**文章编号**:1673-5196(2019)03-0001-05

# 多孔 Ni-S 合金的制备及其电催化析氢性能

周 琦,汪 帆

(兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃兰州 730050)

摘要:采用化学脱合金化和水热合成的方法,制备多孔 Ni 以及多孔 Ni-S 合金电极.通过 XRD、SEM 表征电极的相结构和表面形貌.在1 mol/L 的 NaOH 溶液中,运用线性扫描伏安曲线(LSV)、交流阻抗曲线(EIS)等测试电极的电催化析氢性能.结果表明:与多孔 Ni 相比,Ni-S 合金具有更低的析氢过电位以及更高的电催化析氢活性. 关键词:脱合金化;水热合成;析氢反应;多孔 Ni-S 合金 中图分类号:TG146.1 文献标志码:A

# Preparation of nano-porous Ni–S-alloy electrodes and their electro-catalytic performance with respect to hydrogen evolution

## ZHOU Qi, WANG Fan

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

**Abstract**: Electrodes of porous monometallic Ni and porous Ni-S alloys were prepared by means of dealloying and hydro-thermal synthesis. Their metallo-graphical structure and surface morphology were characterized with X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). In 1 mol/L NaOH solution, the electro-catalytic performance in connection with hydrogen evolution (HE) of the electrodes was tested by using electrochemical linear voltammetric scanning (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The result showed that the porous Ni-S electrode would exhibit a lower over-potential for HER and a higher electro-catalytic activity of HE than that of the porous Ni electrode.

Key words: dealloying; hydro-thermal synthesis; hydrogen evolution; porous Ni-S alloy

氢能作为一种清洁高效可再生的二次能源,是 未来最有前景的新能源之一<sup>[1]</sup>.电解水制氢是获取 氢气的重要手段,但由于析氢过电位的存在,使得该 方法存在能耗高、效率低的问题.目前的研究一直致 力于通过以下 2 个因素降低析氢过电位:增大电极 的比表面积,以增加电极的反应活性位点,降低电极 析氢过程中的真实交换电流密度;寻找具有高电催 化活性的电极材料<sup>[2-4]</sup>.根据 Brewer-Engel 价键理 论<sup>[5]</sup>,成对 d 电子的过渡态金属与未成对 d 电子的 过渡态金属形成合金后将产生协同作用,提高电极 材料的电催化活性.过渡金属 Ni 外层电子层具有未 成对的 3d 电子,在析氢反应过程中容易与电离出的 氢原子 1s 轨道配对形成 M-H 键,且表现出较快的 反应速率.后来人们为了改善 Ni 电极的电催化活性

和稳定性,在Ni基的基础上,添加一系列金属、非金 属、金属氧化物等,发现当加入元素后与 Ni 基金属 间产生了正协同效应,从而提高了电解水析氢的催 化活性.以 Ni-S 合金为例,挪威 Norsk Hydro 公 司<sup>[6]</sup>最先以 C/Ni 为基底将 S 元素通过电沉积的方 法添加到其中制备出了 Ni-S 合金电极.通过电化学 性能测试发现其具有较低的析氢过电位 60~110 mV,并且长时间电解时结构稳定.Narita<sup>[7]</sup>等研究 了不同 S 质量分数的 Ni-S 合金的晶体结构,发现硫 的含量逐渐升高时合金的晶体结构会从纯 Ni 晶体 结构向非晶态结构转变,当S含量达到某特定范围 内时会出现 Ni 和 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 的混合晶体结构.Paseka<sup>[8]</sup> 的研究发现硫质量分数与电极的析氢催化活性呈正 相关,这种特性与 Ni-S 合金中的晶体结构类型和比 表面积的大小密不可分.曹寅亮等<sup>[9]</sup>发现 Ni-S 合金 较强的析氢活性归结于 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 具有较强的吸附氢能 力,在析氢反应过程中,对活性氢原子表现出瞬间暂

**收稿日期**:2018-07-19

**基金项目**:国家自然科学基金(51661018)

作者简介:周 琦(1963-),女,湖南长沙人,教授.

态行为,具有较强的抗极化能力.本文采用脱合金化 制备纳米多孔 Ni, 通过水热法合成获得纳米多孔 Ni-S合金,对其物相组成、微观结构进行表征,并在  $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 溶液中测试电化学性能.

#### 1 实验

采用分析纯 Ni 块和 Al 块为原材料,按原子分 数15:85 配制块体,将配制好的金属块体依次用丙 酮、酒精多次清洗,并经水冷铜坩埚悬浮熔炼炉熔 炼.将熔炼后的铸态合金打磨破碎放入石英管内,在 氩气氛围下通过加热控制装置将石英管内的合金加 热至熔融状态,在石英管上方通入 0.12~0.15 MPa 压力的氩气,呈液态的合金在氩气冲击下由石英管 末端喷出至以 25 r/s 的转动的铜辊上,合金熔液与 铜辊接触并被甩出发生快速凝固,形成宽度为2~ 5 mm、厚度为 20~50 µm 的合金条带.然后将合金 条带放入质量分数 25 %NaOH 溶液中 65 ℃保温 32 h, 脱合金化后的试样用去离子水与无水乙醇冲 洗至中性.将 0.062 5 mmol/L 的 Cysteine 充分溶解 于 20 mL 水中,然后加入 0.06 g 多孔 Ni 倒入反应 釜中 120 ℃保温 24 h 获得纳米多孔 Ni-S 合金.

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分 析物相组成(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.154 nm, U = 40 kV, 2 $\theta$  = 10°~100°),采用场发射扫描电镜(JSM-6700)测试 样品的微观结构.

将多孔 Ni、Ni-S 合金研磨成粉,与质量分数为 7.5%的乙炔黑和 7.5%的导电石墨混合均匀,滴加 质量分数为5%的聚四氟乙烯乳液和适量无水乙醇 调至糊状,涂覆到预先处理好的泡沫镍集流器上,涂 覆面积为1 cm<sup>2</sup>,60 ℃干燥 10 h,最后将其在 10 MPa下压制成片.电化学测试在辰华 CHI660e 电化 学工作站上进行,采用三电极体系,辅助电极和参比 电极分别为 10 mm×10 mm 铂片和饱和甘汞电极, 电解液为1 mol·L<sup>-1</sup>的 NaOH 溶液.

#### 结果与分析 2

#### 2.1 合金的物相组成与形貌分析

图 1 为前驱体合金 Ni15 Al85 脱合金化前后的 XRD 图,从图中看出,Ni<sub>15</sub> Al<sub>85</sub> 合金由 Al 和 NiAl<sub>3</sub> 两相组成,经脱合金化之后,Ni15 Als5 衍射峰分别位 于44.507°、51.846°、76.370°、92.944°,分别对应于Ni 的(111)、(200)、(220)、(311)晶面,未发现 Al 相, 说明已经完全脱合金化.

图 2 为多孔 Ni-S 合金的 XRD 图,图 3 为图 2 中15°~40°的放大图,从图2、图3可以看出,通过水



图 1 Ni<sub>15</sub> Al<sub>85</sub> 脱合金化前、后 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ni15 Al85 alloy before and after their dealloying



Fig.2 XRD patterns of porous Ni-S alloys



图 3 多孔 Ni-S 合金的 XRD 部分放大图谱 Fig.3 Partial amplification of XRD patterns of Ni-S alloys

热合成制备的 Ni-S 合金除了含有 Ni 基体相,还含 有 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 相和单质 S相.

图 4 为合金脱合金化后的 SEM 图,由图可见, Ni<sub>15</sub>Al<sub>85</sub>合金经脱合金化后形成骨架尺寸 100~200 nm 的蜂窝状形貌,极大程度增大了电极的比表面 积,为电催化析氢反应提供了更多的活性位点. Ni15 Al85前驱体合金在 NaOH 溶液腐蚀过程中,脱 相与脱元素协同进行,Al 和 NiAl。两相形成原电 池,活泼相优先腐蚀,即在固/液界面处优先发生 Al 的腐蚀溶解,生成的 AlO<sup>2-</sup>离子在浓度梯度作用下 不断进入溶液中.随着 Al 的不断溶解,溶液向合金 内部推进,大量 NiAl<sub>3</sub> 相暴露于腐蚀液中发生脱元 素腐蚀,即 NiAl。相中的 Al 原子不断地被腐蚀进入

溶液中,这样,剩余的 Ni 原子通过扩散重组形成图 4 所示的多孔蜂窝状形貌.



(b) 放大50 000倍
 图 4 Ni<sub>15</sub> Al<sub>85</sub> 合金脱合金化后的 SEM 图
 Fig.4 SEM image of Ni<sub>15</sub> Al<sub>85</sub> alloy after dealloying

图 5 为 Ni-S 合金的 SEM 图,从图中可以看出, 经过水热合成,在原有的纳米多孔 Ni 基体上生成了 宽度约为  $1\sim 2 \mu m$  的棒状结构,结合 XRD,此结构 为 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>和 S 相的混合物质.由于基体 Ni 的部分多 孔骨架结构被覆盖,导致合金电极的整体比表面积 有所降低.



(a) 放大2 000倍



(b) 放大5 000倍图 5 Ni-S 合金的 SEM 图Fig.5 SEM image of Ni-S alloy

#### 2.2 电极的电催化析氢性能

在相同的实验条件下,电极析氢过电位的高低 决定了析氢活性的高低,过电位越低,析氢活性越高.图 6 为多孔 Ni 和 Ni-S 合金在 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH(25 ℃)溶液中的线性扫描伏安曲线,由图可 见,S元素的加入在一定程度上提高了电极的电催 化析氢性能,通过水热合成所得到的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 相具有 极强的氢吸附能力,能够在电极发生析氢反应之前 吸附大量的氢原子达到饱和,进而提高了电极的抗 极化能力,使电极的析氢性能得到提升,同时提高了 电极的抗断电能力<sup>[10]</sup>.结合 Ni-S 合金的 SEM 图, 虽然 S 元素的加入使得电极的比表面积降低,但由 于 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 相对析氢性能的提升大于比表面积降低所 带来的损失,使得电极的电催化析氢性能提高.在相 同电流密度 40 mA·cm<sup>-2</sup>条件下,多孔 Ni-S 合金 电极的析氢电位比多孔 Ni 正移了 33 mV.



Fig.6 Cathodic polarization curves of different electrodes



Fig.7 Tafel curves of different electrodes

图 7 为不同电极的阴极极化曲线在较大极化时 得到的 Tafel 曲线.根据 Tafel 关系式: $\eta = a + b \lg i$ , 其中: $a = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_0$ , $b = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$ ,  $\eta$  为过电位(单 位为 V),i 为电流密度(mA · cm<sup>-2</sup>),T 为温度,R 为气体参数,n 为转移电子数,F 为法拉第常数,a为传递系数.经过线性拟合,得到 2 个不同电极的析 氢动力学参数见表 1.结果表明,多孔 Ni-S 合金电极 具有较高的电催化析氢性能,它的表观活化能是多 孔 Ni 电极的 1.89 倍.

表 1 不同电极的析氢动力学参数 Tab.1 Kinetic parameters of hydrogen evolution of different electrodes

	1		
电极	a/V	$b/\mathrm{V}$	$i_0/({\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$
Ni	0.48	0.23	$7.02 \times 10^{-3}$
Ni-S	0.58	0.31	$1.33 \times 10^{-2}$

为了进一步研究电极的析氢反应,在1 mol • L<sup>-1</sup>NaOH 溶液中测试 Ni-S 合金在不同过电位下 (相对于开路电位-0.573 V)的交流阻抗(如图 8 所 示),同时采用 ZsimpWin 软件拟合模拟电路(如图 8 插图所示), 拟合参数见表 2, 其中 R。代表溶液阻 抗,R<sub>et</sub>代表法拉第阻抗,C<sub>d</sub>代表电极的双电层电容. 从表中可以看出,随着过电位的增大,溶液电阻 R。 和法拉第阻抗 R<sub>et</sub>均呈现减小的趋势,但溶液电阻 整体波动范围很小,而法拉第阻抗下降的趋势比较 大,从 50~200 mV 区间共降低了 138.5 Ω • cm<sup>2</sup>,同 时结合表1中Ni-S的析氢动力学参数,Tafel斜率 大于 120 mV,表明 Ni-S 合金电极的析氢步骤受电 化学反应过程控制.另外,从图 8 Nyquist 图可以看 出,随着过电位的增大,感抗弧的形状基本保持不 变,说明 Ni-S 合金电极在电催化过程中具有良好的 稳定性[11-13].





Fig.8 Electrochemical impedance spectrum of porous Ni-S electrode under various over-potentials and its fitted equivalent circuits (inset)

#### 表 2 多孔 Ni-S 等效电路图各元件参数

Tab.2 Component parameters of equivalent circuit of porous Ni-S

$\eta/\mathrm{mV}$	$R_{\rm s}/(\Omega\cdot{ m cm}^2)$	$R_{ m ct}/(\Omega \cdot { m cm}^2)$
50	2.238	495.3
100	2.228	467.5
150	2.222	419.5
200	2.220	356.8

采用恒电位阶跃法( $\Delta E = -10$  m)测试多孔 Ni-S 合金电极的电化学比表面积,其 *I*-t 响应曲线 如图 9 所示.由图可见,2 种电极的曲线末端都趋近 于 0,故可认为流经电极的电流都用于双电层电容 充电.利用下列公式计算电极的电化学比表面积:

$$C_{\rm d} = \Delta Q / \Delta E$$
  

$$S_{\underline{3}\underline{3}\underline{3}} = C_{\rm d} / (20 \ \mu \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$$
  

$$r = S_{\underline{3}\underline{3}\underline{3}} / S_{\underline{3}\underline{3}\underline{3}}$$

其中: $\Delta Q$  为双电层充放电量,由 I-t 曲线积分可得;  $C_{d}$  为电极的微分电容;20  $\mu$ F·cm<sup>-2</sup>:纯汞电极的 双电层电容值,以此为基准.



Fig.9 *I* vs *t* response curves of different electrodes

利用上述公式计算的电极表面参数见表 3,从 表中可以看出,多孔 Ni 具有较大的真实表面积,是 多孔 Ni-S 的 1.47 倍,结合图 5 的 SEM 图,说明 S 的加入在一定程度上降低了电极的真实表面积,但 从图 6 的阴极极化曲线可以看出,Ni-S 合金具有较 大的电催化析氢活性,进一步证明了 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 相在电 极析氢活性中的优越性.

表 3 不同电极的表面参数 Tab.3 Surface parameters of different electrodes

	•		
电极	$C_{\rm d}/(\mu { m F} \cdot { m cm}^{-2})$	$S_{ m{4}gs}/ m{cm}^2$	r
Ni	153 000	7 650	7 650
Ni-S	104 000	5 200	5200

### 3 结论

Ni<sub>15</sub> Al<sub>85</sub> 通过化学脱合金化得到多孔 Ni,利用水热合成在 120 ℃保温 24 h 成功制得多孔 Ni-S 合金.

2) 在室温下,与多孔 Ni 相比较,Ni-S 合金具有 更低的析氢过电位,在相同电流密度 40 mA • cm<sup>-2</sup> 条件下,多孔 Ni-S 合金电极的析氢电位比多孔 Ni 正移了 33 mV,说明 Ni-S 合金所形成的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 相具 有较高的电催化析氢活性.

3) 由 SEM 图和 I-t 响应曲线可以看出,S 的加

入降低了电极的比表面积,但是 Ni-S 合金同样具有高的电催化析氢活性,即 Ni-S 合金形成的 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 相对析氢性能的提升大于比表面积降低所带来的损失,使得电极的整体电催化析氢性能提高.

#### 参考文献:

- [1] 李 虹,爰 黎.新兴能源技术与应用 [M].北京:国防工业出版社,2007.
- [2] 徐 超.碱性电解水析氢合金现状 [D].长沙:湖南大学,2011.
- [3] 杜晶晶.纳米多级孔镍合金复合合金的制备及电催化析氢性能 研究 [D].长沙:中南大学,2014.
- [4] 孔亚鹏,陈建设,刘奎仁,等.脉冲镀 Ni-Mo-Co 合金镀层及其析 氢性能 [J].东北大学学报(自然科学版),2016,37(6):815-819.
- [5] JAKŠIČ M M. Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the brewer-engel theory for bonding in metals and intermetallic phases [J]. Electrochimica Acta, 1984, 29 (11): 1539-1550.
- [6] Norsk Hydro Oslo.Electrolyte cell active cathode with low overvoltage:Nederlands Patent,7801955 [P].1978-05-01.

- [7] NARITA A, WATANABE T, TANABE Y. Preparation for Ni-S amorphous alloy by electroplating method [J]. Rapidly Quenched Metals, 1985(1):133-137.
- [8] PASEKA I. Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni-P and Ni-S electrodes and the internal stress in a layer of these electrodes [J].Electrochimica Acta,2001,47(6):921-931.
- [9] 曹寅亮,王 峰,刘景军.镍硫析氢活性阴极的电化学制备及其 电催化机理[J].物理化学学报,2009,25(10):1979-1984.
- [10] 曹寅亮.高活性镍基析氢电极的制备及其在碱性条件下析氢 行为研究 [D].北京:北京化工大学,2013.
- [11] MÜLLER J T, URBAN P M, HÖLDERICH W F. Impedance studies on direct methanol fuel cell anodes [J]. Journal of Power Sources, 1999, 84(2):157-160.
- [12] HSING I M, WANG X, LENG Y J. Electrochemical impedance studies of methanol electro-oxidation on Pt/C thin film electrode [J].Journal of the Electrochemical Society A,2002, 149(5):615-621.
- [13] LIU Y C, QIU X P, ZHU W T, et al. Impedance studies on mesocarbon microbeads supported Pt-Ru catalytic anode [J]. Journal of Power Sources, 2003, 114(1):10-14.