

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0158- 05

镍合金用作电解水析氢阴极的发展现状^①

韩 庆, 魏绪钧, 刘奎仁

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

[摘 要] 较为系统地讨论了以电沉积方法制备的镍合金用作电解水析氢阴极的发展状况。分类叙述了目前镍合金阴极的主要研究成果, 重点比较了此类电极的电化学性能, 同时指出了其优缺点及应用前景, 并提出了镍合金材料在实际应用中必须解决的几个问题。

[关键词] 镍合金; 析氢反应; 电解

[中图分类号] TQ 151

[文献标识码] A

在化石燃料逐渐短缺的今天, 氢气作为一种可贮存、无污染、可再生的优质能源, 受到全球的普遍重视。其中, 电解水制氢是一种操作简单、技术成熟的大规模制氢方法; 但目前存在的最大问题是电能消耗大, 导致成本增加。在电解水制氢所消耗的电能中, 析氢(HER)和析氧(OER)过电位大约占槽电压的 $1/3$ ^[1], 而目前广泛使用的低碳钢和镀 Ni 阴极的电效率低下(50%), 其析氢过电位分别为 380 mV 与 480 mV, 因此开发能够有效降低阴极析氢过电位的新型阴极材料也就成为各国科研工作者争相研究的热门课题。镍合金电极以制备方法简单、成本低, 同时具有良好的电化学性能和较好的耐蚀性而受到广泛关注。

镍合金电极的研究具有相当长的历史。早在 20 世纪 60 年代, Norsk Hydro 就获得 Ni-S 合金用作电解水析氢阴极专利, 但析氢阴极真正得到发展是在 20 世纪 80 年代以后, 多种性能优良的合金材料被开发出来, 如 Raney Ni, Ni-Mo, Ni-Mo-Fe, Ni-S 等。

纵观 30 多年来的研究成果, 镍合金电极主要有 2 个发展方向。一是提高电极的真实表面积, 即增大电极的表面粗糙度, 以降低电解过程中电极表面的真实电流密度, 达到降低析氢过电位的目的。在这类电极中, Raney Ni 是典型代表。但该电极具有一个致命的弱点, 其抗逆电流氧化能力较差, 在长时间断电情况下, 电极中的催化组分会溶解析出, 导致电极的活性大大降低, 所以目前科研工作者们致力于研究在该合金层下喷涂一层储氢合金薄

膜, 通过大量吸附氢来解决该问题^[2]。另一个发展方向是提高电极本身的电化学活性, 即寻找高催化活性的新型析氢材料。在下面的论述中, 作者将对已有的新型析氢材料研究成果进行分类比较, 并对以后的发展作出预测。

1 镍合金电极的分类

按照构成合金的元素种类不同, 可将镍合金电极分为金属-金属和金属-非金属 2 类; 而按照元素数目的不同, 又可分为二元合金和三元合金。主要的镍合金电极如表 1 所示。

表 1 镍合金析氢阴极的分类

Table 1 Sorts of nickel alloy cathodes for HER

Element category	Binary alloys	Ternary alloys
Metal-metal	Ni-Mo ^[3~8] , Ni-W ^[5,6] , Ni-Sn ^[9] , Ni-Zn ^[6,10,11] , Ni-Fe ^[6,12] , Ni-Co ^[6,13] , Ni-Cr ^[6] , Ni-S ^[10,19~24] , Ni-P ^[25~27]	Ni-Fe-Zn ^[11] , Ni-Mo-W ^[14] , Ni-Co-Zn ^[11] , Ni-Mo-Fe ^[14~16] , Ni-Mo-Co ^[14,17] , Ni-Mo-Cd ^[18] , Ni-Co-Cr ^[14] , Ni-Mo-P ^[28] , Ni-Zr-P ^[29]
Metal-nonmetal	Ni-S ^[10,19~24] , Ni-P ^[25~27]	Ni-Mo-P ^[28] , Ni-Zr-P ^[29]

2 镍合金电极的性能比较

2.1 金属-金属类

2.1.1 二元合金

二元合金电极主要包括 Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Fe 与 Ni-Co 等。其中, Ni-Mo 合金比较有代表性, 也

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59874011)

[收稿日期] 2001- 01- 16; [修订日期] 2001- 02- 20

[作者简介] 韩 庆(1975-), 男, 博士研究生。

是在碱性水溶液中对析氢反应催化活性最强的二元合金之一。由于 Ni, Mo 对氢原子的吸附一个较弱、一个较强, 合金化后, 使电极对氢的吸附强度变得更有利于析氢^[3]。Crousier 等认为, 电极基底吸附氢的能力会对镀层结构及性能产生极大影响, 对于像玻璃碳这样不吸氢的基底, 可以形成很厚的、非晶态镀层; 对于吸氢能力较强的基底, 如 Pd, 则无法得到 Ni-Mo 合金镀层; 而像 Ni, Fe 这类吸氢能力一般的基底, 其金属结构在电沉积 Ni-Mo 合金的过程中起着重要的作用^[4]。

析氢活性按 Ni-Mo> Ni-Zn> Ni-Co> Ni-W> Ni-Fe> Ni-Cr 的顺序排列, 所有这些合金电极对析氢反应的催化能力均远高于工业上使用的 Fe 电极^[6], 具体的数据如表 2 所示。

从表 2 中可以看出, Ni-Mo 合金对析氢反应的催化活性是这类电极中最高的, 但在制备过程(电沉积)中, 由于阴极表面大量析氢, 同时阳极表面析氧, 会严重影响电沉积过程中的电流效率, 造成电能消耗; 另外, 在间歇电解条件下, 该合金的电化学稳定性不够理想, 析氢反应活性退化快^[15]。

Hu 等试图在泡沫镍基底与 Ni6Mo 镀层之间

附着一层 TiO₂ 提高镀层的稳定性。在电解过程中, TiO₂ 可以吸附大量的氢, 在电解间歇时, 通过吸附氢放电以降低 Ni-Mo 电极的溶解损失, 维持其催化活性。该方法取得了不错的效果, 在电流密度为 2 kA/m², 70 ℃和 30% KOH(质量分数)中, 其析氢过电位仅为 60 mV。

2.1.2 三元合金

在 Ni-Mo 合金的基础上, 人们又选择了多种元素作为添加剂进一步提高镍合金电极的电化学活性。通过研究发现, 第 3 种合金元素加入绝大多数有利于提高镀层的表面粗糙度, 进而提高电极对析氢反应的催化活性。

电极对析氢反应的催化效果按 Ni-Mo-Fe> Ni-Mo-Cu> Ni-Mo-Zn> Ni-Mo-Co≈Ni-Mo-W> Ni-Mo-Cr> 镀 Ni 片顺序排列。具体数据如表 3 所示^[14]。

Ni-Mo-Fe 合金电极具有极佳的电化学性能。胡伟康等通过正交实验, 确定了最佳的镀液配方, 并根据此配方得到了非晶态的 Ni_{41.5}Mo_{35.5}Fe_{23.0}镀层, 重点考察了镀层在连续电解和间歇电解, 甚至更为恶劣的条件(正负极发生短路)下的电化学稳定性, 结果表明, 该电极在多种情况下具有良好的析

表 2 二元金属-金属类活性析氢电极的电化学性能

Fig. 2 Electrochemical properties of binary metal-metal and Fe electrodes

Material	T / K	b / (mV•dec ⁻¹)		Activated energy / (kJ•mol ⁻¹)		η ₃₀₀ / mV
		J < 500 A / m ²	J > 500 A / m ²	Low η	High η	
Ni-Mo	353	110	180	2.3	2.0	185
Ni-Zn	353	50	175	52.63	38.28	225
Ni-Fe	353	25	150	63.8	17.06	270
Ni-W	353	25	225	58.03	7.66	280
Ni-Co	353	35	245	109.3	24.22	240
Ni-Cr	353	150	170	22.17	19.49	445
Fe	353	135	125	59.8	68.1	510

Electrolyte —6 mol / L NaOH; η₃₀₀ —HER overpotential at current density of 3 kA / m²

表 3 三元金属-金属类活性析氢电极的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical properties of ternary metal-metal HER electrodes

Material	T / K	b / (mV•dec ⁻¹)		Activated energy / (kJ•mol ⁻¹)		η ₃₀₀ / mV
		J < 500 A / m ²	J > 500 A / m ²	Low η	High η	
Ni-Mo-Fe	353	115	165	4.78	4.308	187
Ni-Mo-Cu	353	28	180	44.6	9.57	190
Ni-Mo-Zn	353	24	116	81.37	30.64	220
Ni-Mo-W	353	28	150	86.16	26.42	265
Ni-Mo-Co	353	26	140	76.59	26.42	270
Ni-Mo-Cr	353	32	165	114.8	49.78	350

氢反应催化活性^[15]。Arul 则认为,在工业条件下,与传统的低碳钢电极相比,使用 Ni-Mo-Fe 合金电极时,电解槽的操作电压可降低 0.3 V^[16]。Fan 等通过不同工艺制备出了活性极高的 Ni-Mo-Co 合金电极,在以 3 kA/cm² 的电流密度电解时,阴极析氢过电位仅为 127 mV,并将 Ni-Mo-Co 合金电极的高活性归因于电极具有极大的活性表面^[17]。

Ni-Mo-Cd 也是一类析氢活性较高的电极。Simpraga 通过研究发现,镀液中 Cd 的沉积会影响 Ni-Mo 合金镀层中 Ni 和 Mo 的摩尔比,并能够起到增大电极表面粗糙度的作用;但是,沉积在 Ni-Mo-Cd 镀层中的 Cd 元素只有在有限的含量范围内(最高含量为 1.6%,质量分数)才能对电极性能产生影响,多余的 Cd 不会进一步影响电极的电化学性能^[18]。

Giz 等研究了 6 mol/L KOH 溶液浸出后的 NiFeZn 合金镀层的析氢活性,在 80 °C, 1 mol/L NaOH 溶液中,以 1.35 kA/m² 电流密度电解时,析氢过电位为 104 mV。EDX 分析发现,浸出后 Zn 的含量大大降低,Fe 富集于电极表面,同时镀层中 Fe 的含量基本无变化,一直保持在极低水平(仅为 1%,摩尔分数);并得出结论在该镀液体系中,不能靠提高镀液浓度的方法来提高镀层中的 Fe 含量,否则会导致镀层与基底之间的结合力下降^[1]。

2.2 金属-非金属类

2.2.1 二元合金

二元合金电极主要包括 Ni-S 和 Ni-P。

1) Ni-S 合金电极

Ni-S 合金电极是一类比较有应用前景、研究得比较透彻的析氢阴极。Ni-S 合金的主要制备方法是在传统的瓦特浴体系溶液中添加 CS(NH₂)₂^[19, 20~21], KSCN^[22], NaSCN^[23] 或 Na₂S₂O₃^[24] 等作为硫源制备而成,在形成 NiS_x 非晶态或微晶结构时(含 S 量约为 17%~20%,质量分数)电极对析氢反应的电化学催化活性达到最高。Norsk Hydro 在多孔 Ni/C 基底上通过电沉积方法得到了 Ni-S 合金,在 80 °C, 1 kA/m² 电流密度下电解 25% KOH(质量分数)溶液时,其析氢过电位仅为 60~110 mV,并可在 4 个月内保持稳定^[19]。Sabala 与 Paseka 使用非晶态 Ni-S 合金作为析氢阴极在隔膜式电解槽上进行了小试(工业条件下),电极面积为 100 cm²,电解时间为 7 个月,结果证明电流效率可达 95%,阴极析氢过电位与低碳钢相比可降低约 250 mV;并且认为,在电解刚开始的几个

小时内,随着以 SO₄²⁻ 和 CS(NH₂)₂ 等形式吸附在电极表面的 S 不断损失,暴露的活性面积不断增大,电极的析氢活性得到较大提高;而 Fe 在电极表面的沉积是该电极活性降低的主要原因^[20]。在经过长时间电解之后,可以使用三角波循环伏安法使该电极在一定程度上重新活化。Ni-S 合金电极之所以具有如此高的电化学活性,是因此在析氢反应过程中电极表面层存在大量的吸附氢,而热处理会同时降低其电化学活性和对氢的吸附能力^[21]。Hine 等^[22] 利用 KSCN 作为硫源制得的 Ni-S 合金电极在使用大电流(电流密度为 15 kA/m²,其它条件均为工业操作条件)电解 150 天的过程中,发现该电极的析氢活性随时间的推移而呈逐渐下降的趋势;但在 0.25 kA/m² 电流密度下电解时,电极可在 6 个月内保持稳定。Gonzalez 等^[23] 认为,随着温度不断提高, Ni-S 合金电极的析氢活性不断增强,具体体现为析氢过电位和 Tafel 斜率降低;通过交流阻抗的测定,确定了在电解过程中的析氢反应分为 2 个步骤,即电化学和电化学脱附步骤,其中电化学脱附步骤是控制步骤。

2) Ni-P 合金电极

Ni-P 合金电极最早是作为防护性镀层出现的,在近几十年来才开始被研究用于电解水析氢阴极。Paseka^[25] 认为, P 含量为 3%(质量分数)的合金电极电化学析氢活性最高,更高的 P 含量只会降低其活性;而 Podesta^[26] 认为,热处理可使含 P 25.9%(摩尔分数)的 Ni-P 电极活性有很大提高;对于含 P 12.5%(摩尔分数)的电极来说,热处理将降低其析氢活性。Shervedani 的研究结果表明,对于 P 含量较高的 Ni-P 合金电极来说,各种预处理方法(包括热处理、酸浸出等)均不能有效提高其析氢活性;低 P 合金的活性较高,但预处理会降低其析氢活性^[27]。从总体上来说, Ni-P 合金对析氢反应的催化活性并不高(通过电化学参数的测定而知)。另外, Paseka 虽然得到了析氢活性较高的 P 含量为 3%(质量分数)的 Ni-P 合金电极,但根据配方,其镀液的 pH 值为 1~2,在电沉积过程中阴极会大量析出氢气,电流效率仅为 30%^[25]。de Giz 等^[28] 认为,非晶态 Ni₇₀P₃₀ 合金之所以析氢活性低,是由于 P 的引入和非晶态结构对 Ni 的性能有负面影响,对于析氢材料来说,仅有非晶态结构是不够的,还必须具备正确的物质组成。

2.2.2 三元合金

虽然 Ni-P 合金不适合作为析氢阴极,但它具有优良的力学性能和耐蚀性,可以考虑在 Ni-P 合

金中添加其它元素, 以提高其电化学活性。Shervedani 研究了 $\text{Ni-Mo-P}^{[29]}$ 与 $\text{Ni-Zr-P}^{[30]}$ 合金电极, 发现在电极的制作过程中采用分步电沉积方法。不仅可以有效地提高电极的电化学活性, 而且能够增强镀层与基底之间的附着性。首先在最底层镀 Ni, 中间层为 Ni-P 合金镀层, 最外层才是 Ni-Zr-P 与 Ni-Mo-P 合金镀层。稳态极化曲线表明这 2 种新型电极具有良好的电化学活性, 这主要归功于电极的表面粗糙度很大。从制备工艺来看, 其致命的缺点就是流程过于复杂, 不适合工业应用, 但仍不失为一个很有发展前途的研究方向。

鉴于非晶态合金具有诱人的力学和电磁性能, de Giz 指出, 在镀液中添加第 3 组分 (Co, Fe) 会产生协同效应, 从而大大提高 NiP 合金的电化学性能^[28], 如表 4 所示。

表 4 金属-非金属类合金活性析氢电极的电化学性能

Table 4 Electrochemical properties of metal-nonmetal HER electrodes

Material	$b/(mV \cdot \text{dec}^{-1})$		$J/(mA \cdot m^{-2})$		η_{135}/V
	Low J	High J	Low η	High η	
$\text{Ni}_{72}\text{Fe}_1\text{P}_{27}$	22	42	6.33	7.86	0.312
$\text{Ni}_{40}\text{Co}_{23}\text{P}_{37}$	57		2.03		0.637
$\text{Ni}_{70}\text{P}_{30}$	115		2.90		1.239

3 结束语

Ni 合金电极对析氢反应的催化活性较高。就电化学活性方面, 几乎所有的 Ni 合金电极均强于目前工业上广泛使用的低碳钢和镀 Ni 阴极。但是, 考虑到氯碱工业已成功开发出了过电位仅为 30 mV 的 DSA 阳极, 故在今后的研究中, 应该在提高电极的表面粗糙度的同时进一步研制活性更高的合金材料。众所周知, 过渡族元素具有特殊的 d 电子层结构, 是目前公认的电化学活性最高的电极材料, 因而该族元素 (尤其是 Ni 元素) 合金仍将是研究的主要方向。对于 Ni 合金电极来说, 多元合金材料将成为该技术发展的主流。

当然, 要实现新型阴极材料的大规模推广应用, 还必须解决好一些重要的问题, 如电极的抗逆电流氧化性能、大面积 Fe 网电镀、电解槽的安装与启动等因素对电极可能造成的影响, 大型槽电解还需考虑电流的二次分配、电极副反应、电解液浓度变化等问题。因此, 有必要进一步研究 Ni 合金电极应用特性。

[REFERENCES]

- [1] Giz M J, Bento S C, Gonzalez E R. NiFeZn codeposit as a cathode material for the production of hydrogen by water electrolysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000, 25: 621– 625.
- [2] Yoshida N, Yoshitake M, Endoh E, et al. Development of highly durable low hydrogen overvoltage cathode in chlor-alkali cells [J]. Int J Hydrogen Energy, 1989, 14: 137– 140.
- [3] MA Jie(马 洁), JIANG Xiong(蒋 雄), JIANG Lincai(江琳才), et al. 球磨形成的 NiMo 纳米晶复合镀层上的析氢反应 [J]. J of Physical Chemistry(物理化学学报), 1996, 12: 22– 28.
- [4] Crousier J, Eyraud M, Arvia C. Influence of substrate on the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys [J]. J Appl Electrochem, 1992, 22: 749– 753.
- [5] Fan Chonglun, Piron D L, Vasu K I. Study of electrodeposited nickel-molybdenum, nickel-tungsten, cobalt-molybdenum and cobalt-tungsten as hydrogen electrodes in alkaline water electrolysis [J]. J Electrochem Soc, 1994, 141: 382– 386.
- [6] Arul R I. Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline water electrolytic cells [J]. J Appl Electrochem, 1993, 28: 4375– 4380.
- [7] Hu C C, Weng C Y. Hydrogen evolving activity on nickel-molybdenum deposits using experimental strategies [J]. J Appl Electrochem, 2000, 30: 499– 504.
- [8] Hu Weikang, Lee Ja-Young. Electrocatalytic properties of $\text{TiO}_2/\text{Ni-Mo}$ composite electrodes for hydrogen evolution reaction [J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23: 253– 256.
- [9] Tanaka S, Hirose N, Tanaki T. Evaluation of Raney-Ni cathodes prepared with tin powder [J]. Int J Hydrogen Energy, 2000, 25: 481– 485.
- [10] de Giz M J, Ferreira M, Gonzalez E R. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on NiZn and NiS cathodes [J]. J Appl Electrochem, 1988, 18: 798– 803.
- [11] de Giz M J, Machado S A S, Avaca L A, et al. High area NiZn and NiCo-Zn codeposits as hydrogen electrodes in alkaline solutions [J]. J Appl Electrochem, 1992, 22: 973– 977.
- [12] de Carvalho J, Machilda K, Enyo M, et al. Electrodeposits of iron and nickel-iron for hydrogen evolution in alkaline solutions [J]. Int J Hydrogen Energy, 1989, 14: 163– 166.

- [13] Miao H J, Liu T C, Zhang B, et al. Composite coating electrodes for hydrogen evolution reaction [J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38: 1079– 1085.
- [14] Arul Raj I, Vasu K I. Transition metal based cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution: electrocatalysis on nickel based ternary electrolytic codeposits [J]. *J Appl Electrochem*, 1992, 22: 471– 478.
- [15] HU Wei kang(胡伟康), ZHANG Yong-sheng(张允什), SONG De-yin(宋德瑛), et al. 非晶态 Ni-Mo-Fe 合金作电解水析氢反应阴极[J]. *Functional Materials (功能材料)*, 1995, 26: 456– 458.
- [16] Arul R I. On the catalytic activity of Ni-Mo-Fe composite surface coatings for the hydrogen cathodes in the industrial electrochemical production of hydrogen [J]. *Applied Surface Science*, 1992, 59: 245– 249.
- [17] Fan Chonglun, Piron D L, Paradis P. Hydrogen evolution on electrodeposited nickel-cobalt-molybdenum in alkaline water electrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39: 2715– 2722.
- [18] Simpraga R, Bai L, Conway B E, et al. Real area and electrocatalysis factors in hydrogen evolution kinetics at electrodeposited Ni-Mo and Ni-Mo-Cd composites [J]. *J Appl Electrochem*, 1995, 25: 628– 641.
- [19] Norsk Hydro, Oslo. Electrolyte Cell Active Cathode with Low Overvoltage [P]. Netherlands Patent 7801955, 1978.
- [20] Sabela R and Paseka I. Properties of Ni-S_x electrodes for hydrogen evolution from alkaline medium [J]. *J Appl Electrochem*, 1990, 20: 500– 505.
- [20] Paseka I. Sorption of hydrogen and kinetics of hydrogen evolution on amorphous Ni-S_x electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1993, 38: 2449– 2454.
- [22] Hine F, Yasuda M, Watanabe M. Studies of the nickel-sulphur electrodeposited cathode [J]. *Denki Kagaku*, 1979, 47: 401– 407.
- [23] Gonzalez E R, Avaca L A, Tremilios-Filho G, et al. Hydrogen evolution reaction on Ni-S electrodes in alkaline solutions [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1994, 19: 17– 25.
- [24] DU Min(杜敏). 电沉积 Ni-S 非晶态合金用作碱液电解析氢阴极的研究[M]. Dongbei: Dongbei University Press (东北大学出版社), 1996. 67– 69.
- [25] Ivo Paseka. Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth Ni-P_(x) electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1995, 4: 1633– 1638.
- [26] Podesta J J, Arvia A J, Piatti R C V, et al. Studies of the Ni-P electrodeposited cathode [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1995, 17: 9– 15.
- [27] Reza Karimi Shervedani, Andrzej Lasia. Study of the hydrogen evolution reaction on Ni-P electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(2): 511– 519.
- [28] de Giz M J, Tremilios-filho G, Gonzalez E R, et al. The hydrogen evolution reaction on amorphous nickel and cobalt alloys [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1995, 20: 423– 426.
- [29] Reza Karimi Shervedani, Andrzej Lasia. Study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Mo-P electrodes in alkaline solutions [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145 (7): 2219– 2225.
- [30] Reza Karimi Shervedani, Andrzej Lasia. Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-zinc-phosphorous electrodes [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144 (8): 2652– 2657.

Development of nickel alloys as HER cathodes for water electrolysis

HAN Qing, WEI Xu-jun, LIU Ku-ren

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China)

[Abstract] The development of nickel alloys made by electrodeposition and applied in water electrolysis was discussed systematically. Their electrochemical properties were compared with each other and the advantages and disadvantages of all kinds of nickel alloys were pointed out. Furthermore, their future application was discussed. Several essential problems in application were figured out in the end.

[Key words] nickel alloy; HER (hydrogen evolution reaction); electrolysis

(编辑 杨兵)