

泡沫基 Ni-Co 电极的制备及电催化性能研究

秦海森, 孙大明, 任剑波, 罗洁, 罗雨桐, 刘强, 刘炜

成都工业学院 电子工程学院, 四川 成都 611700

DOI: 10.61369/SSSD.2025030013

摘 要 : 为探究不同基材表面结构对镀层电催化析氢活性的影响, 本研究运用电沉积技术制备泡沫基 Ni-Co 电极, 借助 SEM 与 EDS 表征手段, 分析电极微观形貌及成分组成。同时, 依托电化学工作站开展测试, 获取镀层电极的极化曲线、交流阻抗数据, 验证电解水稳定性。SEM 和 EDS 表征发现, 基材表面结构对镀层电极的表面形貌影响巨大。同时采用电化学分析技术研究发现泡沫基 Ni-Co 电极的电催化析氢性能明显优于平面基镀层电极, 且电解水稳定性良好。

关 键 词 : 电沉积; 泡沫基材; Ni-Co 电极; 析氢活性

Preparation and Electrocatalytic Performance Study of Foam-based Ni-Co Electrode

Qin Haisen, Sun Daming, Ren Jianbo, Luo Jie, Luo Yutong, Liu Qiang, Liu Wei

College of Electronic Engineering, Chengdu University of Technology, Sichuan, Chengdu 611700

Abstract : To investigate the influence of the surface structure of different substrates on the electrocatalytic hydrogen evolution activity of the coating, this study used the electrodeposition technique to prepare a foam-based Ni-Co electrode. With the characterization methods of SEM and EDS, the micro-morphology and composition of the electrode were analyzed. Meanwhile, relying on an electrochemical workstation to carry out tests, the polarization curves and AC impedance data of the coating electrode were obtained, and the electrolytic water stability was verified. The SEM and EDS characterizations revealed that the surface structure of the substrate had a huge impact on the surface morphology of the coating electrode. Meanwhile, the research using electrochemical analysis techniques found that the electrocatalytic hydrogen evolution performance of the foam-based Ni-Co electrode was significantly better than that of the planar-based coating electrode, and the electrolytic water stability was good.

Keywords : electrodeposition; foam substrate; Ni-Co electrode; hydrogen evolution activity

引言

随着化石能源的过度开采和使用, 环境污染防治问题备受重视^[1], 同时清洁能源的开发和利用受到人们的广泛关注。氢能由于清洁、高效, 方便储存和运输的特点, 被视为理想的能量载体^[2]。在当前已知的3种制氢方式里, 电解水制氢具备产物纯度高、操作便捷、绿色无污染以及可循环再生等优势。而在电解水制氢过程中, 电极的电催化性能与稳定性能, 已然成为影响制氢效率与效果的关键。近年来, 过渡金属 Ni 及 Ni 基复合材料展现出优异的催化析氢性能^[3], 镍的储量丰富、具有较高的电催化析氢活性, 并且在碱性溶液中耐腐蚀性好^[4]。Ni 基材料在催化活性与稳定性方面仍有提升空间, 若增大 Ni 电极的比表面积与粗糙度, 能够降低析氢过电位, 扩大电化学活性面积 (ESCA), 进而强化镀层的电催化性能。泡沫镍属于三维网状结构的镍基催化材料, 其独特的三维多孔构造, 可显著增加自身比表面积, 让泡沫镍实际的比表面积远超平板镍。目前通过水热法^[5]、电沉积^[6]等方法以泡沫镍为基材, 利用其多孔的三维结构制备出性能更加优异的电极材料常有报道^[7]。

本文采用电沉积技术在泡沫镍基材上制备出了泡沫基材 Ni-Co 电极材料, 研究了不同基材对镀层表面形貌、组织成分的影响, 同时还对镀层的电催化析氢性能进行了分析。

一、实验

(一) 镀层的制备

本实验选用尺寸为 20 mm × 20 mm × 3 mm 的镍板作为阳

极, 其作用为向溶液中补充 Ni^{2+} ; 将泡沫镍裁剪成 1 cm × 1 cm 的正方块作为阴极, 裁剪时预留出与导线连接的接触区域。预处理过程中, 先对泡沫镍阴极进行酸洗, 随后置于无水乙醇中超声清洗, 清洗完毕后吹干待用。

基金项目: 大学生创新训练项目 (202311116010)。

作者简介: 秦海森 (1991—), 男, 硕士研究生, 讲师, 研究方向: 表面工程。

镀液配方： $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 60 g/L、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40 g/L、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50g/L、 H_3BO_3 30 g/L、 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ 0.5 g/L、 $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{SNa}$ 0.5 g/L。工艺条件：电流密度为 $35 \text{ mA}/\text{cm}^{-2}$ ，电沉积时间 20 min，镀液温度 65°C 。

(二) 组织观察与性能测试

本研究使用 ZEISS EVO MA15型扫描电子显微镜对镀层微观形貌进行观察，并完成镀层元素组成的测定。电化学测试采用三电极体系，其中参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极，电解液选用 6 M KOH 溶液。在 CHI660E 电化学工作站上开展交流阻抗谱、极化曲线及电解水稳定性测试，实验温度控制在常温 (25°C)。

二、研究结果

图1所示了泡沫镍基 Ni-Co 镀层和平板基材 Ni-Co 镀层在不同放大倍数下的 SEM 微观形貌图像。由图 1a 可知，在 50 倍放大下，泡沫镍基 Ni-Co 镀层表面结构具有典型泡沫状结构，呈现独特的多孔性特征，这种结构显著增大了镀层的整体比表面积。在 1000 倍（图 1b）和 2000 倍（图 1c）时，泡沫镍基镀层表面的颗粒分布呈现不规则的形状，在表面密集分布，并且有颗粒团聚现象出现的状况。从图 1d 可以看出，放大倍数为 50 倍时，平板基材上的镀层表面比较平整光滑，基材表面镀层覆盖完整。从 1000 倍（图 1e）和 2000 倍（图 1f）时可以观察到，平板镀层的表面有蚕豆状颗粒堆叠。对比两种基材制备的镀层微观形貌可知，泡沫镍基 Ni-Co 镀层表面结构具有更高的比表面积。

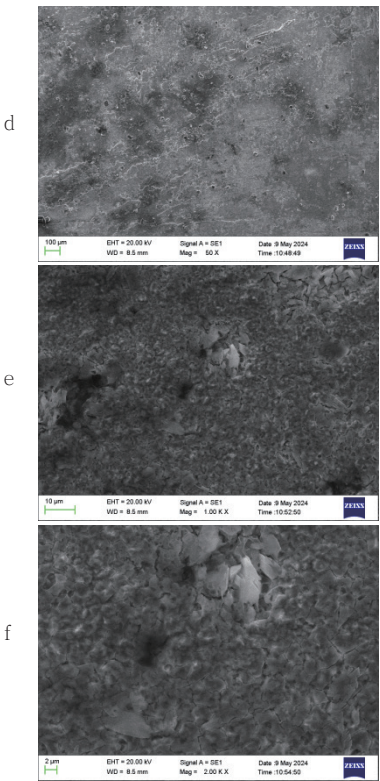
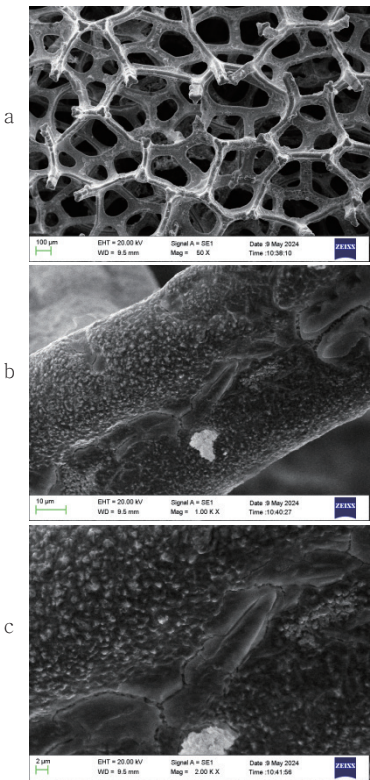
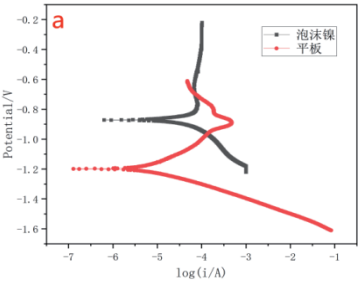


图 1 SEM 微观形貌，泡沫镍基镀层：(a) 50 倍、(b) 1000 倍、(c) 2000 倍；平板镀层：(d) 50 倍、(e) 1000 倍、(f) 2000 倍

表 1 为不同基材制备的镀层的 EDS 成分分析表，从表中可以数据可知两种镀层中 Ni、Co 含量差异不大。说明同种电镀工艺下基材对电镀电极的元素成分影响不大。

表 1 不同基材制备的镀层的 EDS 成分分析表			
基材	Ni (wt%)	Co (wt%)	Fe (wt%)
平板	22.61	76.23	1.16
泡沫镍	24.4	75.6	—

图 2 为不同基材上制备的 Ni-Co 镀层的电极极化曲线 (a)、塔菲尔斜率曲线 (b) 和过电位柱状图 (c)。由图 2a 可知泡沫镍基镀层电极的析氢开路电位明显低于平板基镀层，且泡沫镍基镀层的塔菲尔斜率低于平板基镀层的塔菲尔斜率（图 2b）。通过数据分析，当各镀层电极的电流为 0.1 mA 时，对比发现泡沫镍基镀层电极的析氢过电位较低些，约为 71 mV（vs RHE），说明泡沫镍基镀层的电催化活性更好。



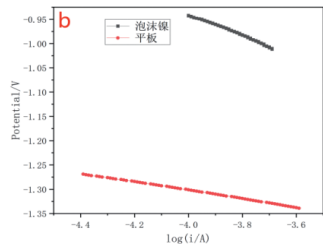


图2 不同基材镀层电极极化曲线 (a); Tafel 斜率曲线 (b)

图3为在6 M KOH 溶液中测量的不同基材镀层电极采用 $R(Q(R(CR)))$ 等效电路拟合后的 Nyquist 图谱。对比可知泡沫镍基 Ni-Co 镀层的容抗弧直径显著小于平板基 Ni-Co 镀层,说明泡沫镍基镀层具有更低的电阻值,这种特性使得泡沫镍基镀层在电催化析氢方面表现更为出色。同时结合表2中 $R(Q(R(CR)))$ 等效电路

拟合数据可知,泡沫镍基镀层的 R_2 和 R_3 均小于平板基材,再次印证了泡沫镍镀层拥有更佳的导电性和电催化活性。这主要是因为泡沫镍基的三维多孔结构极大地增加了镀层的粗糙度和比表面积,使得泡沫镍基镀层在电催化析氢反应中展现出更高的活性。

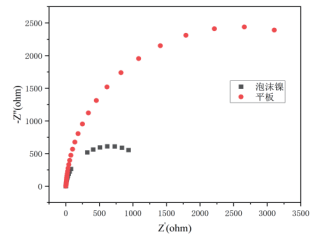


图3 最优工艺条件下制备的不同基材镀层电极的 Nyquist 图谱

表2 等效电路对应的电阻值

基材	$R_1 (\Omega/\text{cm}^2)$	$Q (CPE1) (\times 10^{-2})$	n	$R_2 (\Omega/\text{cm}^2)$	$CI (\times 10^{-3})$	$R_3 (\Omega/\text{cm}^2)$	$Cdl (\mu F/\text{cm}^2)$
平板	0.101	0.122	0.947	43.63	0.617	5158	734.5
泡沫镍	0.099	5.273	0.89	2.39	3.829	1328	2267.5

图4为不同基材镀层电极在 -1.4V 下电流 - 时间曲线。两种镀层的电流最开始均为 0.010A, 在前 200s 内平板基镀层电流下降到约 0.0034A, 泡沫镍基镀层电流下降到 0.0068A, 波动较为明显, 在测试初期电流尚未达到稳定状态, 随着测试时间的推移, 两者的电流波动变得很小, 变化幅度不超过 0.001 A, 显示出极为平缓的电流曲线, 在最优制备的条件下, 泡沫镍基的 Ni-Co 镀层电极, 展现出了较好的电解水稳定性和电催化析氢性能。

三、结论

在相同的工艺参数下, 泡沫基 Ni-Co 镀层的相比平板基电极具有更好电催化性能。泡沫基电极的表面具有多孔结构, 具有更大的比表面积, 有利于提高电极与电解液的接触面积, 促进反应的进行, 增大了活性物质与电解质之间的接触和反应效率, 从而影响析氢性能。

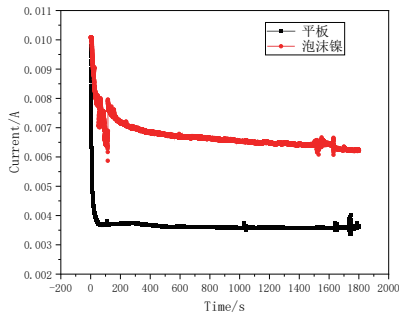


图4 不同基材镀层电极在 -1.4V 下电流 - 时间曲线

参考文献

[1] 丁宁, 杨建新. 中国化石能源生命周期清单分析 [J]. 中国环境科学, 2015, 35 (5): 1592-1600.

[2] 倪萌, M. K. H. Leung, K. Sumathy. 电解水制氢技术进展 [J]. 能源环境保护, 2004, 18 (5): 5-9.

[3] 王丽欣. 镍 / 纳米碳复合电极材料的制备及其电催化析氢性能的研究 [D]. 燕山大学, 2018.

[4] 汪淑娟. 胆碱类离子液体电化学制备镍基电极材料及其析氢性能研究 [D]. 上海大学, 2020.

[5] Fang Ming, Gao Wei, Dong Guofa, et al. Hierarchical NiMo-based 3D electrocatalysts for highly-efficient hydrogen evolution in alkaline conditions[J]. Nano Energy, 2016, 27: 247-254.

[6] 魏永生, 王茂森, 康健, 等. 电沉积法制备三维泡沫镍负载钴催化剂及其工艺条件优化 [J]. 材料导报, 2018, 32 (19): 3304-3308.

[7] Wang J, Cui C Y, Xin Y J, et al. High-performance electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol by amorphous Ru-loaded polypyrrole/foam nickel electrode[J]. Electrochimica Acta, 2019, 296: 874-881.