

功能材料

Ni、Mo 和稀土金属共电沉积制备复合 Cu 电极析氢材料及催化析氢性能

袁美玲, 陈必清*, 景欣欣, 翟佳鑫

(青海师范大学 化学化工学院, 青海 西宁 810000)

摘要: 为开发用于工业化制氢的低成本、高效且稳定的非贵金属析氢材料, 采用电沉积法在铜片 (Cu) 上原位构筑球形 Ni-Mo-RE (RE=Eu、Tb、Gd) 稀土复合镀层, 制备了 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料。采取 SEM、EDS、XRD、TEM、XPS 考察了沉积电压和稀土种类对 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料微观形貌和结构组成的影响。评价了其在浓度为 1 mol/L 的 KOH 水溶液中电解水析氢 (HER) 活性, 探究了不同沉积电压、不同稀土种类制备的 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料的线性伏安曲线、电化学阻抗谱和循环伏安 (CV) 曲线等电化学性能, 以及 CV 法和计时电流法测试的稳定性。结果表明, 稀土种类 (Eu、Tb、Gd) 和沉积电压对 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料的表面形貌有显著影响; 沉积电压 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 表面形成了尺寸均匀的球形颗粒, 并形成大量的孔洞结构; 在 10 mA/cm² 电流密度下, Ni-Mo-Eu/Cu 过电位为 45 mV, 电荷转移电阻为 0.2497 Ω/cm², 电化学活性面积为 1475 cm²/g, 表现出最好的析氢活性; 1000 圈 CV 测试后, Ni-Mo-Eu/Cu 过电位 48 mV 与初始过电位 (45 mV) 相比变化 <10%, 100 h 持续电解后, 其仍能保持稳定。

关键词: 析氢反应; 电沉积; 稀土; 铜; 催化剂; 功能材料

中图分类号: TQ116.2; TQ151 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-1960-08

Preparation of composite Cu electrode hydrogen evolution materials by co-electrodeposition of Ni, Mo and rare earth metals and their catalytic hydrogen evolution properties

YUAN Meiling, CHEN Biqing*, JING Xinxin, ZHAI Jiaxin

(College of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810000, Qinghai, China)

Abstract: In order to develop low-cost, efficient, and stable non-precious metal hydrogen evolution materials for industrial hydrogen production, Ni-Mo-RE/Cu hydrogen evolution materials were prepared by *in-situ* depositing the spherical rare earth composites Ni-Mo-RE (RE=Eu, Tb, Gd) on copper sheet (Cu) via simple electrodeposition method. The effects of deposition voltage and rare earth species on the morphology and structure of Ni-Mo-RE/Cu hydrogen evolution materials were analyzed by SEM, EDS, XRD, TEM and XPS. Their hydrogen evolution (HER) activity in 1 mol/L KOH aqueous solution was evaluated, while the linear voltammetry curves, electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry (CV) curves of Ni-Mo-RE/Cu hydrogen evolution materials prepared by different deposition voltages and different rare earth types as well as the stability of cyclic voltammetry and chronoamperometry were further investigated. The results showed that rare earth species (Eu, Tb, Gd) and deposition voltage had significant effects on the surface morphology of Ni-Mo-RE/Cu hydrogen evolution materials. The surface of Ni-Mo-Eu/Cu prepared at deposition voltage of -1.08 V formed spherical particles with uniform

收稿日期: 2024-10-17; 定用日期: 2024-11-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240796

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22062020)

作者简介: 袁美玲 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 15110910959@163.com。联系人: 陈必清 (1963—), 男, 教授, E-mail: chenbq2332@163.com。

size and a large number of pores. At a current density of 10 mA/cm^2 , the Ni-Mo-Eu/Cu showed an overpotential of 45 mV, a charge transfer resistance of $0.2497 \Omega/\text{cm}^2$, and an electrochemical active area of $1475 \text{ cm}^2/\text{g}$, while exhibited high hydrogen evolution activity. After 1000 cycles of voltammetry, the change in Ni-Mo-Eu/Cu overpotential (48 mV) was less than 10% when compared with the initial overpotential (45 mV), and remained stable after 100 h continuous electrolysis.

Key words: hydrogen evolution reaction; electrodeposition; rare earth; copper; catalysts; functional materials

氢能作为一种高热值的绿色可再生能源, 被视作可取代化石燃料的清洁能源之一^[1]。在众多制氢途径中, 电解水制氢不仅具有清洁、高效、工艺简单等特点^[2], 还可与太阳能、风能、潮汐能等可再生能源相结合, 是极具前景的制氢技术路线^[3]。电解水制氢通常在酸性或碱性介质条件下, 其中, 碱性电解水技术更为成熟, 也是工业上大规模制氢主要采用的方法^[4]。但是, 目前碱性电解水存在耗电量等问题。降低电极反应的过电位是降低耗电量的有效手段, Pt 通常被作为活性最佳的碱性析氢材料, 但其储量稀少、价格昂贵, 难以实现工业化^[5]。因此, 开发低成本、高效且稳定的析氢材料是大规模电解水应用的关键。

构架多金属元素复合催化材料, 发挥不同元素之间的协同作用, 是一种可以改善材料电催化性能的有效方法。过渡金属通常具有良好的电催化性能, 且其储量丰富、价格低廉, 但过渡金属稳定性和催化活性还不能满足当前需求^[6]。稀土元素具有特殊的 4f 亚层电子, 具备许多空或半空的 d 轨道和独特的 4f 轨道^[7], 根据 Brewer-Engel 价键理论^[8], 当具有空或半空 d 轨道的过渡金属与拥有成对 d 电子的过渡金属结合时, 能形成强烈的电子协同作用, 有利于提高过渡金属的电子转移、优化反应中间体结合能和吸附转化过程、降低过渡金属氢吸附能、大幅提高其析氢催化活性。MIDILLI 等^[9]在水溶液中沉积出的 Ni-Mo 镀层具有良好的电催化性能, 但镀层稳定性较差, 长时间使用易脱落。WANG 等^[10]利用化学镀成功制备了 $\text{CeO}_x\text{-NiB}$ 电解水催化材料, 稀土金属 Ce 的加入, 调节了电子密度, 显著提高了催化剂的催化活性。在稀土基材料制备中, 电沉积技术可以实现对材料的结晶结构设计和尺寸结构设计^[11-12], 并结合绿色化学理念^[13], 选取环境友好^[14]、电化学窗口宽且价格低廉的低共熔溶剂作电解质以制备高效且稳定的电催化材料^[15-17]。

本文拟选取绿色低共熔溶剂和简便的电沉积技术, 制备 Ni、Mo 和稀土金属共沉积复合铜电极 (Ni-Mo-RE/Cu) 析氢材料, 探究了不同沉积电位、不同稀土金属对电极微观形貌以及稀土金属添加对碱性电解水析氢 (HER) 性能和稳定性的影响,

以期制备工业化镍基碱性电解水析氢催化剂提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化胆碱 $\{[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]\text{Cl}\}$ 、乙二醇 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)、一水合柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、六水合氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钾 (KOH)、六水合硝酸铈 ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸铽 ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸钆 ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、丙酮 (CH_3COCH_3)、稀盐酸 (质量分数 10%), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

SU-8010 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; X-MAXN 型 X 射线能谱仪 (EDS), 英国 Oxford Instruments 公司; Ultima IV-85 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; K-Alpha+ 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CH660E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 电极制备

首先, 分别用 1000、5000 目砂纸打磨铜片至其表面光亮, 裁剪成尺寸为 $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 的薄片; 然后, 将其分别在稀盐酸、丙酮中浸泡 10 min, 以除去表面的氧化物与油脂; 最后, 冷风干燥, 备用。

1.2.2 析氢材料制备

首先, 按照 $n(\text{氯化胆碱}) : n(\text{乙二醇}) = 1 : 2$ 称取氯化胆碱 (20.00 g) 和乙二醇 (17.78 g), 溶解后约 30 mL, 同时倒入电解池中, 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 油浴下搅拌溶解, 得到氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂 (ChCl-EG); 然后, 依次加入浓度为 0.5 mol/L 柠檬酸、0.25 mol/L 氯化镍、0.25 mol/L 钼酸铵, 溶解后, 再加入浓度 0.04 mol/L 的硝酸铈。待所有盐完全溶解后, 通过恒电位沉积法, 在三电极体系制备析氢材料, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 对电极为铂片, 工作电极为处理好的铜片, 分别在电压 -1.04、-1.06、-1.08、-1.10、-1.12 V 下, 沉积 10 min, 制备出 Ni-Mo-

RE/Cu 析氢材料, 记为 Ni-Mo-Eu/Cu。

采用上述相同方法和步骤, 调整硝酸铈为硝酸铋、硝酸钐, 所制备的 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料分别记为 Ni-Mo-Tb/Cu、Ni-Mo-Gd/Cu。

1.3 表征与测试

SEM 测试: 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。EDS 测试: 加速电压 15 kV。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_{α} 射线, $\lambda=0.1541$ nm, 扫描速率 8 ($^{\circ}$)/min, 扫描范围 0 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 。TEM 测试: 通过 TEM 分析材料的微观形貌和晶格结构, 工作电压 200 kV。XPS 测试: Al K_{α} 射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。

1.4 析氢性能测试

采用电化学工作站测试 Ni-Mo-RE/Cu 的析氢性能。电解液为浓度 1 mol/L 的 KOH 水溶液, 三电极体系: 参比电极为汞/氧化汞电极, 对电极石墨棒, 工作电极为 Ni-Mo-RE/Cu。

线性伏安 (LSV) 曲线测试: 电压为 0~1.5 V。电化学阻抗谱 (EIS) 测试: 频率范围为 1.0~1.0 $\times 10^6$ Hz。循环伏安 (CV) 曲线测试: 扫描速率为 10~100 mV/s,

电压窗口 0.2~0.8 V。

根据公式 (1) 计算电化学活性表面积 (ECSA, cm^2/g)。按公式 (2) 计算法拉第效率 (%)。

$$\text{ECSA} = C_{\text{dl}}/C_s \times 10^3 \quad (1)$$

式中: C_s 为实际表面积为 1 cm^2 样品的比电容, 40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^[18]; C_{dl} 为催化电极的双层电容, mF/cm^2 。

$$\text{法拉第效率}/\% = m \times n \times F / (I \times t) \times 100 \quad (2)$$

式中: m 为生成物实际物质的量, mol; n 为反应电子数; F 为法拉第常数, 为 96485 C/mol; I 为电流, A; t 为时间, s。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 SEM 和 EDS

HER 性能调控可通过形貌、结构设计来暴露更多的活性位点, 提升催化活性面积^[11]。图 1 为沉积电压分别为 -1.04、-1.06、-1.10、-1.12 和 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 以及沉积电压为 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的 SEM 图。根据 SEM 图, 析氢材料表面呈现不同的形貌。

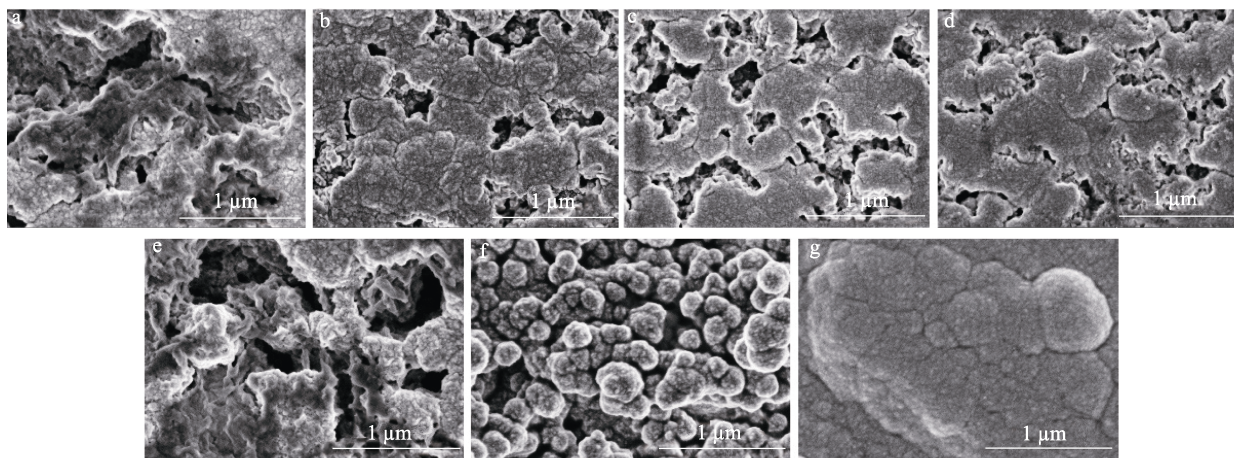


图 1 沉积电压分别为 -1.04 (a)、-1.06 (b)、-1.10 (c)、-1.12 (d)、-1.08 V (e) 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的 SEM 图; 沉积电压为 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Tb/Cu (f) 和 Ni-Mo-Gd/Cu (g) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of Ni-Mo-Eu/Cu at deposition potentials of -1.04 (a), -1.06 (b), -1.10 (c), -1.12 (d), -1.08 V (e); SEM images of Ni-Mo-Tb/Cu (f) and Ni-Mo-Gd/Cu (g) prepared at a deposition voltage of -1.08 V

从图 1 可以看出, 当沉积电压分别为 -1.04、-1.06 和 -1.08 V (图 1a、b、e) 时, 沉积的 Ni-Mo-Eu/Cu 的表面团聚减少, 形成孔洞结构, 并形成大小均匀的球形颗粒 (粒径约为 0.5 μm); 当沉积电压为 -1.10 和 -1.12 V (图 1c、d) 时, Ni-Mo-Eu/Cu 的团聚增加, 且孔洞减少, 催化面积降低。

从图 1 还可以看出, 当沉积电压为 -1.08 V 时, Ni-Mo-Tb/Cu 表面形成大小不一的球形颗粒 (图 1f),

而 Ni-Mo-Gd/Cu 表面团聚成大颗粒 (图 1g), 表明不同稀土催化电极会呈现不同的形貌。后文中, 除非特别说明, 制备 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料的沉积电压为 -1.08 V。

图 2 为 Ni-Mo-Eu/Cu 析氢材料的 EDS 元素分布图, 相关元素质量分数列于表 1。从图 2 和表 1 可以看出, Ni-Mo-Eu/Cu 中 Ni、Mo、Eu 各元素分布均匀, Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料制备成功。

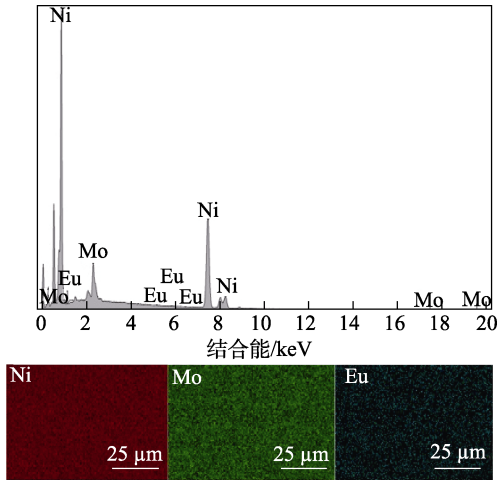


图 2 Ni-Mo-Eu/Cu 的 EDS 元素分布图
Fig. 2 EDS mappings of Ni-Mo-Eu/Cu

表 1 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料的元素质量分数

Table 1 Elemental mass fraction of Ni-Mo-RE/Cu hydrogen evolution materials

析氢材料	质量分数/%				
	Ni	Mo	Eu	Tb	Gd
Ni-Mo-Eu/Cu	88.9	10.8	0.3	—	—
Ni-Mo-Tb/Cu	91.4	8.5	—	—	0.1
Ni-Mo-Gd/Cu	97.3	0.8	—	2	—

注：“—”代表未测出。

2.1.2 XRD 和 TEM

图 3a 为 Ni-Mo-Eu/Cu 的 XRD 谱图。为探究镀层结构, 将析氢电极材料放在酒精中于 25 °C 超声 (功率 250 W) 1 周, 并收集粉末进行 XRD 表征, 结果见图 3b。

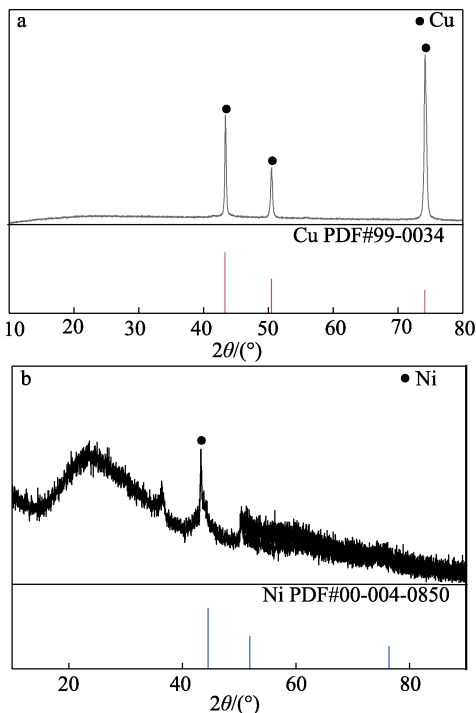


图 3 Ni-Mo-Eu/Cu (a)、Ni-Mo-Eu (b) 的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of Ni-Mo-Eu/Cu (a) and Ni-Mo-Eu (b)

从图 3a 可以看出, 在 $2\theta=43.3^\circ$ 、 50.4° 、 74.1° 处峰分别对应 Cu (PDF#99-0034) 的(100)、(452)、(225)晶面。当 X 射线只存在基体衍射峰时, 镀层是非晶结构^[19]。从图 3b 可以看出, 在 $2\theta=44^\circ$ 处的宽峰与 Ni 晶面 (PDF#00-004-0850) 衍射峰对应, 谱图中既有宽峰, 又有尖锐峰, 表明 Ni-Mo-Eu 是以非晶-纳米晶形式存在^[19]。而在 $2\theta=30^\circ$ 处的宽峰对应无定形物质, 可有效提高稀土复合材料催化析氢活性。

图 4 为 Ni-Mo-Eu 的 TEM 图和 HRTEM 图。

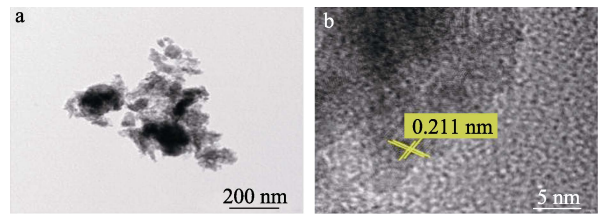


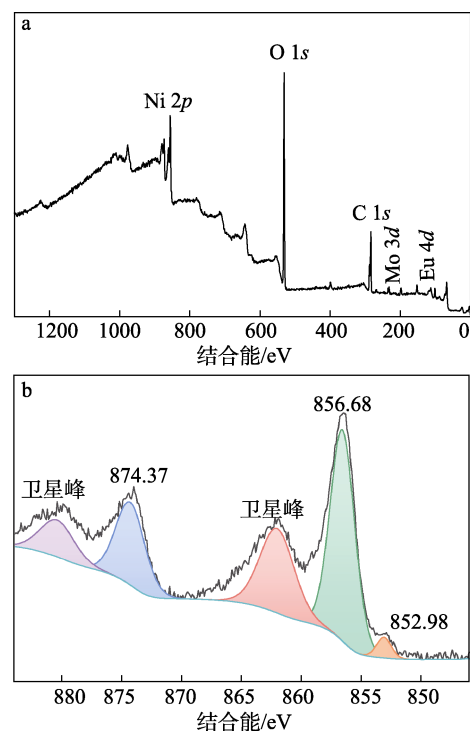
图 4 Ni-Mo-Eu 的 TEM 图 (a) 和 HRTEM 图 (b)
Fig. 4 TEM (a) and HRTEM (b) images of Ni-Mo-Eu

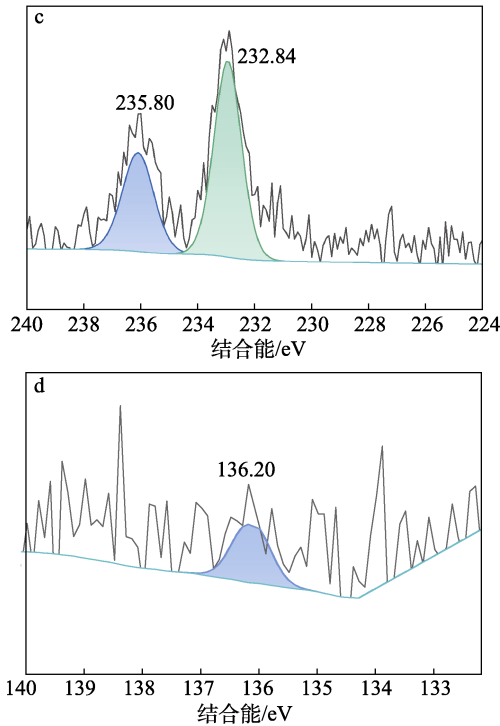
从图 4 可以看出, 大量的非晶结构是无定形物质, 有部分区域看到晶格条纹 (图 4b), 晶格间距 0.211 nm 的晶格条纹对应 Ni 的(111)晶面, 表明该区域是纳米晶结构, 说明镀层主要是以非晶结构为主, 混有少量纳米晶。

2.1.3 XPS

图 5 为 Ni-Mo-Eu/Cu 的 XPS 谱图。

从图 5a 的 XPS 全谱可以看出, Ni-Mo-Eu/Cu 存在 Ni、Mo、Eu 元素。





a—XPS 全谱; b—Ni 2p 高分辨谱图; c—Mo 3d 高分辨谱图; d—Eu 4d 高分辨谱图

图 5 Ni-Mo-Eu/Cu 的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of Ni-Mo-Eu/Cu

从图 5b 的 Ni 2p 高分辨谱图可以看出, Ni 2p 可以拟合出 5 个峰, 结合能 852.98 eV 对应金属 Ni 的特征峰, 而结合能 856.68、874.37 eV 的两个拟合峰分别为 Ni—O 的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 对应的自旋轨道特征峰, 并伴有典型的卫星峰。

从图 5c 的 Mo 3d 高分辨谱图可以看出, Mo 3d 图谱中有两个拟合峰, 结合能 232.84、235.80 eV 分别对应 MoO₂ 和 MoO₃ 中不同价态的 Mo—O 键。

从图 5d 的 Eu 4d 高分辨谱图可以看出, 结合能 136.20 eV 对应 Eu—O 键, 氧化物可能来自活泼金属的表面氧化, 与 EDS 表征结果 (图 2) 基本保持一致^[20]。

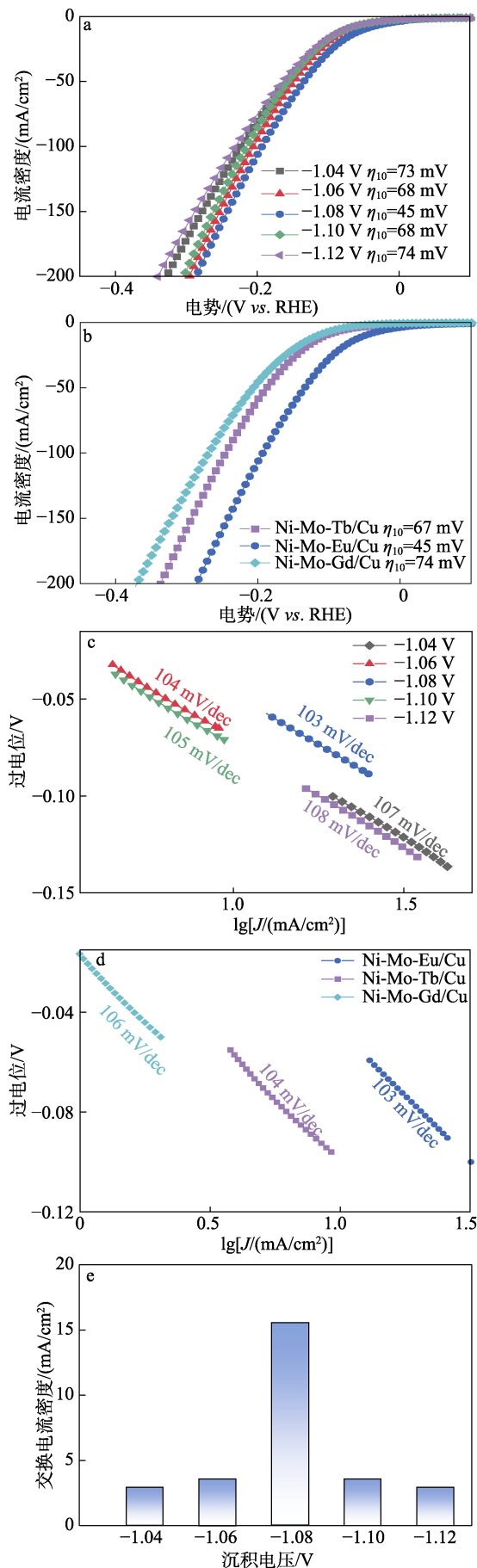
2.2 电化学性能分析

2.2.1 LSV 测试结果

通常选取电流密度为 10 mA/cm² 时的过电位 (η_{10} , mV) 来评价析氢催化剂的电催化活性^[21], 过电位越低, 则材料具有更好的析氢活性^[22]。图 6a 为不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的 LSV 曲线。

从图 6a 可以看出, 沉积电压分别为 -1.04、-1.06、-1.08、-1.10、-1.12 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 过电位为 73、68、45、68、74 mV, 沉积电压 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 具有最小的过电位 (45 mV), 表现出最好的析氢性能, 也低于文献^[2,20,23-24]报道的析氢材料的过电位 (表 2)。这是因为, 稀土元素与合金之间存在协同作用, 可以增加活性位点,

提升其析氢性能。



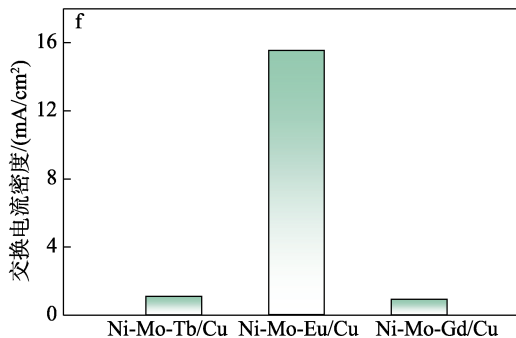


图 6 不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的 LSV 曲线 (a)、Tafel 曲线 (c) 和交换电流密度 (e); Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的 LSV 曲线 (b)、Tafel 曲线 (d) 和交换电流密度 (f)

Fig. 6 LSV curves (a), Tafel curves (c), exchange current density (e) of Ni-Mo-Eu/Cu prepared by different deposition voltages; LSV curves (b), Tafel curves (d), exchange current density (f) of Ni-Mo-Eu/Cu, Ni-Mo-Tb/Cu and Ni-Mo-Gd/Cu

表 2 Ni-Mo-Eu/Cu 与文献报道的析氢电极的过电位

Table 2 HER overpotential of Ni-Mo-Eu/Cu and hydrogen evolution electrodes reported in the literatures

催化剂	形貌	过电位/(mV vs. RHE)	参考文献
NiMo	多孔	117	[2]
NiMo	星状	60	[20]
NiCo	锥状	87	[23]
NiMo	棒状	92	[24]
Ni-Mo-Eu	球状	45	本文

图 6b 为 Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的 LSV 曲线。

从图 6b 可以看出, Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的 η_{10} 分别为 45、67、74 mV, 表明加入 Eu 的催化剂析氢过电位更小, 表现出更优异的电催化析氢活性。这是由于, 通过调控活性位点的电子结构可提升析氢性能, 添加稀土元素后调节了活性位点的电子结构, 提升了催化性能^[10]。并且, 由于稀土元素 4f 电子增加和镧系收缩效应导致镧系元素的电子结构相似, 但 Eu、Tb、Gd 离子半径不同导致催化性能存在差异, Tb、Gd 典型的氧化态为 +3 价态, 形成了稳定的三价氧化物, 而 Eu 具有丰富的电子结构, Eu^{2+} 为 4f7 半充满结构稳定结构, 因此, Eu^{3+} 和 Eu^{2+} ([Xe]4f7) 之间可快速转变并形成丰富的氧空位, 促使中间产物发生电荷转移和特异性吸收, 从而提升了稀土复合电极的催化性能。因此, Ni-Mo-Eu/Cu 催化活性最好。

Tafel 斜率是评价析氢性能的动力学参数^[25], Tafel 斜率越小, 材料表面 HER 析氢速率越高^[26]。图 6c 为不同沉积电压下制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的 Tafel 曲线。

从图 6c 可以看出, 沉积电压 -1.08 V 制备的

Ni-Mo-Eu/Cu 具有最小的 Tafel 斜率 (103 mV/dec), 均小于其他沉积电压 (-1.04、-1.06、-1.10、-1.12 V) 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的 Tafel 斜率 (104~108 mV/dec)。

图 6d 为 Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的 Tafel 曲线。

从图 6d 可以看出, Ni-Mo-Eu/Cu 的 Tafel 斜率 (103 mV/dec) 均小于 Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的 Tafel 斜率 (104 和 106 mV/dec); Tafel 斜率在 40~120 mV/dec 之间, 对应的析氢催化机理主要为 Volmer-Heyrovsky 机理, 说明电子转移速率是决定反应速率的关键因素^[26]。

图 6e 为不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的交换电流密度, 图 6f 为 Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的交换电流密度。

通过 Tafel 外推的交换电流密度 (J_0 , mA/cm²) 可以反映电极材料的固有动力学特征。从图 6e 和 f 可以看出, Ni-Mo-Eu/Cu 具有最强的电子得失能力, 表现出更优异的电催化析氢性能。

2.2.2 EIS 测试结果

EIS 谱可以评价稀土复合材料的析氢动力学。图 7a 为不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的 EIS 谱图; 图 7b 为 Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的 EIS 谱图。

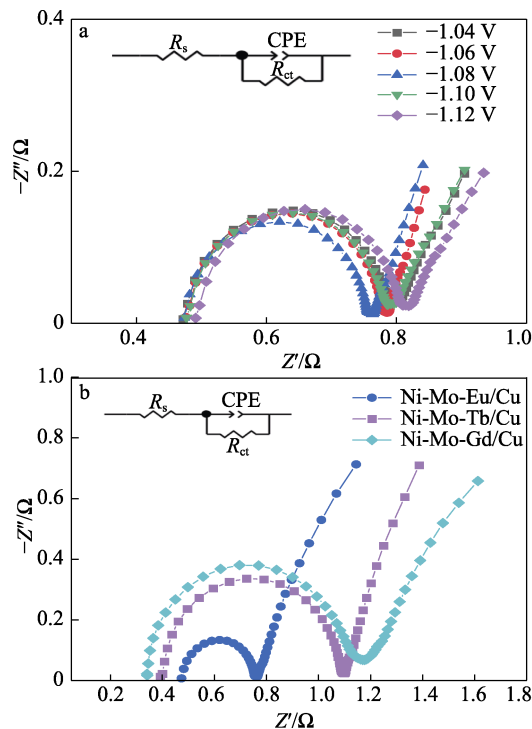


图 7 不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu (a) 及 Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu (b) 的 EIS 谱图

Fig. 7 EIS spectra of Ni-Mo-Eu/Cu prepared at different deposition voltages (a) as well as Ni-Mo-Eu/Cu, Ni-Mo-Tb/Cu and Ni-Mo-Gd/Cu (b)

从图 7 可以看出,所有测试材料的 EIS 谱图均为半圆曲线,直线表示低频区电极反应物的扩散或产物的扩散,斜率越大,扩散速率越高;半圆代表高频区电荷传递过程,半径为电荷转移电阻,半径越小,反应速率越低^[27]。从图 7a 和 b 可以看出,Ni-Mo-Eu/Cu 具有最小的弧半径和最大的直线斜率,即具有最高的扩散速率。通过 Z-View 软件拟合的等效电路,得到稀土复合材料的电路参数,结果见表 3。

表 3 不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的阻抗谱拟合等效电路参数

Table 3 Equivalent circuit parameters fitted by impedance spectra of Ni-Mo-Eu/Cu prepared by different deposition voltages

沉积电压/V	溶液电阻/(Ω/cm^2)	恒相位原件/(Ω/cm^2)	电荷转移电阻/(Ω/cm^2)
-1.04	0.5004	1.096	0.2807
-1.06	0.5019	1.094	0.2674
-1.08	0.5000	1.096	0.2497
-1.10	0.5024	1.090	0.2700
-1.12	0.5140	1.093	0.2807

由表 3 可见,各稀土复合材料具有相似的溶液电阻 (R_s),而 Ni-Mo-Eu/Cu 的电荷转移电阻 (R_{ct}) 最小,为 $0.2497 \Omega/\text{cm}^2$,再次证实其析氢反应速率较高,有利于析氢动力学。为进一步探究析氢材料在实际应用中的能量转换效率,通过排水法,收集氢气,计算得到 Ni-Mo-Eu/Cu 的法拉第效率为 98.7%,说明电能转化为化学能的能量转化率高,反应经济效益好。

2.2.3 CV 测试结果

图 8a 为 10~100 mV/s 扫速下,在非法拉第区间,Ni-Mo-Eu/Cu 的 CV 曲线;图 8b 为不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 的充电双电层库仑曲线;图 8c 为 Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu 的充电双电层库仑曲线。

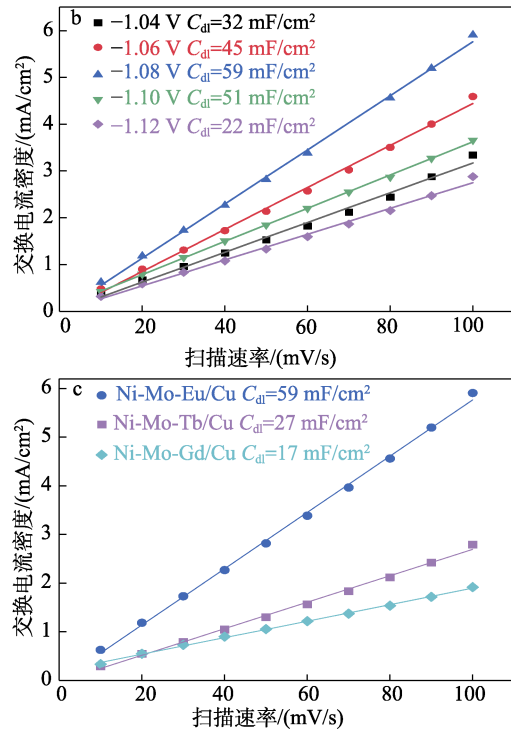
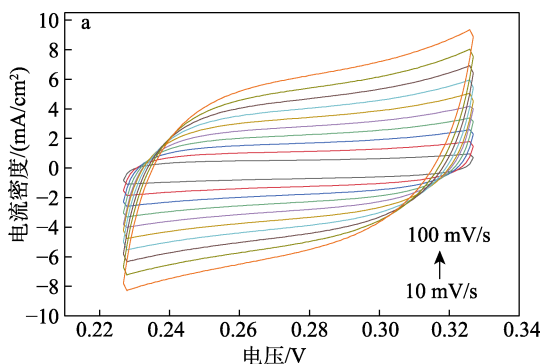


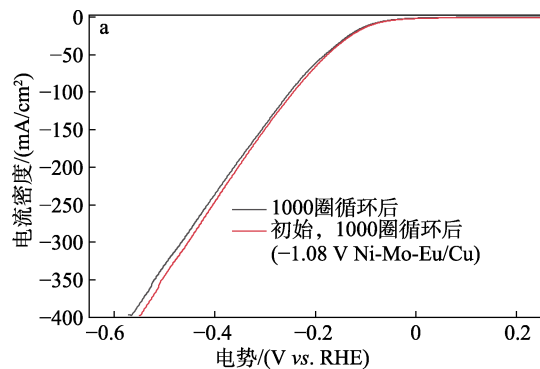
图 8 Ni-Mo-Eu/Cu 在 10~100 mV/s 扫速下的 CV 曲线 (a); 不同沉积电压制备的 Ni-Mo-Eu/Cu (b) 及 Ni-Mo-Eu/Cu、Ni-Mo-Tb/Cu 和 Ni-Mo-Gd/Cu (c) 的充电双电层库仑曲线

Fig. 8 CV curves of Ni-Mo-Eu/Cu at scan rates of 10~100 mV/s (a); Charge double-layer voltammetry curves of Ni-Mo-Eu/Cu prepared by different deposition voltages (b) as well as Ni-Mo-Eu/Cu, Ni-Mo-Tb/Cu and Ni-Mo-Gd/Cu (c)

从图 8b 和 c 可以看出,沉积电压为 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 具有最大的 C_{dl} ($59 \text{ mF}/\text{cm}^2$),其 ECSA 最大,为 $1475 \text{ cm}^2/\text{g}$,表明其具有最多的催化活性位点和最大的电化学活性表面积,进一步证实 Ni-Mo-Eu/Cu 具有高效的电催化析氢活性。

2.2.4 循环稳定性分析

稳定性是评价催化析氢材料是否有实际应用价值的重要参数之一^[20]。图 9 为 CV 法和计时电流法测试 Ni-Mo-Eu/Cu 的稳定性结果。



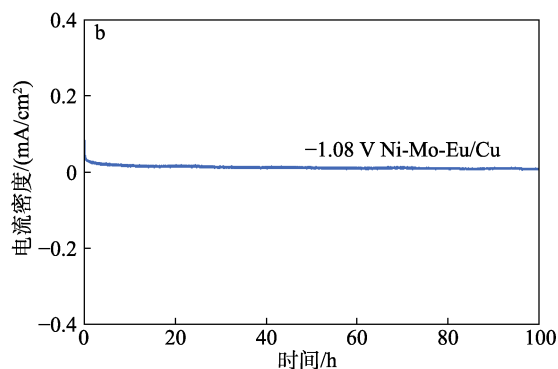


图 9 Ni-Mo-Eu/Cu 在 1000 圈 CV 测试前后 LSV 曲线 (a); Ni-Mo-Eu/Cu 在 100 mV 恒电位下电解 100 h 的 $I-t$ 关系曲线 (b)

Fig. 9 LSV curves of Ni-Mo-Eu/Cu before and after 1000 CV (a); $I-t$ curves of Ni-Mo-Eu/Cu under 100 mV static overpotential for stability test 100 h (b)

从图 9a 可以看出, CV 法测试中, Ni-Mo-Eu/Cu 循环 1000 圈后的 LSV 曲线基本保持稳定; 对比循环前后 LSV 曲线发现, 循环后的过电位为 48 mV 与初始过电位 (45 mV) 相比变化 <10%, 表明其具备良好的耐久性。从图 9b 可以看出, 计时电流法测试中, 在 100 mV 恒电位下对 Ni-Mo-Eu/Cu 电解 100 h, 电流密度无明显波动, 表明其稳定性良好。

3 结论

采用简便的电沉积法在铜片上原位构筑球形 Ni-Mo-RE (RE=Eu、Tb、Gd) 稀土复合镀层, 制备了 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料, 通过一系列表征和电化学性能测试, 考察了沉积电压和稀土种类对其电化学析氢性能的影响, 结论如下:

(1) 不同稀土种类 (Eu、Tb、Gd) 制备的 Ni-Mo-RE/Cu 析氢材料具有不同的形貌结构, 沉积电压也可调控其表面形貌。沉积电压为 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 表面形成尺寸均匀的球形颗粒, 并形成大量孔洞结构, 大幅增加了其活性位点。

(2) 沉积电压 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 在 10 mA/cm² 电流密度下的过电位最小, 为 45 mV, 电荷转移电阻也最小, 为 0.2497 Ω/cm², 具有最大的 ECSA (1475 cm²/g), 表现出最佳的析氢活性。

(3) 沉积电压 -1.08 V 制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 在 1000 圈 CV 后过电位变化较小 (<10%), 100 h 持续电解后仍能保持稳定, 展现出优异的析氢稳定性。

本文制备的 Ni-Mo-Eu/Cu 方法简单、成本低廉、性能优异, 丰富了稀土催化应用领域, 有望应用在碱性电解水工业化制氢中。

参考文献:

[1] ZHENG R Y, LIU Z C, WANG Y D, *et al.* The future of green energy

- and chemicals: Rational design of catalysis routes[J]. *Joule*, 2022, 6(6): 1148-1159.
- [2] ITO Y, OHTO T, HOJO D, *et al.* Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in an acidic electrolyte[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 3579-3586.
- [3] MOHAMMED-IBRAHIM J, SUN X M. Recent progress on earth abundant electrocatalysts for hydrogen evolution reaction (HER) in alkaline medium to achieve efficient water splitting-A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 34: 111-160.
- [4] FU L H, CHENG G Z, LUO W. Colloidal synthesis of monodisperse trimetallic IrNiFe nanoparticles as highly active bifunctional electrocatalysts for acidic overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(47): 24836-24841.
- [5] LI C, BAEK J B. Recent advances in noble metal (Pt, Ru, and Ir)-based electrocatalysts for efficient hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(1): 31-40.
- [6] GONG M, WANG D Y, CHEN C C, *et al.* A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *Nano Research*, 2015, 9(1): 28-46.
- [7] SUN J M, YU B, TAN F Q, *et al.* High throughput preparation of Ni-Mo alloy thin films as efficient bifunctional electrocatalysts for water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(35): 15764-15774.
- [8] FU H, JIANG Y, ZHANG M Z, *et al.* High-entropy rare earth materials: Synthesis, application and outlook[J]. *Chemical Society Reviews*, 2024, 53(4): 2211-2247.
- [9] MIDILLI A, KUCUK H, TOPAL M E, *et al.* A comprehensive review on hydrogen production from coal gasification: Challenges and opportunities[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(50): 25385-25412.
- [10] WANG H M, FENG T, WANG L C, *et al.* Quantum dot-doped CeO_x-NiB with modulated electron density as a highly efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(13): 6321-6332.
- [11] ZHOU J, MENG X H, ZHANG R, *et al.* Progress on electrodeposition of rare earth metals and their alloys[J]. *Electrocatalysis*, 2021, 12(6): 628-640.
- [12] ZHONG S, SONG T, ZHANG Y R, *et al.* Electrodeposition using ionic liquids[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2023, 53(10): 2008-2026.
- [13] HANSEN B B, SPITTLE S, CHEN B, *et al.* Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1232-1285.
- [14] FLOREA A, ANICAI L, COSTOVICI S, *et al.* Ni and Ni alloy coatings electrodeposited from choline chloride-based ionic liquids-Electrochemical synthesis and characterization[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2010, 42(6/7): 1271-1275.
- [15] WANG S J, ZOU X L, LU Y, *et al.* Electrodeposition of nano-nickel in deep eutectic solvents for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(33): 15673-15686.
- [16] KOPCZYŃSKI K, LOTA G. Ni-La composite coating obtained using deep eutectic solvent and its electrocatalytic activity[J]. *Chemical Papers*, 2019, 74(5): 1691-1696.
- [17] ZHANG Y W, FAN G L, YANG L, *et al.* Cooperative effects between Ni-Mo alloy sites and defective structures over hierarchical Ni-Mo bimetallic catalysts enable the enhanced hydrodeoxygenation activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(34): 11604-11615.
- [18] LI L, WANG X R, GUO Y, *et al.* Synthesis of an ultrafine CoP nanocrystal/graphene sandwiched structure for efficient overall water splitting[J]. *Langmuir*, 2020, 36(8): 1916-1922.
- [19] LI M, CHEN B Q, HE M, *et al.* Electrodeposition of Pr-Mg-Ni ternary alloy films from the choline chloride-urea ionic liquid and their corrosion properties[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2018, 65(5): 437-443.
- [20] ZHANG D Q, ASHRAF M A. Electrochemical fabrication of Ni-Mo nanostars with Pt-like catalytic activity for both electrochemical hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(55): 30533-30546.