

文章编号:2095-7386(2022)01-0043-05

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2022.01.007

$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 对锌镍合金 HER 催化性能的影响

周晓荣,吕攀盛,任占冬,韩娟娟

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院,武汉 430023)

摘要:采用电镀的方法制备锌镍合金催化剂,用于碱性溶液中电催化析氢(Hydrogen Evolution Reaction, HER)。研究了恒温 25 ℃ 时,镀液中镍锌离子浓度比($[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$)对合金镀层在碱性溶液中电催化 HER 性能的影响。结果表明,恒温 25 ℃,电流密度为 5 mA/cm²,镀液中 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 为 7/3 时所得锌镍合金镀层的 HER 活性最高,并且高于电镀纯镍催化剂的 HER 活性。X 射线荧光光谱(X-Ray Fluorescence, XRF)和 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)测试表明, $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 为 7/3 时所得锌镍合金镀层的化学组成为 Ni₃Zn₂₂。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)测试表明,锌镍合金镀层的晶粒均匀,结合紧密,微裂纹和微孔数量少,比表面积小,与电化学活性面积表征结果一致,进一步说明锌镍合金镀层的 HER 性能主要决定于其本征催化活性。

关键词: 锌镍;合金;析氢;电催化

中图分类号: O 646

文献标识码: A

Study on the effect of $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ on the electrocatalytic performance of hydrogen evolution reaction of Zn-Ni alloy

ZHOU Xiao-rong, LYU Pan-sheng, REN Zhan-dong, HAN Juan-juan

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Zn-Ni alloy, prepared by electroplating, has been applied to hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline solution. While temperature was maintained at 25 ℃, the effect of mole ratio of Nickel ion and Zinc ion ($[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$) in the bath on the HER activity of alloy catalysts has been studied. It is suggested that the optimistic alloy HER catalyst could be produced with $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}] = 7/3$ in the bath, under 5 mA/cm², which also shows better HER activity than electroplated Ni. X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD) tests show that the chemical composition of zinc-nickel alloy coating is Ni₃Zn₂₂ when $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ is 7/3. Scanning electron microscopy (SEM) test shows that the zinc-nickel alloy coating has uniform grains, tight binding, small number of microcracks and micropores and small specific surface area, which is consistent with the electrochemical surface area characterization results. It further shows that the HER performance of zinc-nickel alloy coating is mainly determined by its intrinsic electrocatalytic activity.

Key words: Zn-Ni; alloy; hydrogen evolution reaction (HER); electrocatalysis

收稿日期:2022-01-16.

作者简介:周晓荣(1977-),女,副教授,博士,E-mail:zxrwhpu@163.com.

基金项目:湖北省自然科学基金项目(2020CFB777).

1 引言

太阳能是未来世界能源中最有前景的可再生能源。然而,太阳能发的电不易储存,必须转换为可持续的能源,例如转换为氢燃料能源。氢气是一种高效、可生产且储存的理想燃料,因其热值高达 286 kJ/mol、产物是洁净的水,作为替代型能源而被广泛研究。使用过渡金属或者它们的合金电解水可制备氢气。析氢反应(HER)作为电解水中最重要的反应,已经有不少用金属或者金属合金催化电解析氢的研究报道^[1-3]。其中,以铂(Pt)的 HER 活性为最优,但其昂贵的成本和有限的储量限制了其在水电解制氢产业上的大规模应用。镍(Ni)被认为是碱性溶液 HER 中最有前景的非 Pt 电催化剂,但其 HER 活性较低,研究提高其催化活性的方法成为研究热点^[4]。电极的电催化活性可以通过改变电极的表面积和组成来提高。引入第二元素制备合金是一种有效途径^[5]。在镍基合金中,电镀制备锌镍合金有成本低,制备简便的优点^[6]。目前关于电镀锌镍合金在 HER 中的应用还少有报道。因此,本课题组选择恒电流电镀的方法制备锌镍合金,用于碱性水溶液体系电催化制氢(HER),研究电解液中镍离子和锌离子浓度比($[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$)对锌镍合金的 HER 性能的影响规律,优化制备条件,为进一步设计与开发新型非贵金属 HER 催化剂提供参考。

2 实验部分

2.1 制备催化剂

恒温 25 °C,在纯镍、纯锌电镀液和不同 $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ (物质的量浓度比)值的合金电镀液中,以钛板为基体(电镀面积控制为 1 cm²,其余部分绝缘处理)电镀制备纯镍(electroplated Ni, e-Ni)、纯锌(electroplated Zn, e-Zn)、锌镍合金(electroplated Zn-Ni, e-Zn-Ni),阳极分别为镍板或者锌板。控制电流密度与电镀时间,获得质量相同的催化剂(约 0.3 mg)。电镀完成后,将催化剂样品通过纯水冲洗,再在乙醇中超声清洗 3 min,然后在室温下自然晾干,最后将催化剂样品装入封口袋中,贴上标签,备用。镀液为氯化物型,以 NiCl₂、ZnCl₂ 为主盐,控制总浓度为 0.2 mol/L,其余成分为 KCl(100 g/L)、NH₄Cl(50 g/L)、H₃BO₃(10 g/L)。

2.2 催化性能测试

在 1 mol/L KOH 溶液中,采用三电极体系,以

Hg/HgO, OH⁻ (1 mol/L) 作为参比电极,以 IrO₂/Ta₂O₅/Ti 电极作为对电极,负载催化剂的钛板作为工作电极,在电化学工作站(CHI600E)上进行电化学测试。测试条件为 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$,扫描速率为 2 mV/s,扫描电位范围在 $-0.40 \sim +0.2\text{ V}$ (vs. RHE)。在测试前向溶液中通 15 min 的氮气,以除去电解池中的溶解氧,测试线性扫描伏安(Linear Sweep Voltammetry, LSV)曲线,用于表征催化剂的 HER 性能。LSV 测试完毕后,再在 0 ~ 1.5 V,以扫描速率为 100 mV/s,测试循环伏安(Cyclic Voltammetry, CV)曲线,确定双电层非法拉第电位窗口,以便研究催化剂的真实表面积,计算催化剂的电化学活性表面积归一化 HER 性能。

2.3 催化剂的组成与形貌表征

用 X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence, XRF)测试合金催化剂的元素组成,用 X 射线衍射法(X-ray diffraction, XRD)表征催化剂的相组成,用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)观察催化剂的表面形貌特征,作为研究 $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ 值对锌镍合金 HER 性能产生影响的本质原因的辅助方法。

3 结果与讨论

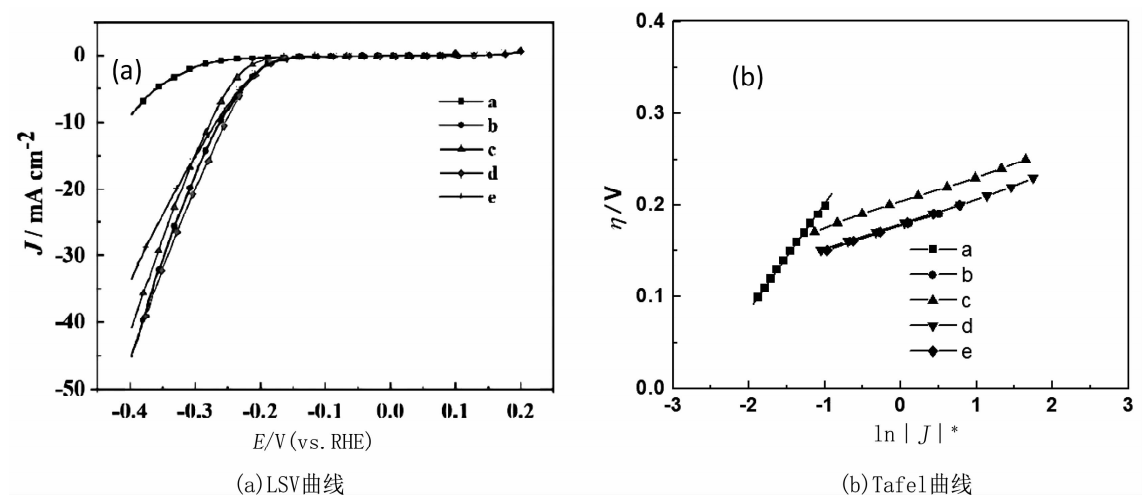
3.1 $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ 对锌镍合金的表观 HER 性能的影响

恒温 25 °C,改变电解质溶液中 $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ 值,固定电流密度为 5 mA/cm²,电镀制备锌镍合金催化剂,然后在 1 mol/L KOH 溶液(25 °C)中测试 LSV 曲线,如图 1 所示。从图 1(a)可知,在析氢电位窗口内,四种 $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ 值(10、4、7/3、3/2)的电解液中制备的锌镍合金催化 HER 电流密度均明显大于电镀纯镍催化剂。从图 1(a)中获得各种镀层催化剂的 HER 性能参数(η_{10} 和 j_{200}),如表 1 所示。表 1 中, η_{10} 为 HER 电流密度达到 10 mA/cm² 时的过电位, j_{200} 为过电位为 200 mV 时的 HER 电流密度。 η_{10} 越小, j_{200} 越大均表明 HER 活性越高。从表 1 可知, $[Ni^{2+}]/[Zn^{2+}]$ 为 7/3 时制备的锌镍合金 HER 活性最高, j_{200} 达到 2.02 mA/cm², η_{10} 降低到 254 mV。所有锌镍合金催化剂的 η_{10} 较为接近。

五种含镍镀层催化剂的电催化析氢的 Tafel 曲线如图 1(b)所示。用 Tafel 关系对各曲线进行拟合,获得了各镀层催化剂的 HER 过程的 Tafel 斜率,

也列于表 1 中。Tafel 斜率越小,表明析氢电流密度增大相同倍数时电极的过电位越小,即电极反应的极化电阻较小,催化剂的 HER 性能更优。从表 1 可知,添加了 Zn²⁺ 的镀液中获得 的 镀 层 催 化 剂 的 HER Tafel 斜率均明显小于纯镍镀层,也说明 锌 镍

合金的 HER 性能优于纯镍。此外,随着镀液中的 [Ni²⁺]/[Zn²⁺] 的减小,Zn²⁺ 比例增大,锌镍合金镀层 Tafel 斜率基本保持不变,均在 30 mV/dec 左右,表明各锌镍镀层的 HER 机理一致^[7]。



图中 a、b、c、d、e 对应的比例见表 1; *: J 的单位为 A/cm^2

图 1 不同 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 电镀制备的锌镍合金催化剂的电化学 HER 测试

表 1 不同催化剂 HER 性能参数

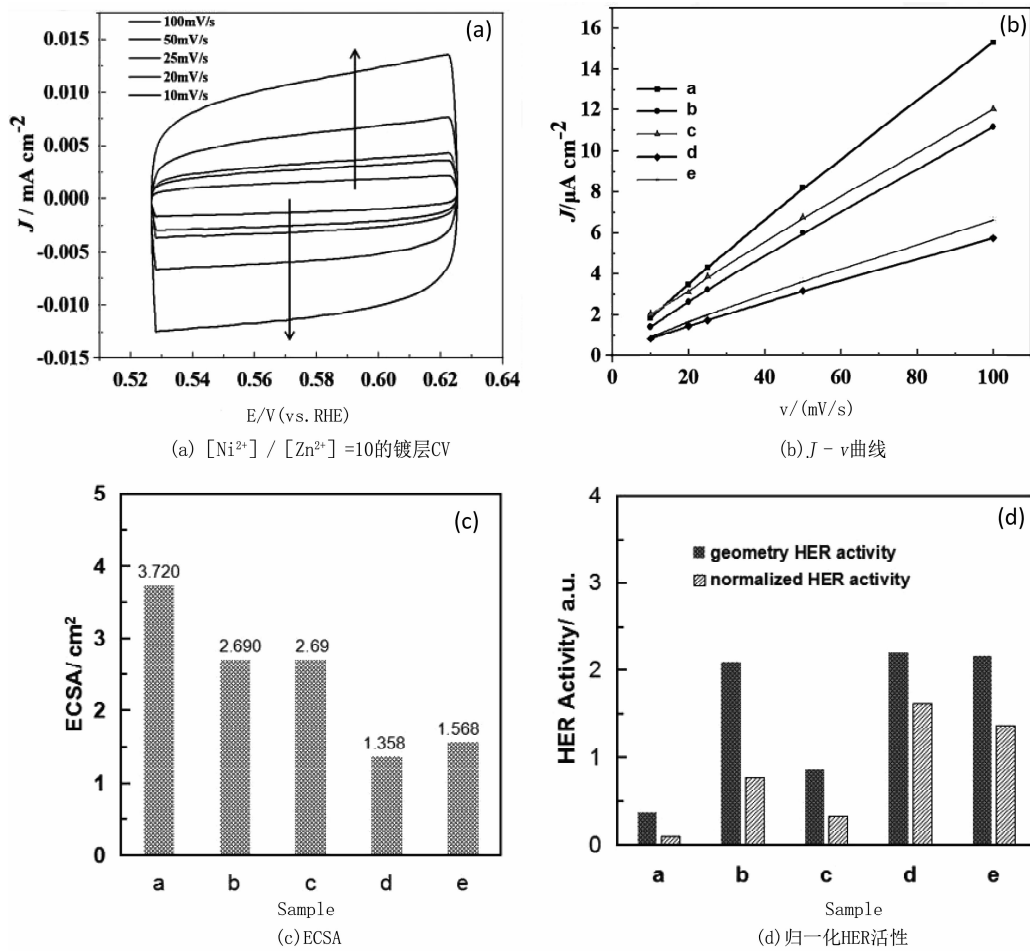
编号	$[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$	η_{10}/mV	$j_{200}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$	Tafel Slope/ (mV/dec)
a	纯镍镀液	400	0.369	132.70
b	10	262	2.088	29.48
c	4	276	0.862	32.31
d	7/3	254	2.202	30.82
e	3/2	268	2.163	32.37

3.2 [Ni²⁺]/[Zn²⁺]对锌镍合金的归一化 HER 性能的影响

比较各种电催化剂的 HER 性能,除了表观活性之外,应该考虑电催化剂表面的电活性位点的分布情况,用单位电活性面积的 HER 活性的大小比较来反映,即应该对 HER 性能进行归一化处理^[8]。为了弄清楚各种 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 值条件下获得的锌镍合金镀层的归一化 HER 性能,首先需要测定各种催化剂的电化学活性面积(Electrochemical Surface Area, ECSA)。通过电化学测试循环伏安 CV 曲线,对双电层非法拉第电位窗口的 CV 曲线段进行分析,得到非法拉第电流密度与扫描速率的关系曲线($J \sim \nu$),根据斜率可以计算出双电层电容,再进一步计算出电化学活性面积。本研究中制备的五种镀层催化剂均通过上述方法在 1 mol/L KOH

溶液中测定 ECSA,结果如图 2(a-c)所示。从图 2 中可以看出,电镀纯镍镀层催化剂的 ECSA 比四种锌镍合金镀层催化剂大, $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 值为 7/3 的镀层(sample d)的 ECSA 最小,为 1.358 cm^2 。归一化后的各镀层催化剂 HER 活性(normalized HER activity)和表观 HER 活性(geometry HER activity)如图 2(d)所示。图中显示,归一化后的 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 值为 7/3 的锌镍合金镀层催化剂 HER 活性比其它催化剂高的优势更为明显,而此镀层的 ECSA 最小,电化学 HER 活性位点数最少。表明此比例获得的锌镍合金镀层的本征电催化 HER 活性更高。

本研究通过 XRF 测试发现,此工艺条件下制备的 Zn-Ni 合金镀层 HER 催化剂中 Zn 占 88% (物质的量百分比),Ni 占 12%。



图中 a、b、c、d、e 对应的比例见表 1

图 2 电化学测定各镀层催化剂 HER 电化学活性表面积及归一化 HER 活性

3.3 锌镍合金镀层的物理表征与分析

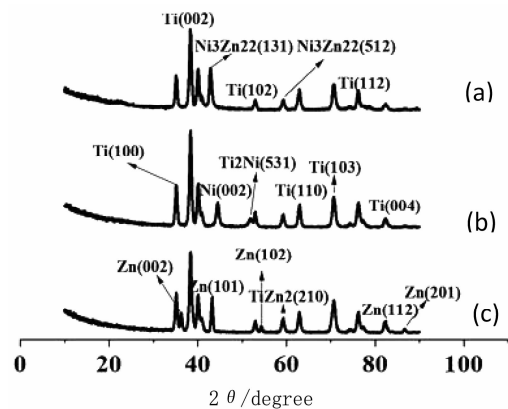
为了弄清楚 HER 活性最优的锌镍合金镀层的化学组成与相结构,从而对进一步提高锌镍合金催化剂 HER 性能提供参考,对四种锌镍合金镀层 (sample b-d) 进行了 XRF 和 XRD 测试。XRF 测得镀层中锌、镍比例,结果如表 2 所示。从表 2 中可知,本研究中制备的锌镍合金镀层中均为锌原子比例高于镍原子, $[\text{Ni}^{2+}] / [\text{Zn}^{2+}]$ 值为 7/3 镀液中获得

的锌镍合金催化剂 (Sample d) 中 Zn 原子百分比为 87%,比 sample b 中的 Zn 原子百分比高,与 sample c 和 e 相近。为了继续探究 Sample d 催化剂 HER 性能较优的本质原因,对 Sample d、电镀纯镍、电镀纯锌催化剂进行 XRD 表征,如图 3 (a-c) 所示。通过标准 PDF 卡片进行对照分析, sample d 中的锌镍合金的相组成为 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$,即合金中的 Zn 原子百分比为 88%,与 XRF 的测定结果基本一致。对 sample d 还进行了 SEM 表征,结果如图 4 所示。可以看出 sample d 锌镍合金镀层主要为微小 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$

晶粒的致密结合体,这也解释了此镀层比表面积较小的原因。

表 2 XRF 测定锌镍合金镀层的组成

Sample	b	c	d	e
镀层组成	$\text{Ni}_{37}\text{Zn}_{63}$	$\text{Ni}_{16}\text{Zn}_{84}$	$\text{Ni}_{13}\text{Zn}_{87}$	$\text{Ni}_{14}\text{Zn}_{86}$



(a) sample d; (b) e-Ni; (c) e-Zn

图 3 镀层 HER 催化剂的 XRD 图谱

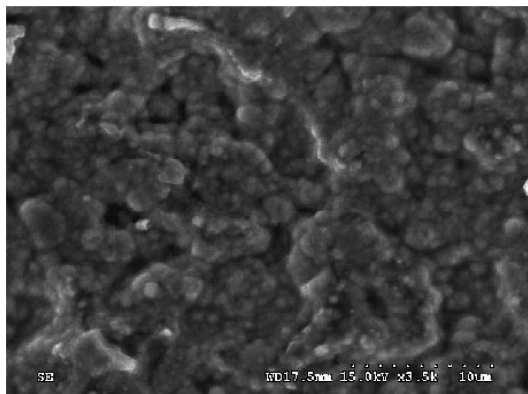


图4 sample d 锌镍合金的 SEM 图谱(×3500)

3.4 锌镍合金镀层与纯镍、纯铂催化剂的 HER 性能比较

25 ℃,测试 HER 活性最优的 Zn-Ni 合金(sample d)催化剂以及纯光亮镍(Pure Ni)催化剂(购买)、电镀纯镍(electroplated Ni, e-Ni)、纯光亮 Pt(Pure Pt)催化剂(购买)在 1 mol/L KOH 溶液中的 LSV 曲线,如图 5 所示。从图 5 中分析得到 HER 性能参数如表 3 所示。从表 3 可以看出,过电位为 200 mV 时,以 j_{200} 作为 HER 活性指标,电镀制备的纯镍催化剂 HER 活性比光亮纯镍催化剂高约一个数量级(8.2 倍),电镀制备的锌镍合金催化剂 HER 性能则达到光亮纯镍的 49 倍。这表明电镀制备有利于获得表面催化 HER 活性高的催化剂,并且锌原子与镍原子合金化之后的催化剂 HER 性能更高,但只有纯 Pt 催化剂的 13.6%。

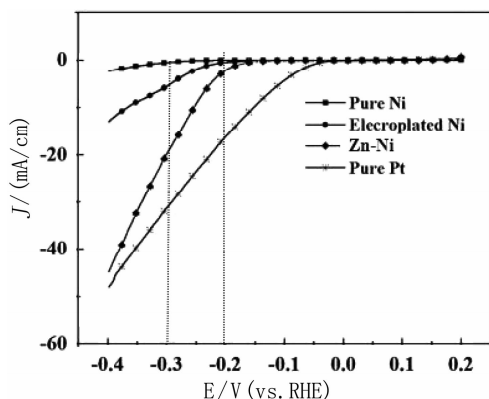


图5 各种催化剂 HER 的 LSV 测试

表3 不同催化剂 HER 性能参数

催化剂	η_{10}/mV	$j_{200}/(\text{mA}/\text{cm}^2)$
Pure Ni	>400	0.045
electroplated Ni	400	0.369
Zn-Ni(sample d)	254	2.202
Pure Pt	152	16.238

4 结论

用恒电流电镀的方法制备 Zn-Ni 合金催化剂,考察镀液中 $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 值对合金催化剂 HER 性能的影响,得出如下结论:

(1) 恒温 25 ℃,电流密度为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$,电解液中加入锌离子获得的锌镍合金催化剂在碱性介质中的 HER 性能均高于纯镍镀层催化剂。其中, $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{Zn}^{2+}]$ 为 7/3 时制备的 Zn-Ni 合金催化剂在 1 mol/L KOH 溶液中的 HER 活性最高, j_{200} 达到 $2.202\text{mA}/\text{cm}^2$, η_{10} 为 254 mV。

(2) HER 活性最高的锌镍合金镀层中 Zn 原子百分比在 87% 左右,表现为微小晶粒的致密聚集体,晶体颗粒的组成主要为 $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ 。

(3) $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ 合金催化剂的 HER 性能仍明显低于纯 Pt 催化剂,还有待通过进一步优化结构和组成提高。

参考文献:

- [1] An P F, Zhang H B, Zhou W, et al. Dynamic traction of lattice-confined platinum atoms into mesoporous carbon matrix for hydrogen evolution reaction [J]. Science Advances, 2018, 4 (1): eaao6657.
- [2] Ge R X, Wang S, Su J W, et al. Phase-selective synthesis of self-supported RuP films for efficient hydrogen evolution electrocatalysis in alkaline media [J]. Nanoscale, 2018, 10, 13930-13935.
- [3] Leroy R L. Industrial water electrolysis: Present and future [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1983, 8(6): 401-417.
- [4] Seh Z W, Kibsgaard J, Dickens C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. Science, 2017, 355(6321): eaad4998.
- [5] Voiry D, Shin H S, Loh K P, et al. Low-dimensional catalysts for hydrogen evolution and CO_2 reduction [J]. Nature Reviews Chemistry, 2018, 2(1): 0105.
- [6] 范士军,季雪明,张存福. 低主盐浓度酸性锌镍合金电镀工艺 [J]. 电镀与涂饰, 2021, 40 (21): 1609-1611.

(下转第 101 页)

- 2019,28(4):111-117.
- [13] 王立宗,范吉军,余南辉,等. 上吸风环形风道碾米机设计与试验[J]. 包装与食品机械, 2021,39(4):63-68.
- [14] 张双,阮竞兰,吴杰俊. 基于滑移网格技术的碾米机气流场数值模拟分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2017,38(6):91-97.
- [15] 李祖吉,宋少云,李志方,等. 碾米过程中的气固两相流耦合仿真初探[J]. 粮食与饲料工业, 2015,(11):1-4.
- [16] 李碧,宋少云,裴后昌,等. 卧式铁辊喷风碾米机的气固耦合仿真[J]. 武汉轻工大学学报, 2019,(5):63-68.
- [17] 米国强,黄志刚,胡淑珍,等. 基于 Fluent 的螺旋榨油机压榨段流场仿真[J]. 食品与机械, 2021,37(3):85-88.
- [18] 丁欣硕,刘斌. FLUENT17.0 流体仿真从入门到精通[M]. 北京:清华大学出版社,2018.
- [19] 费叔明. NS·18 型砂辊碾米机[J]. 粮食工业, 1981,(01):4-14.

(上接第 47 页)

- [7] 李孟婷,郑星群,李莉,等. 碱性介质中氢氧化和析氢反应机理研究现状[J]. 物理化学学报,2021,37(9),2007054.
- [8] Fan L, Wu K, Tongsh C, et al. Mechanism of Water Content on the Electrochemical Surface Area of the Catalyst Layer in the Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. Journal of Physical Chemistry Letters,2019,10(20):6409-6413.

(上接第 89 页)

- [11] 王溥,陈宁睿. 公共卫生危机下的城市形象修复路径研究:兼论嵌套式形象修复理论的建构[J]. 学习与实践,2020,37(12):95.
- [12] 李小军. 突发舆情与城市形象研究:以“7·24 合肥高架匝道坍塌事件”为例[J]. 新闻世界,2012,24(04):161.
- [13] 张雪峰. 当前日本经济发展趋势及中日经贸关系展望[J]. 现代日本经济,2012,31(05):27.
- [14] 蔡尚伟,李燕. 汶川地震后四川及成都形象的重建策略[J]. 今传媒,2008,17(08):20.
- [15] 刘运来. 微博时代政府在危机公关中公信力建设研究:以三亚“天价海鲜事件”为例[J]. 今传媒,2012,20(05):17-18.
- [16] 王明东. 丽江地震灾害发生后文化恢复重建探析[J]. 云南民族大学学报:哲学社会科学版,2009,26(04):10.
- [17] 张婷婷. 游客断流,旅业停摆,疫后城市如何拯救自己的文旅品牌形象[EB/OL]. (2020-03-18). <https://travel.ifeng.com/c/7uw2k8wKdWa>.
- [18] 李悦昌,李悦铮. 新时代我国大众旅游:科学内涵、核心价值、主要矛盾和发展模式[J]. 理论观察,2020,36(08):14.
- [19] 张婷婷. 城市形象修复的舆论传播策略与机制建设[J]. 对外传播,2018,25(05):49.
- [20] 李波. 网络舆情中微博意见领袖的培养和引导[J]. 新闻大学,2015,35(01):145.
- [21] 徐文秀. 人民论坛:讲好中国抗疫故事[N]. 人民日报,2020-03-18(04).
- [22] 中国旅游研究院. 2019 年旅游市场基本情况[J]. 空运商务,2020,20(03):9.
- [23] 郭铁军,王春晓,高渤. 文化地标导视设计研究[J]. 包装工程,2021,43(02):181.
- [24] 田菲,王淑娟. 城镇化进程中的城市形象塑造[N]. 光明日报,2014-05-11(007).