

TiO₂ 对 Sn-Ni 合金电极析氢性能的影响

周宗熠 温林洁 张丽楠 齐海东 李运刚 杨海丽

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室 河北 唐山 063210)

摘 要: 采用电沉积法在纯铜表面制备了 Sn-Ni/TiO₂ 复合电极,采用扫描电镜、能谱仪、激光共聚焦显微镜、阴极极化曲线和电化学阻抗谱对电极的形貌、成分、粗糙度和析氢性能进行了研究。结果表明,随着 TiO₂ 质量浓度从 0 g/L 增加到 1.0 g/L,电极的析氢性能先增强后减弱;TiO₂ 质量浓度为 0.8 g/L 时所制备的 Sn-Ni/TiO₂ 电极 TiO₂ 含量最高,表面观察到 TiO₂ 花粉状团聚物,粗糙度最大,析氢性能最佳。

关键词: Sn-Ni/TiO₂ 复合电极; TiO₂; 电沉积; 析氢性能

中图分类号: TF823 , O646.54

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)06-0043-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.06.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Effect of TiO₂ on Hydrogen Evolution Performance of Sn-Ni Alloy Electrode

Zhou Zongyi ,Wen Linjie ,Zhang Linan ,Qi Haidong ,Li Yungang ,Yang Haili

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology ,College of Metallurgy and Energy ,North China University of Science and Technology ,Tangshan 063210 ,Hebei ,China)

Abstract: The Sn-Ni/TiO₂ composite electrode was prepared on the surface of pure copper by electrodeposition method. The morphology , composition , roughness and hydrogen evolution performance of the electrodes were studied by scanning electron microscopy , energy dispersive spectroscopy , laser scanning confocal microscope , cathodic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that with the increase of TiO₂ concentration from 0 g/L to 1.0 g/L , the hydrogen evolution performances of the electrodes are improved firstly and then weakened. The Sn-Ni/TiO₂ electrode with the maximum TiO₂ content is obtained at the TiO₂ concentration of 0.8 g/L , and pollen-like agglomerate of TiO₂ is observed on the surface of the electrode which has the largest roughness and the best hydrogen evolution performance.

Key words: Sn-Ni/TiO₂ composite electrode , TiO₂ , electrodeposition , hydrogen evolution property

0 引言

氢气热值高、可再生、无污染,是未来的理想能源^[1-2]。常见的制氢方法有矿物燃料法和水电解法,其中水电解法是目前最主要的制氢方法^[3],具有

经济、环保等特点。然而电解过程存在能耗过高的问题,降低能耗最重要的环节就是采用析氢过电位更低的电极。熊友泉等^[4]研究发现,Sn-Ni合金析氢催化活性很强,但Sn的析氢过电位较高^[5],限制了Sn-Ni合金电极的性能。因此,为进一步提升析氢性

收稿日期: 2019-08-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51774142)。

作者简介: 周宗熠(1993—),男,河北唐山人,硕士研究生,主要从事金属材料表面处理方面的研究, E-mail: 503827832@qq.com; 通讯作者: 杨海丽(1968—),女,教授,博士,研究方向: 新型材料的制备及其表面改性, E-mail: sjmsxmhl@126.com。

能,人们开始向合金电极中引入 ZrO_2 、 MoS_2 、 TiO_2 等第二相颗粒制备出复合电极^[6],可有效提高析氢催化活性。其中 TiO_2 是 N 型半导体氧化物,据相关报道, TiO_2 可以显著降低电极的析氢过电位^[7-9],是析氢反应的理想催化剂。目前有关 TiO_2 对 Sn-Ni 合金电极析氢性能影响的研究鲜有报道。笔者采用脉冲电沉积法制备了 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极,并采用扫描电镜、能谱仪、激光共聚焦显微镜、阴极极化曲线和电化学阻抗谱对电极的形貌、粗糙度、成分和析氢性能进行了研究。

1 试验材料与方法

1.1 电极制备

采用 SMD-30P 型智能多组换向脉冲电镀电源制备 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极,电镀装置如图 1 所示。电镀阴极为纯铜片(20 mm×20 mm×1 mm)经抛光处理后用质量分数为 10% 的稀硫酸酸洗活化,之后用蒸馏水冲洗干净,阳极选用纯镍板。镀液组分: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 5.4 g/L, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 29.5 g/L, 柠檬酸钠 136 g/L, 抗坏血酸 2.4 g/L, 糖精 2 g/L, 硼酸 32 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.7 g/L, TiO_2 颗粒粒径为 3 μm , 质量浓度分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g/L。

工艺参数: 脉冲周期 1 ms, 占空比 10%, 平均电流密度 2 A/dm², pH 值为 5, 沉积时间 20 min, 镀液温度 30 ℃。

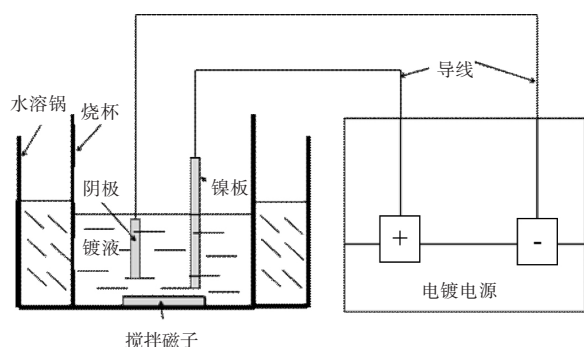


图1 电镀装置示意

Fig.1 Schematic diagram of plating device

1.2 测试方法

采用日本日立公司 S-3400 型场发射扫描电子显微镜观察电极表面形貌,能谱仪分析电极的元素含量;采用德国卡尔蔡司公司 LSM800 激光共聚焦显微镜进行电极表面粗糙度定量分析;采用德国

ZAHNER 公司 IM6eX 电化学工作站对 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极的析氢性能进行研究,工作电极为 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极,辅助电极为铂片电极,电解质为 1 mol/L NaOH 溶液。阴极极化曲线扫描速率为 10 mV/s,扫描范围为 -0.2 V ~ -2.0 V;电化学阻抗谱扰动振幅为 10 mV,测试频率范围为 100 mHz ~ 100 kHz。

2 试验结果及讨论

2.1 TiO_2 对 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极 TiO_2 含量的影响

表 1 为不同 TiO_2 质量浓度下 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极的 TiO_2 含量。由表 1 可知,随着 TiO_2 质量浓度增加,电极表面 TiO_2 含量先增大后减小,这是由于一方面,随着 TiO_2 质量浓度的增大,阴极表面与镀液本体间 TiO_2 的浓度梯度逐渐增大,有利于 TiO_2 颗粒扩散至阴极并随着金属离子的还原一起沉积到阴极表面,另一方面,镀液中过量的 TiO_2 吸附在电极表面覆盖沉积活性位点会降低沉积速度^[10],使沉积的 TiO_2 减少。

表 1 不同 TiO_2 质量浓度下 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极的 TiO_2 含量

Table 1 TiO_2 content of Sn-Ni/ TiO_2 composite electrode with different TiO_2 concentrations

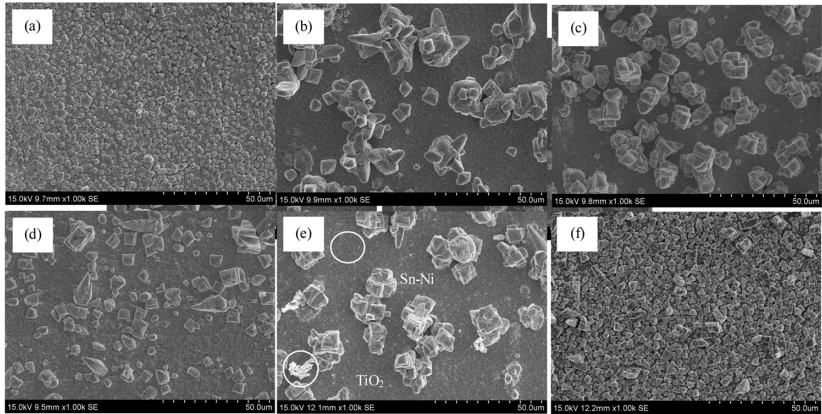
TiO_2 质量浓度/(g·L ⁻¹)	电极 $w_{\text{TiO}_2}/\%$
0	—
0.2	0.100
0.4	0.116
0.6	0.167
0.8	0.400
1.0	0.017

2.2 TiO_2 对 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极表面形貌及粗糙度的影响

图 2 为不同 TiO_2 质量浓度下 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极的表面形貌,图 3 为不同 TiO_2 质量浓度下 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极的粗糙度。由图 2(a) 可见,Sn-Ni 合金电极表面由连续胞状组织构成;由图 2(b) ~ (d) 可见,随 TiO_2 的添加,电极表面出现团簇状大颗粒,这是 TiO_2 被 Sn-Ni 合金包裹形成;由图 2(e) 可见,在 TiO_2 质量浓度增加到 0.8 g/L 时,电极表面出现 TiO_2 花粉状团聚物,这样的结构在发生析氢反应时容易形成复合脱附效应,吸附氢原子分别在 Sn-Ni 合金和 TiO_2 颗粒表面上形成并溢流至对方的表面后结合生成氢气,从而使材料的析氢催

化活性大大提高^[11]; 由图 2(f) 可见, 当 TiO_2 质量浓度增加达到 1.0 g/L 时, Sn-Ni 合金的表面几乎没有 TiO_2 存在。由图 3 可见, 随着 TiO_2 质量浓度

从 0 g/L 增加到 1.0 g/L, 所制备电极的粗糙度先增大后减小, 在 TiO_2 质量浓度为 0.8 g/L 时, Sn-Ni/ TiO_2 粗糙度最大, 达到 9.94 μm 。



(a) 0 g/L, (b) 0.2 g/L, (c) 0.4 g/L, (d) 0.6 g/L, (e) 0.8 g/L, (f) 1.0 g/L

图 2 不同 TiO_2 质量浓度下复合电极的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of the composite electrodes with different TiO_2 concentrations

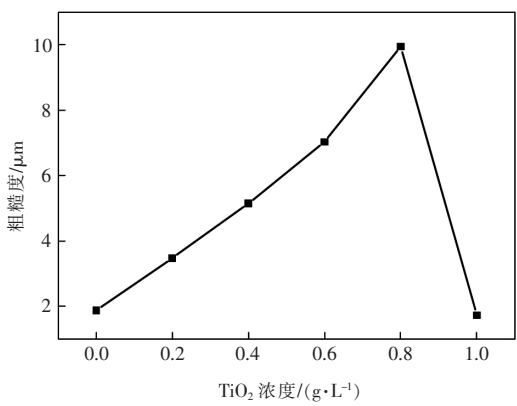


图 3 不同 TiO_2 质量浓度下的粗糙度

Fig.3 Roughness of the composite electrodes with different TiO_2 concentrations

2.3 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极的析氢性能

2.3.1 阴极极化曲线分析

图 4 为不同 TiO_2 质量浓度下制备 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极析氢反应的阴极极化曲线, 表 2 为不同 TiO_2 质量浓度下制备 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极在阴极电流密度为 10 mA/cm^2 时对应的析氢电位。根据国际通用标准, 该电位越正, 说明材料的析氢催化性能越好^[12]。由表 2 可知, 随着 TiO_2 质量浓度增大, 电极的析氢电位呈先正后负的趋势, TiO_2 质量浓度为 0.8 g/L 时, 析氢电位达到最正的 -1.04 V。这主要与电极镀层内的 TiO_2 含量以及表面粗糙度有关。由 TiO_2 含量分析与形貌分析可知, TiO_2 质量浓度为 0.8 g/L 时制备

的 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极表面 TiO_2 含量最高, 粗糙度最大, 使得催化活性位点最多, 析氢性能好于其它质量浓度下制备的电极。

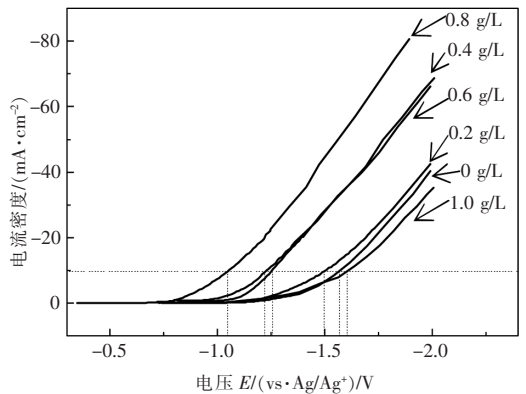


图 4 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极析氢反应的阴极极化曲线

Fig.4 Cathodic polarization curves for hydrogen evolution reaction of Sn-Ni/ TiO_2 composite electrodes

表 2 不同 TiO_2 添加量下 Sn-Ni/ TiO_2 复合电极的析氢电位
Table 2 Hydrogen evolution potentials of Sn-Ni/ TiO_2 composite electrodes with different TiO_2 addition

TiO_2 质量浓度/(g · L ⁻¹)	$i/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	E/V
0	10	-1.57
0.2	10	-1.49
0.4	10	-1.25
0.6	10	-1.21
0.8	10	-1.04
1.0	10	-1.60

2.3.2 电化学阻抗谱分析

图5为不同 TiO_2 质量浓度下制备 Sn-Ni/TiO_2 复合电极析氢反应的电化学阻抗谱图,测试电位 $-1.1\text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$ 。图6是用ZSimDpwin软件拟合出与阻抗谱对应的拟合电路模型,表3是拟合电路中相应的电化学元件参数,其中 R_s 为溶液电阻;因阻抗谱容抗弧偏离标准半圆,故用常相位元件 Q 代替双电层电容 C_{dl} , n 为其弥散系数^[13]。由图5可以看出,不同 TiO_2 质量浓度下制备的 Sn-Ni/TiO_2 复合电极的阻抗谱均是位于第一象限的容抗弧,该容抗弧通常是被认为由双电层电容(C_{dl})和传荷电阻(R_{ct})造成,传荷电阻的大小约为Nyquist图中容抗弧的直径^[14]。容抗弧直径越小,传荷电阻越小,析氢催化性能越好。

由图5和表3可知,随着 TiO_2 质量浓度的增大,容抗弧直径(传荷电阻)先减小后增大,说明复合电极的析氢催化性能先提高后减弱, TiO_2 质量浓度为 0.8 g/L 时,容抗弧直径达到最小值 $5.979\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,这也符合阴极极化曲线分析的结果。双电层电容 Q 与电极的比表面积成正相关^[15],由表3可以看出,随着 TiO_2 质量浓度增大, Q 值先增大后减小,这说明电极的比表面积先增大后减小。镀液中添加

适量的 TiO_2 颗粒有利于增大电极表面的粗糙度,使比表面积增大,进而提升析氢催化性能。

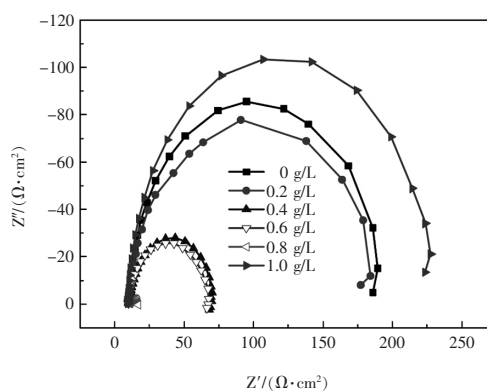


图5 Sn-Ni/TiO_2 复合电极析氢反应的电化学阻抗谱
Fig.5 Electrochemical impedance spectra for hydrogen evolution reaction of Sn-Ni/TiO_2 composite electrodes

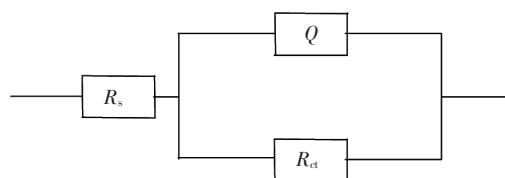


图6 电化学阻抗谱等效电路
Fig.6 Equivalent circuit used for fitting the electrochemical impedance spectroscopy

表3 等效电路元件拟合参数
Table 3 Fitting parameters of the elements in equivalent circuit

TiO_2 质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q/(\Omega^{-1}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	n	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$
0	9.772	$6.444\text{E-}5$	0.9565	179.7
0.2	9.867	$7.141\text{E-}5$	0.9847	146.5
0.4	10.22	$1.062\text{E-}4$	0.9288	59.81
0.6	9.888	$1.074\text{E-}4$	0.9283	57.86
0.8	10.76	$1.607\text{E-}4$	0.8586	5.979
1.0	9.517	$9.029\text{E-}5$	0.9714	220.1

3 结论

1) 随着 TiO_2 质量浓度逐渐增大,复合电极 TiO_2 的含量先升高后降低。

2) 随着 TiO_2 质量浓度逐渐增大,复合电极的粗

糙度先增大后减小。

3) 随着 TiO_2 质量浓度逐渐增大,复合电极的析氢性能先提升后下降, TiO_2 质量浓度为 0.8 g/L 时,复合电极的析氢电位为 -1.04 V ,容抗弧的直径为 $5.979\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$,析氢催化性能最好。

参考文献

- [1] Han Q, Liu K, Chen J, et al. A study on the electrodeposited Ni-S alloys as hydrogen evolution reaction cathodes [J]. Hydrogen Energy 2003, 28(11): 1207-1212.
- [2] Zhou X, Dong H, Ren A M. The mechanism of hydrogen and oxygen evolution reaction in Ni-NiO/ β - Ga_2O_3 photocatalyst [J]. Hy-

- drogen Energy 2016 41(13) : 5670–5681.
- [3] Zhang Kaiyue ,Liu Weihua ,Chen Hui *et al.* Research progress in hydrogen electrode materials for alkaline water electrolysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress 2015 34(10) : 3680–3687.
(张开悦,刘伟华,陈晖,等.碱性电解水析氢电极的研究进展[J].化工进展 2015 34(10) : 3680–3687.)
- [4] Xiong Youquan.Study on Ni-W- TiO_2 composite plating process and its coating properties [J].Materials Protection 2004(3) : 12–13 61.
(熊友泉.枪黑色 Sn-Ni 合金在 NaOH 溶液中的析氢电催化性能[J].材料保护 2004(3) : 12–13 61.)
- [5] Zou Yongjin ,Xiao Zuo'an ,Fei Ximing *et al.* Study on Ni-W- TiO_2 composite plating process and its coating properties [J].Materials Protection 2004 (12) : 24–26 67.
(邹勇进,肖作安,费锡明,等.Ni-W- TiO_2 复合镀工艺及其镀层性能研究[J].材料保护 2004 (12) : 24–26 67.)
- [6] Du Jingjing ,Li Na ,Xu Jianxiong *et al.* The progress of research on the electrode materials for hydrogen evolution in water electrolysis [J].Journal of Functional Materials 2015 46(9) : 9001– 9006.
(杜晶晶,李娜,许建雄,等.电解水析氢电极材料的研究新进展[J].功能材料 2015 46(9) : 9001– 9006.)
- [7] Yin Z W ,Chen F Y.A facile electrochemical fabrication of hierarchically structured nickel-copper composite electrodes on nickel foam for hydrogen evolution reaction [J].Journal of Power Sources 2014 265: 273–281.
- [8] Akshatha R S ,Ampar C H.Effect of TiO_2 on electrocatalytic behavior of Ni-Mo alloy coating for hydrogen energy [J].Materials Science for Energy Technologies 2018 1(2) : 97–105.
- [9] Zhang Y ,Bilan H K ,Podlaha E.Enhancing the hydrogen evolution reaction with Ni-W- TiO_2 composites [J].Electrochemistry Communications 2018 96: 108–112.
- [10] Liang Zhipeng ,Wang Yiyong ,Jin Hui *et al.* Study on morphology and properties of Ni-Co/ ZrO_2 composite coatings [J].Rare Metals and Cemented Carbides 2018 46(2) : 59–63 67.
(梁智鹏,王一雍,金辉,等.Ni-Co/ ZrO_2 复合镀层的形貌与性能研究[J].稀有金属与硬质合金 2018 46(2) : 59–63 67.)
- [11] Qi Haidong ,Zhou Zongyi ,Wen Linjie *et al.* Ni-Fe/ TiO_2 composite electrode by electrodeposition and its catalytic performance for hydrogen evolution [J].Iron Steel Vanadium Titanium 2019 40(1) : 47–52.
(齐海东,周宗熠,温林洁,等.电沉积制备 Ni-Fe/ TiO_2 复合电极及其析氢催化性能[J].钢铁钒钛 2019 40(1) : 47–52.)
- [12] Ananthara J S ,Ede S R ,Karthick K *et al.* Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment [J].Energy & Environmental Science 2017 39: 30–43.
- [13] Chen Z ,Ma Z ,Song J *et al.* Novel one-step synthesis of wool-ball-like Ni-carbon nanotubes composite cathodes with favorable electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J].Journal of Power Sources 2016 324: 86–96.
- [14] Li C Q ,Li X H ,Wang Z X *et al.* Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath [J].Rare Metal Materials and Engineering 2015 44(7) : 1561–1567.
- [15] Tang J L ,Zhao X H ,Zuo Y *et al.* Electrodeposited Pd-Ni-Mo film as a cathode material for hydrogen evolution reaction [J].Electrochimica Acta 2015 174: 1041–1049.