

[文章编号] 1004- 0609(2000)04- 0564- 05

化学复合镀制备高活性节能 NiCo₂O₄ 电极^①

陈建军¹, 杨建红¹, 刘业翔¹, 李庆余¹, 危爱芳²

(1. 中南工业大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 湖南铁合金厂, 湘乡 411400)

[摘要] 在贱金属铁基表面化学镀 Ni-Cr-P, 然后通过化学复合镀制得 Ni-Cr-P-Al₂O₃ 底层, 复合镀层用 NaOH 溶液浸出, 可制得新型 Ni-Cr-P 微孔活性中间层。在中间层上再涂覆匹配性较好的 NiCo₂O₄ 表面活性层, 该表面活性层由一定浓度配比的 Ni(NO₃)₂ 和 Co(NO₃)₂ 通过高温热解而成。X 射线衍射结果表明表面活性层是由 NiCo₂O₄ 组成, 不存在 NiO 和 Co₃O₄ 的独立相。这种新型表面活性层用于碱性水电解时具有析氧催化活性高, 稳定性好等特点。

[关键词] 化学复合镀; 碱性水电解; 节能

[中国分类号] TQ 151.1

[文献标识码] A

在碱性水电解制备氧气的过程中, 存在一个不可避免的高电能消耗问题, 造成能耗高的主要原因之一是析氧过电位较高。因此, 如何提高电极的电催化活性, 降低过电位, 已成为当今电解工业所面临的一个重大研究课题。文献[1~ 4]报导了 Ni、Raney Ni、离子注入镍阳极、Ni(OH)₂ 催化镍阳极、NiCo₂O₄、Co₃O₄、AB₂O₄(A= Ni; B= Al, Mn, Fe, Cr, Cu) 涂层阳极, La_{1-x}Sr_xCoO₃ 钙钛矿型氧化物, ABO₂(A= Pt, Pd; B= Co, Rh), 贵金属或其氧化物^[2]催化阳极, 考虑到电极材料的经济适用性及电催化活性, 尖晶石型 NiCo₂O₄ 和 Co₃O₄ 电催化阳极引起了人们的极大兴趣, Tseung 等对其进行了较为深入的研究, Martin L, Diette J 等用掺杂稀土来提高电极的催化活性, 取得了较好的结果。

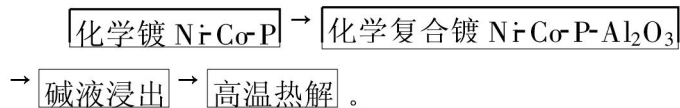
近年来, 许多研究者对碱性水电解节能活性阳极进行了大量试验, 但化学复合镀却很少见报道。本文作者通过化学复合镀获得了新型 Ni-Cr-P, 以其作中间层再涂覆匹配性较好的 NiCo₂O₄ 活性层, 从而制得节能 NiCo₂O₄ 电极。由于化学复合镀具有制作简单、操作方便、可适用于大批量生产、而且制得的镀层具有仿形性好、分布均匀等特点, 因此, 本研究对碱性水电解制备新型节能电催化活性阳极提供了一条新途径。

1 实验

1.1 实验仪器及电极制作工艺

主要仪器有 DHZ-1 型电化学综合测试仪, UJ-25 型高电势电位差计和 PZ-8 数字电压表。

电极制作工艺为:



镀锌铁皮经除油去氧化皮处理后的铁片作电极基材, 在铁基上化学镀 Ni-Cr-P, 镀液组成及工艺参数为:

NiCl ₂ ·2H ₂ O	10 g/L
CoCl ₂ ·2H ₂ O	30 g/L
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	85 g/L
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	20 g/L
NH ₄ Cl	50 g/L
PH(用氨水调节)	9.0
温度	87 ℃
时间	2 h

其中一批电极是在化学镀 Ni-Cr-P 的底层上涂刷 2.0 mol/L 的 Ni(NO₃)₂-CO(NO₃)₂ 混和液, 烘干, 烧结, 重复 8~ 10 次, 最后一次分别在 250 ℃, 300 ℃, 350 ℃, 400 ℃及空气气氛中热解 1 h, 即可制得 Ni_xCo_{3-x}O₄ 活性电极。另一批电极是在上述化学镀液的基础上添加少量 Al₂O₃ 粉或 Al 粉(化学纯, 10~ 20 μm), 在快速搅拌及相同工艺条件下, 进行化学复合镀 Ni-Cr-P-Al₂O₃(或 Al 粉) 0.5 h。将镀覆后的复合镀层在 60 ℃, 5 mol/L NaOH 溶液中浸出 4 h, 洗涤干燥后, 涂刷 Ni(NO₃)₂-CO(NO₃)₂

① [基金项目] 国家教育部优秀青年教师基金资助项目(1998 年)

[收稿日期] 1999- 09- 22; [修订日期] 1999- 11- 25

[作者简介] 陈建军(1965-), 男, 博士, 工程师。

的混和液, 烘干, 烧结数分钟, 重复 8~10 次, 最后一次在高温下热解 1 h, 即可得到多孔活性电催化阳极, 将电极的活性层部分留下 0.15~0.30 cm² 作电化学测试, 其余部分用 AB 胶密封。

1.2 电化学测试

在 25 °C, 30% NaOH 溶液中, 测试了电极的稳态极化曲线, 扫描速度为 0.7 mV/s, 电势扫描范围为 0~1.0 V, 参比电极为自制的 10 mol/L NaOH/HgO, Hg 电极。

2 结果与讨论

2.1 活性层组成及热处理温度对电极电催化活性的影响

通过测试不同活性层组成和不同热处理温度制得的电极的稳态极化曲线, 作出其相应的 Tafel 曲线, 求出各电极的析氧动力学参数, 如表 1 所示。由表 1 可知, 电极的电催化活性大小规律为: 条件相同时, 活性层组成为 NiCo₂O₄ 的催化活性大于

Co₃O₄ 的电催化活性, 而 Co₃O₄ 的电催化活性又大于 Ni_xCo_{3-x}O₄ (x ≠ 0, 1) 的催化活性; 组成相同的活性层其热处理温度对催化活性有较大影响, 350 °C 时热解所制得的 A₂₄ 电极具有较小的 Tafel 斜率和较大的交换电流密度, 性能最佳。

2.2 化学复合镀中掺杂物对电极催化活性的影响

由加铝粉化学复合镀所制得的 A₂₅, A₂₆, A₂₇ 电极和加 Al₂O₃ 粉末复合镀所制得的 A₂₈, A₂₉, A₃₀ 电极的电化学测试可知: 加铝粉复合镀制得的电极催化活性较差, 可能是化学复合镀时加入了金属性较强的 Al 粉, 而导致镀液中 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 在微细 Al 粉上被置换析出, 从而使镀层表面不均匀。实验表明, 加入铝粉后的复合镀过程中, 镀液不稳定, 有少量黑色物质(置换产物)生成。而化学复合镀时加入微细 Al₂O₃ 粉末则不会出现类似情况, 镀液能保持很好的稳定性。实验结果证明, 经化学镀掺杂 Al₂O₃ 以后的电极电催化性能明显优于化学复合镀掺杂 Al 粉的电极。

2.3 中间层对电极活性的影响

表 1 电极的析氧动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of some electrodes for oxygen evolution

Sample	a/mV	b/mV	β _n	J ₀ /(A·cm ⁻²)	J/(mA·cm ⁻²)	Temperature/°C
A ₂₁ (NiCo ₂ O ₄)	440	70	0.85	5.2 × 10 ⁻⁷	0.71~5.64	250
	290	115	0.52	2.18 × 10 ⁻⁴	8.6~30.4	
A ₂₂ (NiCo ₂ O ₄)	358	60.5	0.98	1.19 × 10 ⁻⁶	0.25~8.64	300
	451	136	0.435	4.8 × 10 ⁻⁴	9.74~44.5	
A ₂₃ (NiCo ₂ O ₄)	613	89	0.66	1.3 × 10 ⁻⁷	0.16~5.6	400
	504	137	0.428	2.09 × 10 ⁻⁴	7.25~28.4	
A ₂₄ (NiCo ₂ O ₄)	342	58	1.02	1.26 × 10 ⁻⁶	0.28~8.6	350
	495	139	0.43	2.75 × 10 ⁻⁴	9.35~43.75	
A ₂₅ (Co ₃ O ₄)	314	59	1.00	4.8 × 10 ⁻⁷	0.41~4.75	350
	506	129	0.46	1.2 × 10 ⁻⁴	5.76~37.06	
A ₂₆ (Ni _{1.5} Co _{1.5} O ₄)	395	63.5	0.93	6.1 × 10 ⁻⁷	0.70~6.76	350
	510	141	0.42	2.4 × 10 ⁻⁴	7.34~42.4	
A ₂₇ (NiCo ₂ O ₄)	372	62	0.95	1.0 × 10 ⁻⁶	0.51~4.05	350
	512	134	0.44	1.5 × 10 ⁻⁴	5.69~34.04	
A ₂₈ (Co ₃ O ₄)	332	57	1.04	1.5 × 10 ⁻⁶	0.34~38.15	350
	458	131	0.45	3.2 × 10 ⁻⁴	40.42~140	
A ₂₉ (Ni _{1.5} Co _{1.5} O ₄)	384	60	0.986	4.0 × 10 ⁻⁷	0.28~17.1	350
	566	143	0.414	1.1 × 10 ⁻⁴	18.74~44.6	
A ₃₀ (NiCo ₂ O ₄)	301	53	1.12	2.1 × 10 ⁻⁶	0.315~37.4	350
	405	120	0.493	4.2 × 10 ⁻⁴	45.6~151.8	
A ₄₀ (NiCo ₂ O ₄)	542	80	0.74	1.7 × 10 ⁻⁷	0.34~7.0	300
	560	141	0.42	1.04 × 10 ⁻⁴	7.0~48.8	
A ₄₁ (Ni ₂ CoO ₄)	254	86	0.69	1.1 × 10 ⁻⁶	0.35~6.75	300
	191	147	0.47	0.5 × 10 ⁻⁴	8.34~43.4	
A ₄₂ (Ni _{2.25} Co _{0.75} O ₄)	281.5	93	0.636	0.94 × 10 ⁻⁶	0.54~5.75	300
	154	154	0.384	1.0 × 10 ⁻⁴	6.7~39.8	
A ₄₃ (Ni _{0.75} Co _{2.25} O ₄)	295	82.4	0.72	2.6 × 10 ⁻⁷	0.24~3.56	300
	155	141	0.42	0.79 × 10 ⁻⁴	4.74~41.9	

实验中比较了有无中间层对电极活性的影响,图1给出了化学镀Ni-Cσ-P在350℃下热解,制得的A₂₄(NiCo₂O₄)电极与以化学复合镀Ni-Cσ-P(Al₂O₃)为中间层的A₃₀(NiCo₂O₄)电极的稳态极化曲线,其活性层的制作方法条件相同。由图可知,A₃₀电极的电催化活性明显大于A₂₄电极,因此,在化学镀底层上增加一层微孔分布均匀的Ni-Cσ-P(已浸出Al₂O₃)复合镀中间层,明显提高了活性层的电催化活性。

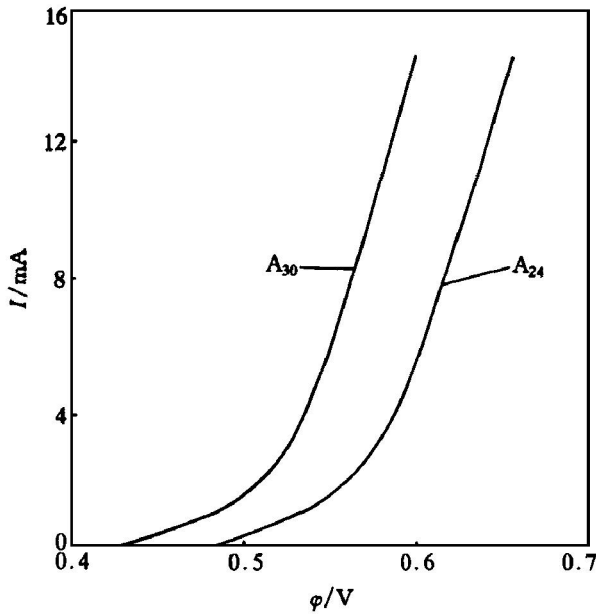


图1 A₂₄和A₃₀的稳态极化曲线

Fig. 1 Steady polarization curves of A₂₄ and A₃₀ electrodes

2.4 电极表面成份分析及形貌观察

实验中对A₂₄和A₃₀电极进行X射线衍射分析的结果如图2所示,由图可知,A₂₄和A₃₀电极表面均以NiCo₂O₄组成,且不存在NiO_x和CoO_x的单独相或其它物相。

对A₂₄电极进行扫描电镜分析的结果如图3所

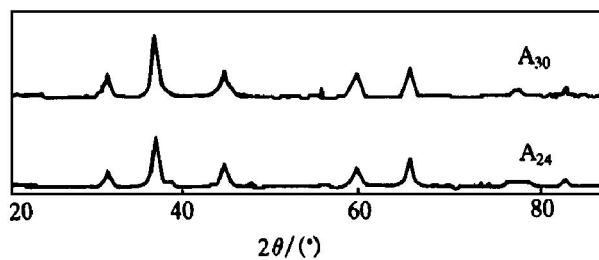


图2 A₂₄和A₃₀电极的X射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of A₂₄ and A₃₀ electrodes

示,由图可知,A₂₄电极活性层表面紧密堆积的网状结构,这种非常紧密的针状体网络为NiCo₂O₄活性层表面组织的完整性提供了保证;同时针状体之间的海绵体物质为电极析氧反应提供了很大的真实表面积。从A₂₄电极的表面形貌可以看出,当热解温度为350℃时,NiCo₂O₄活性层表面颗粒分布很均匀,其表面覆盖着许多直径为1μm左右的“小瘤”(nodules),“小瘤”的均匀分布为O₂的析出提供了众多的活性点。故在NiCo₂O₄活性层的制备过程中,选取350℃作为热处理温度较为理想,与其稳态极化曲线的实验结果相吻合。

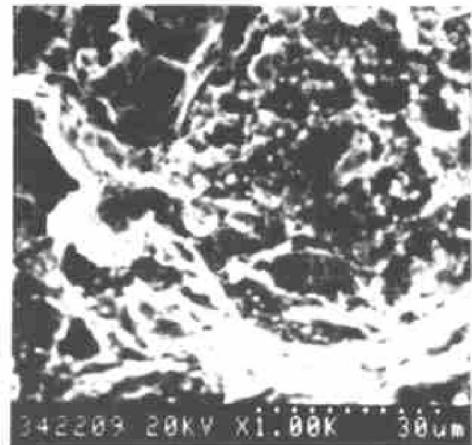
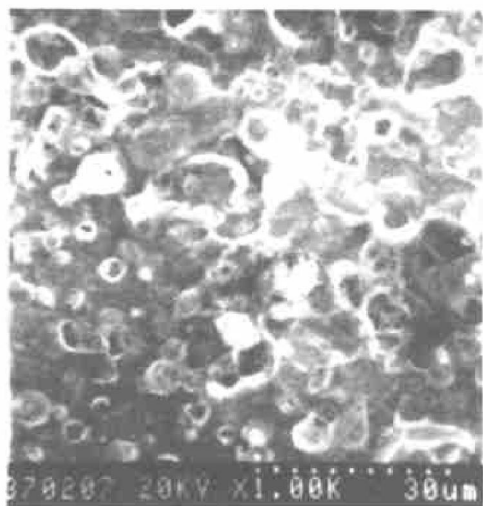


图3 A₂₄电极的表面形貌

Fig. 3 SEM morphology of A₂₄ electrode

A₃₀电极是在A₂₄电极的底层上增加了一层中间层,中间层表面形貌,如图4所示。由图4可知,中间层表面上附着或夹杂了许多白色粉末物质,同时出现了许多新生的小孔,均长在小颗粒的凸出部位。这可能是形状规则不一的固体掺杂物对其表面的不断机械冲击,以及一定数量的固体小颗粒在其表面栖息或短暂滞留,造成了小孔的大量生成,同时也抑制了在化学镀层凸出部位大颗粒的继续生长,从而使中间层化学镀镍钴颗粒更趋于均匀化、微细化和小孔化。如用浓碱溶液浸出Al₂O₃粉末,其栖息处将会形成许多新的微小孔洞,这些微细的孔洞明显有利于表面活性层NiCo₂O₄附着生长及表面积的增大,同时也增强了活性层与中间层的机械啮合效应或抛锚效应,从理论上较好地解释了A₃₀电极的稳定性和电催化活性明显大于其它电极的原因。

图5给出了A₃₀电极活性层的表面形貌,可见其活性层表面存在许多微孔,均匀分布的微孔为O₂的析出提供理想的场所。用小三角波电位法测试了A₃₀电极的I~t曲线,求得A₃₀电极的双电层

图4 A₃₀电极化学复合镀中间层形貌Fig. 4 SEM morphology of middle layer of A₃₀ electrode图5 A₃₀电极活性层表面形貌Fig. 5 SEM morphology of A₃₀ electrode

电容为0.166 F/cm², 而光滑电极的双电层电容为20 μF/cm²。因此, A₃₀电极的真实表面积^[5]为光滑电极的8300倍。可见, A₃₀电极具有良好的电催化活性的重要原因之一就是它具有很大的比表面, 为碱性水电解阳极 O₂ 的析出提供了众多的活性质点。

表2给出了在 A₂₄, A₂₈, A₃₀电极上测得的有关动力学参数和1000 mA/cm²时的析氧过电位。由表2可知, 在较低的温度或较低的碱度下, A₂₄, A₂₈, A₃₀电极的析氧过电位较小。为便于比较, 表2中同时列出了国内外公认的性能优良的析氧 DSA 的有关数据。

25 °C, A₃₀电极在30% NaOH溶液、电流密度为1000 mA/cm²条件下电解时, 其析氧过电位仅为316 mV, 电解523 h后, 其电位仍保持恒定, 稳定性较好; 而同条件下的A₂₈和A₂₄电极的析氧过电位较高, 稳定性较差。由表2可知, A₃₀电极比文献[6~8]报导的结果好。但其制备工艺更简单, 生产成本更低。

表2 析氧阳极的有关参数

Table 2 Kinetic parameters of oxygen evolution electrodes

Electrode	b /mV	J /(A·cm ⁻²)	η /mV	Condition
A ₂₄ (NiCo ₂ O ₄)	58	1.26×10^{-6}	416	25 °C 30% NaOH
A ₂₈ (Co ₃ O ₄)	57	1.50×10^{-6}	384	25 °C 30% NaOH
A ₃₀ (NiCo ₂ O ₄)	53	2.10×10^{-6}	316	25 °C 30% NaOH
La _{0.5} Sr _{0.5} Co ₃ O ₇ ^[6]			330	90 °C 8 mol/L KOH
Ni _{0.5} Co ₂ Sr _{0.66} La _{0.33} O _{5.17} ^[7]			300	80 °C 30% KOH
Co ₃ O ₄ ^[8]			320	120 °C 40% KOH

3 结论

1) 通过化学复合镀制备的 A₃₀电极(Fe/NiCo/NiCo-Al₂O₃/NiCo₂O₄), 具有很大的比表面积(为光滑电极的8300倍), 因而具有较高的析氧催化活性和良好的稳定性能。在25 °C, 30% NaOH溶液中及1000 mA/cm²时, 其析氧过电位为316 mV。

2) 在相同热处理温度条件下, 活性层的活性主要取决于活性层的组成, 在350 °C热解时, 其活性大小为: NiCo₂O₄ > Co₃O₄ > Ni_xCo_{3-x}O₄ (x ≠ 1, 0)。

3) 中间层对活性层有较大影响, 通过化学复合镀掺杂 Al₂O₃ 制得 NiCo-P-Al₂O₃ 中间层, 能明显提高电极活性层的比表面积、电催化活性及结合力。

[REFERENCES]

- [1] Hamdani M, Koenig J F and Chartier P. Films minces de Co₃O₄ et NiCo₂O₄ obtenus par nebulisation reactive pour electrocatalyse [J]. J Appl Electrochem, 1988, 18(4): 561.
- [2] Arikawa T, Murakami Y and Takasa Y. Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO₂/Ti and RuO₂-TiO₂/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy [J]. J Appl Electrochem, 1998,

- 28(5): 511– 516.
- [3] Gennerode M R and Chialvo A C. Oxygen evolution reaction on $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ electrodes with spinel structure [J]. *Electrochim Acta*, 1993, 38(15): 2247– 2252.
- [4] Castro E B, Gervasi C A and Vilche J R. Oxygen evolution on electrodeposited cobalt oxides [J]. *J Appl Electrochem*, 1998, 28(8): 835.
- [5] TIAN Zhao-wu(田昭武). *Research Method on Electrochemistry(电化学研究方法)* [M]. Beijing: Science Press, 1984. 201– 214.
- [6] Plzak V and Wendt H. Electrocatalytic and thermal activation of anodic oxygen and cathodic hydrogen evolution in alkaline water electrolysis [J]. *Electrochim Acta*, 1983, 28(1): 27.
- [7] Bockris J and Otagawa T. The electrocatalysis of oxygen evolution on perovskite [J]. *J Electrochem Soc*, 1984, 131(2): 290– 302.
- [8] Rasiyah P and Tseung A C C. A mechanistic study of oxygen evolution on Li-doped Co_3O_4 [J]. *J Electrochem Soc*, 1983, 130(2): 365– 368.

Preparation of NiCo_2O_4 electrode by composite electroless

CHEN Jian-jun¹, YANG Jian-hong¹, LIU Ye-xiang¹, LI Qing-yu¹, WEI Ai-fang²

(1. Department of Metallurgical Science and Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China;

2. Hunan Ferroalloy Factory, Xiangxiang 411400, P. R. China)

[Abstract] Electroless plating Ni-Co-P and composite electroless plating Ni-Co-P- Al_2O_3 subsequently on Fe substrate were presented. After Ni-Co-P- Al_2O_3 coatings immersed in 5 mol/L NaOH solution, a new micro-hole and active coating was formed. Deposition of the active NiCo_2O_4 coating on surface of Ni-Co-P coating was formed after heat treatment in 2.0 mol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{-CO}(\text{NO}_3)_2$ mixing solutions at high temperature. Composition of the surface coating (NiCo_2O_4) was verified by X-ray diffraction analysis, which showed that no NiO and Co_3O_4 existed. The new DSA for alkaline water electrolysis has higher catalytic activity and longer life-time.

[Key words] composite electroless plating; alkaline water electrolysis; saving-energy

(编辑 龙怀中)