

Ni-Co-Mo 镀层的析氢性能研究

刘松琴 郑秋容 张景尧 张革新
(无锡轻工大学化学工程系,无锡 214036)

摘要 研究了获得 Ni-Co-Mo 复合镀层的最佳工艺条件及该镀层的析氢催化活性。依此最佳工艺条件制得 Ni-Co-Mo 复合电极,其析氢超电势 Z_{100} 为 112.8 mV,比不加 Mo 粉制得的 Ni-Co 合金电极 ($Z_{100} = 204.8$ mV)低 92 mV.比纯镍片 ($Z_{100} = 453$ mV)低 340.2 mV.

关键词 氢超电势;镍;钴;钼

分类号 O646.541

0 前 言

近来,人们通过复合电沉积的方法来提高电极的析氢催化活性,取得了良好的效果,如复合电沉积 Ni-Sn^[1],Ni-Mo^[2]及 Co-Mo^[3]等。复合镀层的析氢催化活性主要决定于镶嵌在镀层中的微粉的品种和数量。因此,了解各种条件对共沉积的影响从而达到控制复合镀层的析氢催化活性的目的就很有必要,笔者在前文^[2]研究的基础上进一步研究 Ni-Co-Mo 复合镀层的获得方法以及 Ni²⁺ 与 Co²⁺ 浓度配比及 Mo 粉载荷量等因素对镀层析氢催化活性的影响

1 实 验

1.1 正交试验

依照文献 [4]电沉积 Ni-Co 的最佳工艺条件,选择柠檬酸钠为主络合剂,进行 Ni-Co-Mo 的共沉积试验。选取因素水平见表 1。

表 1 复合电沉积 Ni-Co-Mo 因素水平表

因素	$c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})^*$	Mo 粉载荷量 / (g/L)	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量浓度 /(g/L)	H_3BO_3 质量浓度 / (g/L)	D_k / (A/dm^2)	t / $^\circ\text{C}$
1	0.51	5	30	9	1.0	50
2	0.99	10	50	12	1.3	60
3	1.58	15	70	15	1.5	70
4	2.17				1.8	

* Ni^{2+} 的质量浓度以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 52 g/L 为标准

用正交表安排试验,以称重法测定沉积速度。

1.2 电化学测量

用三电极体系,以 Pt 片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,在 0.1 mol/L NaOH (NaOH 为 AR 级,水为二次蒸馏水)溶液中测定镀层的阴极极化曲线,每次测定前通高纯氮 15 min 除氧,后用 0.1 mA 恒电流预极化 15 min,测试温度为 $(10 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. 电极制备及测量系统参见文献 [2]

1.3 镀层组成测定

镀层用 $V(\text{硝酸}):V(\text{盐酸})=1:3$ 的溶液剥离,硝解后用原子吸收分光光度法分别测定镀层 Ni, Co, Mo 的含量

1.4 镀液最优化组合

通过上述测试分析得镀液最优化组合为

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 52 g/L; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 56 g/L; H_3BO_3 12 g/L; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50 g/L; Mo 粉 15 g/L; D_k 1.3 A/dm²; t 60°C.

2 结果与讨论

2.1 主盐浓度、Mo 粉载荷量的影响

复合镀层 Ni-Co-Mo 电沉积电解液的主盐是 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 由于 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 的标准电极电位很相近, 60°C 时其值分别为 $E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.248\text{ V}$, $E(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0.275\text{ V}^{[5]}$, 两者极易在阴极上共沉积. 但金属离子能否在阴极上析出, 以及两种离子能否共沉积, 除与金属离子本身的标准电极电位有关外, 还与溶液中离子的活度和阴极极化程度有关.

由图 1 可以看出, 当 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})$ 较小时, 沉积速度小, 这可能是由于 Co^{2+} 浓度高, 控制了沉积过程. 当 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})$ 增大时, 由于 Ni^{2+} 浓度增加, 是 Ni^{2+} 比 Co^{2+} 易沉积, 因而沉积速度加快. 当 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})$ 接近 1 时沉积速度最快. 当 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})$ 继续增加, 沉积速度减慢, 原因有待进一步查证. 同时我们可以看到沉积速度随着镀液中 Mo 粉载荷量的增加而减小.

由图 2 可以看出, 当镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})$ 很小时镀层中 Co 含量最高, 随着 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})$ 的增加, 镀层中含 Co 量逐渐降低, 当 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=1.5$ 时, 达到最低值, 其后镀层中 Co 的含量增加, 这与图 1 结果相符.

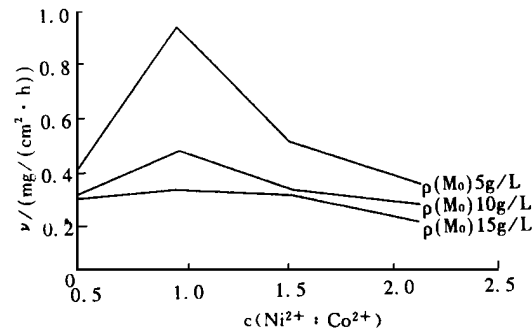


图 1 沉积速度与镀层中 Ni^{2+} 与 Co^{2+} 浓度
比及 Mo 粉载量荷量的关系

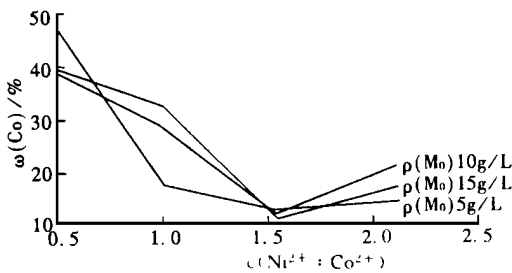


图 2 镀层中 Co 含量与主盐 Ni^{2+} 与 Co^{2+} 浓度
比及 Mo 粉载量荷量的关系

由图 3 图 4 看出,当镀液中 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=1$ 时,镀层中 Mo 含量最高,同时 Z_{100} 最低。综上所述,当主盐浓度 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=1$ 时,沉积速度最快,Mo 含量最高,Co 含量有一次高值,其 Z_{100} 最低。从而证实, Ni-Co-Mo 复合镀层的析氢催化活性主要与镀层 Mo 含量有关,镀层 Mo 含量越高,其氢超电势越低 (仅为 112.8 mV),催化活性越高。这与文献 [5] 的结论一致。

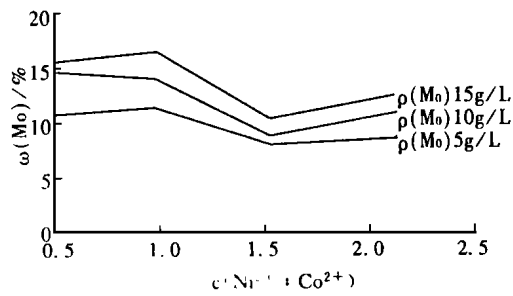


图 3 镀层中 Mo 含量与 Ni^{2+} 与 Co^{2+} 浓度比及 Mo 粉载量荷量的关系

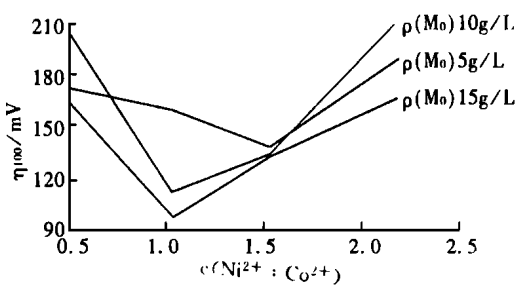


图 4 氢超电势随 Ni^{2+} 与 Co^{2+} 浓度比及 Mo 粉载量荷量的关系

2.2 镀液中柠檬酸钠、硼酸浓度与沉积速度、镀层 Mo、Co 含量及析氢超电势的关系

柠檬酸钠是一种有效的络合剂,它能与镀液中的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 形成稳定的络合物。当含量较低时,络合作用小,镀液稳定性差,所得镀层外观及镀层性能都不好。当含量较高时,会阻碍金属离子还原,降低沉积速度,同时镀层中 Co 含量增加较快,说明镀液中柠檬酸钠的浓度大小对镀层中 Co 含量的影响较大,由图 5、6 看出,当柠檬酸钠质量浓度为 50 g/L,硼酸质量浓度 12 g/L 时,所得镀层含钼量最高, Z_{100} 最低。

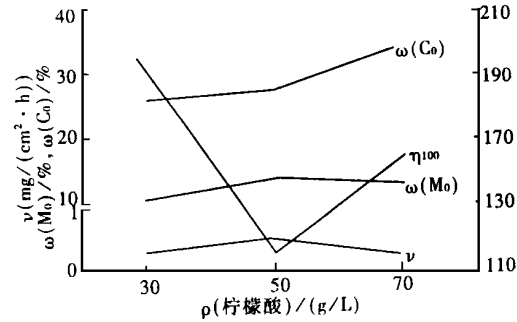


图 5 柠檬酸钠与镀层中 Co、Mo 含量及沉积速度 v 、氢超电势 Z_{100} 的关系

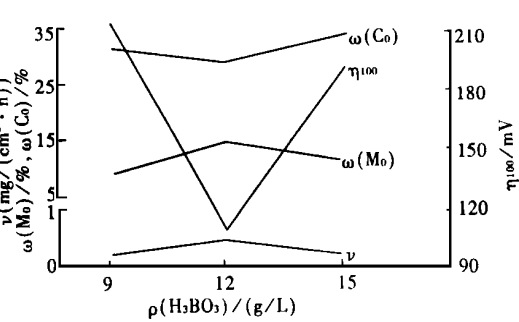


图 6 硼酸浓度与镀层中 Co、Mo 含量及沉积速度 v 、氢超电势 Z_{100} 的关系

2.3 D_k 及温度对电沉积的影响

图 7 图 8 为电流密度及温度对镀层组成及电催化性能的影响,其中 $c(\text{Ni}^{2+}):c(\text{Co}^{2+})=0.99$, $d(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=50\text{ g/L}$, $d(\text{H}_3\text{BO}_3)=12\text{ g/L}$, Mo 粉载荷量为 15 g/L, $t=10\text{ min}$ 。当电流密度过低时,沉积速度慢,镀层中 Co 含量较高。随着 D_k 的增大,沉积速度增加,同时镀层中 Co 含量降低。这是因为随着 D_k 增大,镍电沉积的阴极极化比钴电沉积的极化小,因而镍电沉积的相对速度大于 Co^[4]。 D_k 过大,会引起阴极大量析氢,导致镀层疏松、发暗甚至烧焦。由图 7 可见 D_k 以 1.3 A/dm² 为宜。由图 8 看出实验温度控制在 60℃ 有利于 Ni-

Co 的电沉积,且镀层中 Mo Co 均有较高的含量。

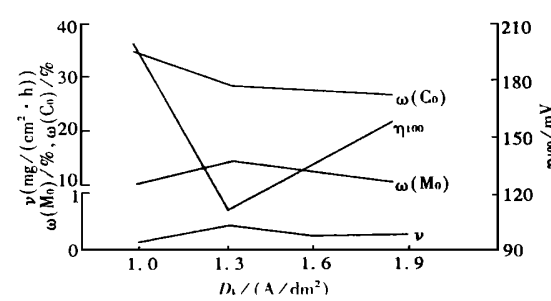


图 7 电流密度对镀层组成及性能的影响

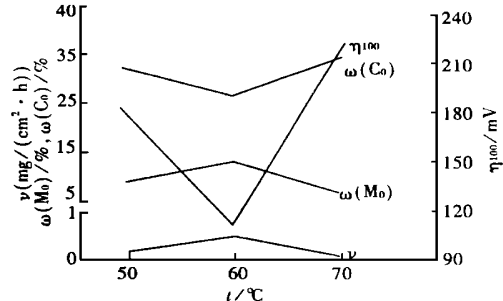


图 8 温度对镀层组成及性能的影响

2.4 镀层的析氢催化活性

从图 9 可以看出,由笔者提出的最佳工艺条件制得的电极含 $k(\text{Co}) = 27.7\%$, $k(\text{Mo}) = 13.8\%$,其 Z_{00} 为 112.8 mV.比不加 Mo 粉制得的 Ni-Co 合金电极的 $Z_{00} = 204.8 \text{ mV}$ 低 92 mV.比纯镍片的 $Z_{00} = 453 \text{ mV}$ 低 340.2 mV.说明该电极具有良好的析氢催化活性。

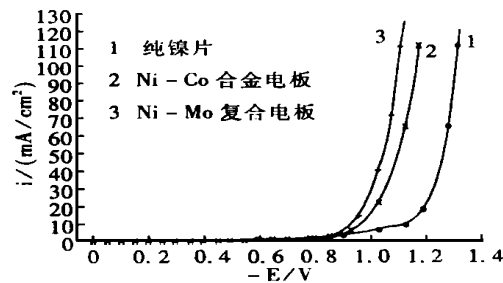


图 9 不同电极的阴极极化曲线

参 考 文 献

1 Yamashita H, Yamamura T, Yoshimoto K. The relation between catalytic for hydrogen evolution reaction and characteristics of nickel-tin alloys. J Electrochem soc, 1993, 140 2238
2 刘松琴,张景尧,郑秋容. Ni-Mo 复合镀层的析氢催化活性研究,材料保护,1998
3 虞慰曾,马洁,初一鸣,等.在纳米晶 Co-Mo/Ni 复合电极上的析氢反应,电化学,1996,2(1): 47
4 朱龙章,张庆元,陈宇飞,等.镍钴合金镀层的电沉积及其耐蚀性的研究,材料保护,1997,30(5): 4
5 印永嘉.大学化学手册. 济南: 山东科学技术出版社,1985, 878

Hydrogen Evolution of Reactivity Co-deposited Ni-Co-Mo Electrodes

Liu Songqin Zheng Qiurong Zhang Jingyao Zhang Gexin
(Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Abstract The characteristics of hydrogen evolution of the Ni-Co-Mo cladding which was produced under designed technology conditions have been studied in laboratory. The factors affecting the formation of the cladding was investigated and the experimental result shows that the over-potential for hydrogen evolution of the Ni-Co-Mo electrode was of 204.8 mV, which is lower by 92 mV than that of Ni-Co alloy electrode and 340.2 mV than that of pure nickel.

Key words hydrogen overpotential; nickel; cobalt; molybdenum

(责任编辑: 陈 娇)