. 1 Kinetic parameters of Co-Mo and Ni-Mo composite coated electrodes for various milling time

material	milling time t/h	Tafel slope b/mV	exchange current density $i_0/mA \cdot cm^{-2}$	overvoltage η_{100}/mV	transfer coefficient α
Co-Mo	0	200	7.20	121	0.29
	8	146	17.5	132	0.41
	24	173	28.6	94.7	0.34
	40	169	29.3	92.2	0.34
Ni-Mo	40	156	8.91	160	0.37

从表1可以看出,随着球磨时间的增加,交换电流密度增大,在电流密度 $100 mA \cdot cm^{-2}$ 时

的析氢过电位 η_{100} 也不断下降,和同种方法制备的Ni-Mo 纳米晶复合电极相比,其析氢过电位降低约70 mV,说明较之Ni-Mo 纳米合金,Co-Mo 纳米晶合金复合电极的催化活性更高.

图3 为球磨40 h 的Co-Mo 和Ni-Mo 复合电极在20 °C 时的稳态极化曲线.

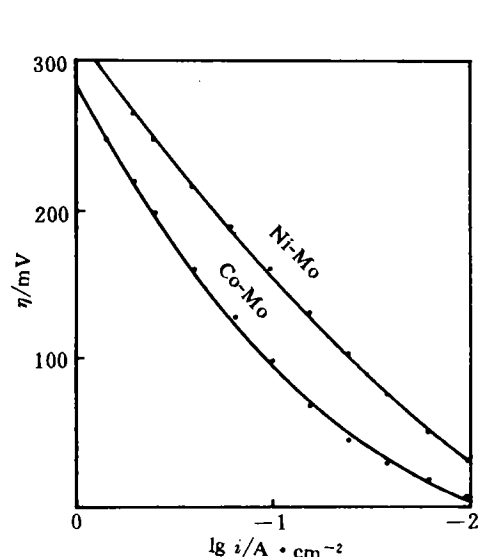


图3 Co-Mo 和Ni-Mo 复合电极析氢稳态极化曲线

Fig. 3 Steady-state polarization curves on Co-Mo and Ni-Mo composite-coated electrodes

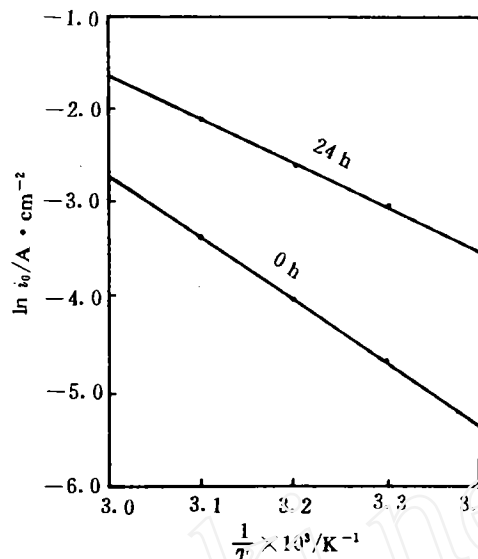


图4 球磨0 h、24 h Co-Mo 复合电极析氢的 Arrhenius 图

Fig. 4 Arrhenius plots for the HER from the values of i_0 for Co-Mo composite coated, ball milled for 0 h, 24 h

Co-Mo 纳米晶复合电极的电化学阻抗的复数平面图上出现两个压扁的半圆,且随球磨时间的增加高频半圆变化不大,低频半圆则明显减小. 用Armstrong 等效电路^[7]拟合,可得到和实验数据吻合很好的图形. 根据该等效电路,随球磨时间的增加,脱附电阻明显减小,而双电层电容则明显增大,若以平滑镍的双电层电容 $20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 为基础,可以得到这些电极的相对粗糙度^[8]均随球磨时间的增加而增大,其中球磨40 h 的Co-Mo 合金复合电极的粗糙度为平滑镍电极的7 050 倍,可见电极析氢活性的增大一部分是源于电极表面积的增加.

在不同温度下测试析氢反应的稳态极化曲线和电化学阻抗图谱,可求出析氢反应的活化能^[9]. 图4 为球磨0 h 和24 h 的Co-Mo 纳米晶复合电极的Arrhenius 图. 它是由在不同温度下测试稳态极化曲线析氢交换电流密度得到的. 从图中求出球磨0 h 和24 h 两种复合电极的表观活化能分别为 $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,由此看出,球磨不仅增加了真实表面积,使其析氢过电位下降,同时也因Co-Mo 合金化后,形成类铂原子的结构^[10],从而降低了析氢的活化能,可见球磨Co-Mo 合金粉复合电极不仅有较大的真实表面积且同时能降低析氢活化能,从而催化了析氢反应.

2.4 机理初探

图5 是在20 °C,球磨0 h,Co-Mo 合金粉复合镀电极在不同过电位下阻抗的复数平面图.

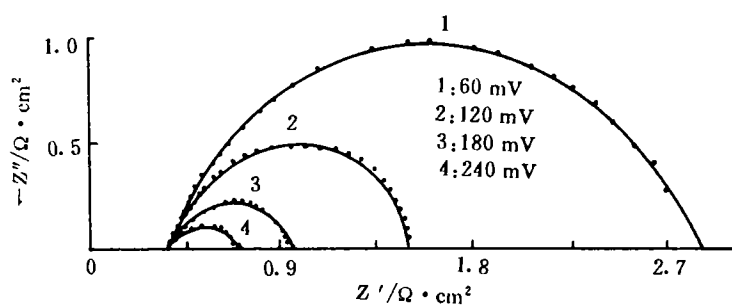


图5 球磨0 h 的Co-Mo 复合电极在不同过电位下阻抗的复数平面图

Fig. 5 Impedance spectra for HER at various potentials on Co-Mo composite-coated electrode with the powder ball-milled for 0 h 20 °C

表2 是以Armstrong 模型为依据,用EQUIVCRT 软件拟合的在各种测试的温度和不同的过电位下球磨24 h Co-Mo 复合电极析氢阻抗等效电路各元件数值表.

表2 球磨24 h Co-Mo 复合电极在不同析氢过电位下阻抗等效电路各元件数值表

Tab. 2 Some values of impedance parameters for HER at various potentials on a Co-Mo composite-coated electrode with the powder ball-milled for 24 h

t °C	η mV	ac impedance			$i_{0,d}$ mA · cm ⁻²	b mV	polarization	
		R_s Ω · cm ²	R_p Ω · cm ²	$S^\#$			i_0 mA · cm ⁻²	b mV
20	60	0.071 6	1.20	6 802	29.3	173	31.8	181
	120	0.058 8	0.550	6 045				
	180	0.041 6	0.240	5 872				
	240	0.031 6	0.105	4 948				
30	60	0.048 2	0.724	5 034	47.6	173	50.1	183
	120	0.038 2	0.316	3 700				
	180	0.034 2	0.151	3 010				
	240	0.033 5	0.063 1	2 755				
40	60	0.070 8	0.417	5 084	76.2	167	79.2	175
	120	0.051 3	0.182	4 651				
	180	0.050 8	0.079 4	3 232				
	240	0.027 8	0.036 3	2 855				
50	60	0.087 4	0.275	4 320	122	170	118	176
	120	0.063 2	0.120	3 128				
	180	0.054 1	0.055 0	2 790				
	240	0.053 2	0.024 0	2 623				
60	60	0.065 1	0.182	4 512	196	176	188	178
	120	0.042 9	0.083 2	3 201				
	180	0.010 5	0.038 0	2 610				
	240	0.010 1	0.017 4	2 312				

从图5 和表2 可以看出以下几点:

(1) 在 50 ℃ 以下, 脱附电阻比电化学吸附电阻大, 说明低温时, 脱附为慢步骤, 而随温度升高, 分子的热运动加快, 使脱附电阻逐渐减小而转向为与吸附共同控制.

(2) 不论测试温度高低, 随着过电位的升高, 电化学吸附电阻和脱附电阻均为减小, 但脱附电阻的下降很有规律. 说明电位对脱附有着直接的促进作用, 因而属于电化学脱附. 若将脱附电阻 R_d 以 $\lg 1/R_d$ 对过电位 η 作图, 可得一条直线, 将该直线外推到 $\eta=0$, 通过计算可得到假想的电化学脱附的交换电流密度 $i_{0,d}$ 、Tafel 斜率 $b^{[11]}$, 和用极化法测得的整个析氢反应的 i_0 和 b 很一致, 表明在 50 ℃ 以下, 该过电位区电化学脱附的动力学特征反映了整个析氢反应的动力学特征, 因而我们有理由判定它是速度决定步骤.

(3) 若将不同温度下的 $i_{0,d}$ 和温度作 Arrhenius 图, 同样可求出在 50 ℃ 以下, 电化学脱附的活化能为 $39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 和用极化法求出整个析氢反应的表观活化能 $37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 十分接近, 而在 50 ℃ 以上, 由于电化学脱附电阻等于甚至小于电化学吸附电阻, 使其在 Arrhenius 图上和低温时不成线性. 其它球磨时间的 Co-Mo 合金复合电极的情况与上述类似, 因为 0 h 的电化学脱附电阻一直大于电化学吸附电阻, 故在 Arrhenius 图上 20~60 ℃ 区间内线性关系都较好. 从活化能的求算看出在不太高的温度下, 电化学脱附的活化能和整个析氢反应的表观活化能接近, 进一步说明该步骤为析氢反应的速度控制步骤. 而在高温下, 由于电化学吸附电阻和电化学脱附电阻相差不大, 两方面的影响都不能忽略, 为多步混合控制.

3 结 论

纳米晶 Co-Mo 合金粉复合镀层的析氢催化活性优于同种方法制备的 Ni-Mo 纳米晶复合电极, 其活性一方面来自于因球磨而增加了真实表面积, 另一方面源于形成了纳米晶合金后使表面活性原子数目增加从而降低了析氢活化能, 催化了析氢反应. 在不太高的温度下, 电化学脱附是析氢反应的速度决定步骤.

Hydrogen Evolution Reaction on Nanocrystalline Co-Mo/Ni Composite-Coated Electrodes

Yu Weizeng Ma Jie Chu Yiming Zhu Huizhe Wang Hongjie Liu Shuncheng

(Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100037)

Abstract The electrochemical behaviours of the hydrogen evolution reaction (HER) at electrodes prepared by composite coating of nanocrystalline Co-Mo alloy particles formed by ball milling on nickel base has been studied by using steady-state polarization and ac impedance techniques. The microstructure and the size of the nanocrystals of Co-Mo alloy and the morphology of the composite-coating surface of the electrodes are measured by XRD, TEM and SEM. Results show that

the nanocrystalline Co-Mo alloys prepared by high energy ball milling has high electrocatalytic activity for HER. The electrocatalytic activity for the HER is enhanced and the energy of activation for HER is decreased with increasing milling time. They are attributed to the increase in the real surface areas of the electrode and high proportion of active atoms on the surface of electrodes. The temperature study show that the energy of activation of electrodesorption is the same as the energy of activation of the overall reaction. The reaction rate of HER on the electrodes is proved to be controlled by electrodesorption.

Key words Hydrogen evolution reaction, Nanocrystalline, Co-Mo alloy, Composite coating, Ball milling

References

- 1 杨军, 紫亮, 邓景发等. 非晶态合金作催化材料的研究. 化学学报, 1994, 52(1): 53
- 2 Fan Y, Hu Zheng, Shen J et al. Surface state and catalytic activity of ultrafine amorphous NiB alloy particles prepared by chemical reduction. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, 12: 596~597
- 3 Huot J Y, Trudeau M L, Schulz R. Low hydrogen overpotential nanocrystalline Ni-Mo cathodes for alkaline water electrolysis. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 1317~1321
- 4 Yamashita Hiroya, Yamamura Takeshi, Yoshimori Katsutoshi. The relation between catalytic ability for hydrogen evolution reaction and characteristics of nickel-tin alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140: 2238~2243
- 5 马洁, 蒋雄, 江琳才等. 球磨形成的Ni-Mo纳米晶复合镀层上的析氢反应. 物理化学学报(待发表)
- 6 Fan Chonglun, Piron D L, Sleb Abderrahman et al. Study of electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt molybdenum and cobalt tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 382~387
- 7 Armstrong R D, Henderson M. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 39: 81~90
- 8 Okido M, Depo I K, Capuano G A. The mechanism of hydrogen evolution reaction on a modified Raney nickel composite-coated electrode by ac impedance. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 140: 127~133
- 9 De Giz M J, Ferreira G, Tremiliosi-Filho G et al. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Zn and Ni-S cathodes. *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23: 641~645
- 10 Ohms D, Plzak V, Trasatti S et al. *Electrochemical Hydrogen Technologies. Electrochemical Production and Combustion of Hydrogen*. Amsterdam: Hartmut Wendt Elsevier, 1990: 19~25
- 11 马洁, 蒋雄. 交流阻抗技术研究析氢反应动力学. 应用化学(待发表)