

电镀条件对 CoP 非晶镀层催化活性的影响

安然¹, 魏磊², 李怡莹², 高静²

(1. 建筑材料工业技术监督研究中心, 北京 100024;

2. 廊坊师范学院 化学与材料科学学院, 河北 廊坊 065000)

摘要: 目的 考察电镀条件对 CoP 镀层催化硼氢化钠水解产氢性能的影响规律。方法 通过电镀法在铜片表面沉积 CoP 非晶催化剂, 并用于催化硼氢化钠水解制氢。催化剂微观形貌和元素组成分别由场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 和能谱仪 (EDS) 进行表征。通过正交试验确定沉积时间、沉积温度、电流密度对催化剂活性的影响等级。同时, 考察了 NaBH₄ 浓度、反应温度和循环使用对催化剂性能的影响。结果 FE-SEM 和 EDS 分析表明, CoP 镀层由直径 200 nm 左右的晶粒堆积而成, Co 与 P 的原子比为 3.6:1。正交实验结果表明, 沉积时间对催化剂活性的影响程度最大, 之后依次为沉积温度和电流密度。当沉积温度、时间、电流密度分别为 20 ℃、1 min、5.56 A/dm² 时, 所制备的催化剂活性最高。30 ℃ 下, 6%NaBH₄+2%NaOH 体系中, 氢气的生成速率为 2750 mL/(min·g), 反应表观活化能为 41.2 kJ/mol, 循环使用 4 次后, 催化剂活性降低 64%。结论 采用电镀法成功制备了 CoP/Cu 催化剂, 其催化硼氢化钠水解产氢性能优异。电镀条件中, 沉积时间是影响催化剂活性的首要因素, 其次为沉积温度和电流密度。

关键词: CoP; 电镀; 硼氢化钠; 制氢; 正交试验

中图分类号: V261.93+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0143-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.020

Effects of Electroplating Condition on Catalytic Activity of CoP Amorphous Plating

AN Ran¹, WEI Lei², LI Yi-ying², GAO Jing²

(1. Building Materials Industry and Technical Supervision Research Center, Beijing 100024, China;

2. School of Chemistry and Material Science, Langfang Teachers University, Langfang 065000, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate influence rule of electroplating condition on catalytic performance of CoP plating for hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride. CoP amorphous catalysts were deposited on copper sheet through electroplating, and used for hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride. Microstructure and element composition of the catalysts were characterized by using field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS), respectively. An orthogonal experiment was performed to investigate level of the influences of deposition time, deposition temperature and current density on catalyst activity. Meanwhile, the influences of NaBH₄ concentra-

收稿日期: 2017-02-08; 修订日期: 2017-05-25

Received: 2017-02-08; **Revised:** 2017-05-25

基金项目: 河北省自然科学基金 (B2017408042); 河北省教育厅资助科研项目 (BJ2016044); 廊坊师范学院科学研究项目 (LSLB201701)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (B2017408042), Research Project of Hebei Education Department (BJ2016044) and Research Project of Langfang Teachers University (LSLB201701)

作者简介: 安然 (1987—), 男, 助理工程师, 主要研究方向为表面工程。

Biography: AN Ran (1987—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 魏磊 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料化学工程。

Corresponding author: WEI Lei (1986—), Male, Doctor, Lecture, Research focus: material chemical engineering.

tion, reaction temperature and recycling on the catalyst performance were discussed. The results of FE-SEM and EDS indicated that the CoP coating was piled up with crystalline grain with a diameter of about 200 nm, and the atomic ratio of Co and P was 3.6:1. Orthogonal experiment results showed that the influence degree of these factors was in the following order: deposition time > temperature > current density. The prepared CoP catalyst exhibited the highest activity when the deposition temperature, time and current density was 20 °C, 1 min and 5.56 A/dm², respectively. Hydrogen generation rate was up to 2750 mL/(min·g) at 30 °C in the system of 6%NaBH₄+2%NaOH, and apparent activation energy was 41.2 kJ/mol. After recycling for 4 times, the catalyst activity decreased by 64%. CoP/Cu catalysts exhibiting excellent activity in sodium borohydride hydrolysis are successfully prepared in the method of electroplating. Among different electroplating conditions, deposition time is the primary factor, followed by deposition temperature and current density.

KEY WORDS: CoP; electroplating; sodium borohydride; hydrogen production; orthogonal experiment

作为一种绿色、高效的能源载体, 氢气的安全、高效获取是氢能源技术迈向商业化应用的重要环节之一^[1]。在众多制氢技术中, 硼氢化钠 (NaBH₄) 水解制氢具有储氢密度高、产氢纯度高、反应温和、启动快速、易于调控等优点。该制氢技术可为质子交换膜燃料电池供氢, 而无需其他纯化过程。硼氢化钠制氢系统已用于 AIP 潜艇、加氢站、燃料电池汽车、便携式电子设备、分布式电源等领域^[2-4]。

硼氢化钠在水中极易水解, 为了便于长期储存, 通常配制硼氢化钠碱性溶液作为燃料液。当有催化剂存在时, 硼氢化钠碱性溶液可发生水解释氢, 通过调节催化剂的种类和用量, 即可控制产氢速率。无疑, 贵金属类催化剂 (如 Pt^[5]、Ru^[6]) 的活性虽高, 但成本昂贵, 大规模商业化使用仍存在困难。钴基催化剂是非贵金属催化剂的典型代表, 如 CoB^[7]、CoP^[8]、Co-Ni-P^[9]、Co-W-P^[10] 均对硼氢化钠水解产氢表现出优异的催化活性。

钴磷非晶催化剂具有长程无序、短程有序的特殊结构, 其表面活性中心丰富, 对反应物的吸附能力强, 是目前研究较多的一类催化剂。其制备方法以电镀法^[8]和化学镀法^[9-10]为主。相比之下, 电镀法在合成效率上更胜一筹, 利用阴极还原即可实现 CoP 催化层的快速沉积, 制备周期短至几分钟。需要指出的是, 电镀工艺参数与催化剂的综合性能紧密相关^[8,11]。本文将采用电镀法在铜片表面沉积 CoP 非晶催化剂, 以沉积温度、时间、电流密度为变量因素, 通过正交试验确定各因素对催化剂活性的影响程度, 并探索最佳电镀条件。同时, 考察所制 CoP/Cu 催化剂在硼氢化钠水解制氢中的应用情况。

1 试验

1.1 催化剂的制备

配制钴镀液, 组成为: 0.05 mol/L CoSO₄·7H₂O, 0.2 mol/L NaH₂PO₂·H₂O, 0.2 mol/L C₆H₅Na₃O₇·2H₂O,

0.5 mol/L (NH₄)₂SO₄。所用试剂均购于国药集团化学试剂有限公司。所用去离子水为实验室自制, 电阻率大于 18 MΩ·cm。

以尺寸为 3 cm×3 cm×0.2 mm 的铜片为催化剂载体。载体经碱洗、酸洗后干燥备用, 非沉积侧用有机膜粘贴遮盖。以 3 cm×3 cm 纯钴片为阳极, 采用电镀法在铜片 (阴极) 表面沉积 CoP 催化剂, 极间距为 3 cm。通过正交试验考察沉积温度、时间、电流密度对催化剂活性的影响。根据 L₁₆(4⁵) 四水平五因素正交表设计试验, 因素与水平值见表 1。所制 CoP/Cu 催化剂经充分洗涤后真空干燥, 称量备用。

表 1 电镀条件因素与水平
Tab.1 Electroplating condition and level

水平	因素		
	沉积 温度/°C	沉积 时间/min	电流密度/ (A·dm ⁻²)
1	20	1	5.56
2	30	2	11.12
3	40	3	16.68
4	50	4	22.24

1.2 催化剂表征与性能测试

通过场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 德国蔡司 SUPRA55) 对 CoP 催化剂表面的微观形貌进行分析, 借助能谱仪 (EDS, Thermo N7) 确定催化剂的元素种类及比例。

催化剂性能测试装置如文献[12]所示, 并预先检验其气密性。每次量取 15 mL 硼氢化钠碱性溶液 (NaBH₄+NaOH) 置于反应器内, 通过水浴控制目标反应温度, 采用排水量气法记录产氢量随时间的变化情况。氢气产生速率 (Hydrogen generation rate, HGR) 即为单位时间内单位质量的催化剂在催化反应体系中释放的氢气量, 单位为 mL/(min·g)。以 HGR 值间接评价催化剂活性。

2 结果及分析

2.1 正交试验结果分析

正交法是一种实用的多因素工程试验设计方法，以正交表为工具，安排试验方案并进行结果分析^[13]。按照正交表进行试验，所得各 CoP/Cu 催化剂活性及数据处理结果见表 2。其中，当沉积温度、时间、电流密度分别为 20 ℃、1 min、5.56 A/dm²时，催化剂担载量为 0.0019 g，活性最高，为 550 mL/(min·g)（测

试温度为 30 ℃）。该沉积条件为本实验最佳条件。在后续实验中，均使用该条件下制备的催化剂。

催化剂担载量随沉积温度、时间、电流的增加而增加，但过多的催化剂并不能全部发挥催化作用，催化剂整体活性反而下降。水平值较低时，催化剂的担载量过少，考虑到分析天平的灵敏度和准确度，本实验未对更低沉积温度、更短沉积时间和更小电流密度进行考察。根据极差值判断各因素对催化剂活性的影响程度，由强到弱依次为沉积时间、沉积温度、电流密度。

表 2 试验方案与结果
Tab.2 Experimental scheme and results

试验号	因素			催化剂活性/ (mL·min ⁻¹ ·g ⁻¹)
	沉积温度/℃	沉积时间/min	电流密度/(A·dm ⁻²)	
1	20 (1)	1 (1)	5.56 (1)	550
2	20 (1)	2 (2)	11.12 (2)	315
3	20 (1)	3 (3)	16.68 (3)	109
4	20 (1)	4 (4)	22.24 (4)	88
5	30 (2)	1 (1)	11.12 (2)	426
6	30 (2)	2 (2)	5.56 (1)	205
7	30 (2)	3 (3)	22.24 (4)	106
8	30 (2)	4 (4)	16.68 (3)	64
9	40 (3)	1 (1)	16.68 (3)	178
10	40 (3)	2 (2)	22.24 (4)	94
11	40 (3)	3 (3)	5.56 (1)	165
12	40 (3)	4 (4)	11.12 (2)	60
13	50 (4)	1 (1)	22.24 (4)	141
14	50 (4)	2 (2)	16.68 (3)	70
15	50 (4)	3 (3)	11.12 (2)	56
16	50 (4)	4 (4)	5.56 (1)	75
水平1均值	265.7	324.0	249.1	
水平2均值	200.5	171.3	214.5	
水平3均值	124.7	109.4	105.6	
水平4均值	85.8	72.0	107.4	
极差	179.9	252.0	143.6	

注：括号内为各因素水平值

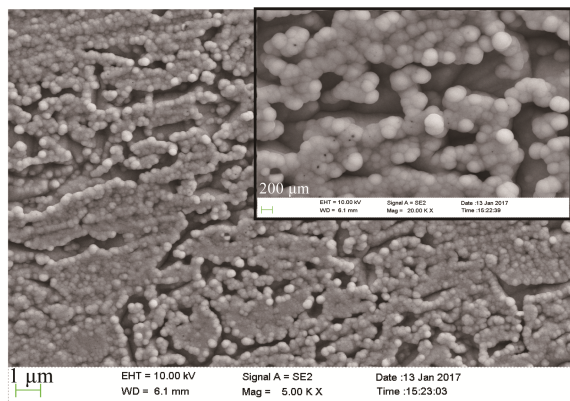
2.2 CoP 镀层微观形貌与元素组成

图 1a 为沉积温度 20 ℃、沉积时间 1 min、电流密度 5.56 A/dm²的条件下，电镀法制备的 CoP 催化剂的表面微观形貌。由图 1a 可以看出，CoP 镀层由无数晶簇相互堆积连接而成，晶簇大小在 200 nm 左右，形貌特征与文献结果相符^[8,14]。催化剂表面 EDS 分析图谱见图 1b，可明显检测到 Cu、Co 和 P 三种元素，其中 Co 与 P 的原子比约为 3.6:1。

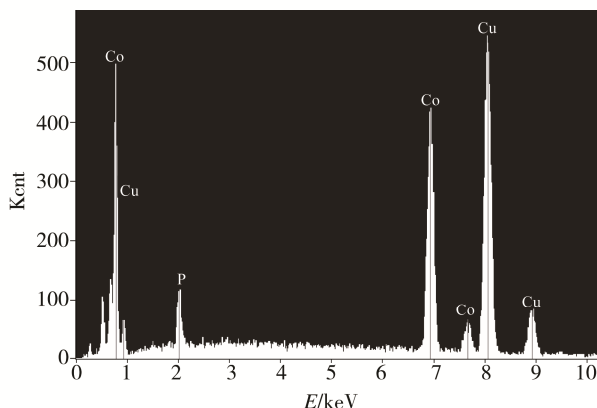
2.3 NaBH₄ 浓度对催化剂活性的影响

本文测定了反应液中不同 NaBH₄ 浓度（以质量

分数计）对催化剂活性的影响，具体结果如图 2 所示。当浓度为 6%时，体系 HGR 达到最大值，为 2750 mL/(min·g)（测试温度为 30 ℃）。在较低浓度时，随 NaBH₄ 浓度的增加（如 2%~6%），体系 HGR 提高，说明该阶段反应物较少，催化剂表面活性位并未被完全占据，催化活性未完全发挥。当浓度过大时（如 8%、10%），反应液黏度增加，副产物 NaBO₂ 占据活性位，NaBH₄ 分子难以有效吸附，导致 HGR 和催化剂活性下降^[15-18]。如 30 ℃下，10%NaBH₄+2%NaOH 体系的 HGR 仅为 1270 mL/(min·g)。



a 微观形貌



b ESD图谱

图1 CoP 镀层表面微观形貌及元素组成

Fig.1 Microstructure and element composition of CoP plating

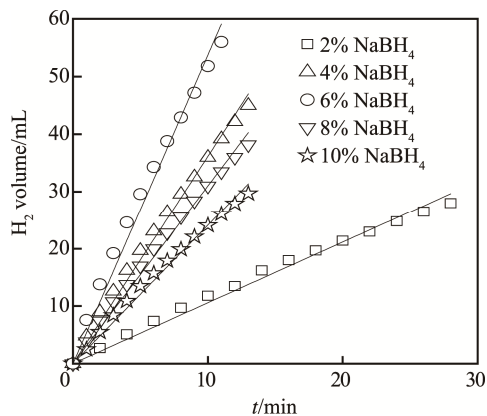


图2 硼氢化钠浓度对催化剂活性的影响

Fig.2 Effects of NaBH₄ concentration on catalyst activity

2.4 反应温度对催化剂活性的影响

如图3所示, CoP 催化剂活性和体系产氢速率受反应温度的影响显著, 且随反应温度的升高而增加。对测试数据进行线性拟合可得, 在 20、25、30、35、40 °C 下, 6%NaBH₄+2%NaOH 体系的 HGR 值分别为 1620、2135、2750、3700、4765 mL/(min·g), 说明升高温度有利于提高催化剂活性。

利用不同反应温度下体系的 HGR, 根据 Arrhenius 公式计算所制备 CoP/Cu 催化 NaBH₄ 水解

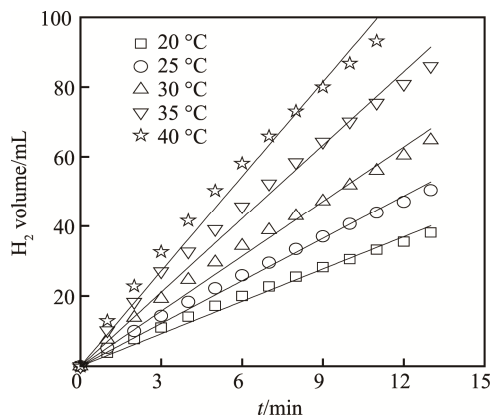


图3 反应温度对催化剂活性的影响

Fig.3 Effects of reaction temperature on catalyst activity

产氢反应的表观活化能。

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中: E_a 为表观活化能 (kJ/mol); k 为产氢速率 HGR (L/(min·g)); k_0 为速率常数 (L/(min·g)); R 为气体常数 (8.31 J/(mol·K)); T 为反应温度 (K)。如图4所示, 对 $\ln(\text{HGR})$ 和 $1000/T$ 数据进行拟合后, 算得该反应表观活化能为 41.2 kJ/mol。

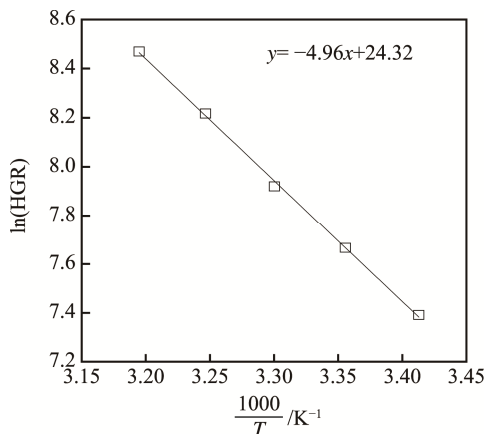


图4 CoP 催化剂表观活化能测试

Fig.4 Arrhenius plot for apparent activation energy of CoP catalyst

将制备的 CoP 催化剂与文献中的同类催化剂进行对比, 结果见表3。从表3可知, 所制备的 CoP 催化剂活性处在一个相对较高的水平, 其表观活化能与文献中 CoP/Cu (47、56 kJ/mol) [19-20] 和 CoP/Ni foam (46.8 kJ/mol) [21] 相比较, 这有利于水解产氢反应的进行。

2.5 循环使用性能

对所制备的 CoP/Cu 催化剂进行循环使用测试。反应液组成为 6%NaBH₄+2%NaOH, 测试温度为 30 °C, 每次测试至无氢气产出时结束, 对催化剂进行多次水洗后重复测试。如图5所示, 循环使用造成了

表 3 不同钴基催化剂的性能对比
Tab.3 Performance comparison of different Co-based catalysts

Catalyst	Preparation method	Reaction conditions			HGR/ (L·min ⁻¹ ·g ⁻¹)	E _a / (kJ·mol ⁻¹)	Ref.
		Temperature/℃	NaBH ₄ /%	NaOH/%			
Co/Cu	Electroplating	30	10	1	0.05	n.d.	[14]
CoP/Cu	Electroplating	30	10	1	0.95	n.d.	[14]
CoP/Cu	Electroless plating	30	5	1	1.65	47	[19]
CoP/Cu	Electroless plating	30	10	1	3.30	56	[20]
CoP/Ni foam	Electroless plating	28	15	5	1.49	46.8	[21]
CoNiP/Cu	Electroplating	30	10	10	2.48	n.d.	[11]
CoP/Cu	Electroplating	30	6	2	2.75	41.2	This work

n.d. Not mentioned

催化剂活性的下降,特别是在第二次循环测试后,HGR 值由最初的 2750 mL/(min·g)骤减至 1240 mL/(min·g),降幅约 55%。其原因可归结为催化剂表面硼化物的吸附累积^[11,15]、催化剂微观形貌的改变^[10]、催化剂元素流失及价态的改变^[10,19]。在后续的两 次循环测试中,催化剂活性衰减幅度很小。经过 4 次循环测试后,CoP 催化剂活性降至 980 mL/(min·g),与初始活性相比,降低了 64%。

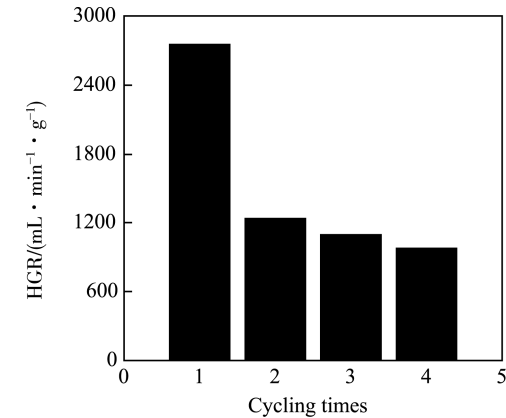


图 5 CoP 催化剂循环使用性能
Fig.5 Recycling performance of CoP catalyst

3 结论

- 1) 采用电镀法成功地在铜片表面沉积了 CoP 镀层,并用于催化硼氢化钠水解产氢。
- 2) 通过正交试验发现,沉积时间对催化剂活性的影响程度最大,之后依次为沉积温度和沉积电流。当沉积温度、时间、电流密度分别为 20℃、1 min、5.56 A/dm²时,所制备的催化剂活性最高。
- 3) 与文献中的同类催化剂相比,所制备的 CoP 催化剂性能良好,具有较高的催化活性和较低的反应表观活化能。

参考文献:

[1] 毛宗强. 氢能——21 世纪的绿色能源[M]. 北京: 化

学工业出版社, 2005.
MAO Zong-qiang. Hydrogen Energy: Green Energy in 21th Century[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
[2] 徐东彦, 张华民, 叶威. 硼氢化钠水解制氢[J]. 化学进展, 2007, 19(10): 1598-1605.
XU Dong-yan, ZHANG Hua-min, YE Wei. Hydrogen Production from Sodium Borohydride[J]. Chem Prog, 2007, 19(10): 1598-1605.
[3] 梁艳, 王平, 戴洪斌. 硼氢化钠催化水解制氢[J]. 化学进展, 2009, 21(10): 2219-2228.
LIANG Yan, WANG Ping, DAI Hong-bin. Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution[J]. Chem Prog, 2009, 21(10): 2219-2228.
[4] DEMIRCI U B, AKDIM O, ANDRIEUX J, et al. Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues, State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell[J]. Fuel Cells, 2010, 10(3): 335-350.
[5] XU D, ZHANG H, YE W. Hydrogen Generation from Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution Using Pt/C Catalyst[J]. Catal Comm, 2007, 8(11): 1767-1771.
[6] HUANG Z M, SU A, LIU Y C. Hydrogen Generator System Using Ru Catalyst for PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) Applications[J]. Energy, 2013, 51: 230-236.
[7] ZHAO J, MA H, CHEN J. Improved Hydrogen Generation from Alkaline NaBH₄ Solution Using Carbon-supported Co-B as Catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(18): 4711-4716.
[8] GUO Y, FENG Q, DONG Z, et al. Electrodeposited Amorphous Co-P Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution[J]. J Mol Catal A, 2013, 378: 273-278.
[9] LI Z, LI H, WANG L, et al. Hydrogen Generation from Catalytic Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution Using Supported Amorphous Alloy Catalysts (Ni-Co-P/γ-Al₂O₃)[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39(27): 14935-14941.

- [10] WANG L, LI Z, LIU X, et al. Hydrogen Generation from Alkaline NaBH_4 Solution Using Electroless-deposited Co-W-P Supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(25): 7965-7973.
- [11] KIM D R, CHO K W, CHOI Y I, et al. Fabrication of Porous Co-Ni-P Catalysts by Electrodeposition and Their Catalytic Characteristics for the Generation of Hydrogen from an Alkaline NaBH_4 Solution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, 34(6): 2622-2630.
- [12] 张晓伟. 化学镀制备 Co 基催化剂及其催化硼氢化钠水解制氢的研究[D]. 天津: 南开大学, 2010.
ZHANG Xiao-wei. Electroless-deposited Co-based Catalysts for Hydrogen Generation from Alkaline NaBH_4 Solution[D]. Tianjin: Nankai University, 2010.
- [13] 成岳. 工程试验设计方法[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2010.
CHENG Yue. Design Methods for Engineering Experiment[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2010.
- [14] CHO K W, KWON H S. Effects of Electrodeposited Co and Co-P Catalysts on the Hydrogen Generation Properties from Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution[J]. *Catal Today*, 2007, 120(3/4): 298-304.
- [15] ZHUANG D W, DAI H B, ZHONG Y J, et al. A New Reactivation Method towards Deactivation of Honeycomb Ceramic Monolith Supported Cobalt-molybdenum-boron Catalyst in Hydrolysis of Sodium Borohydride[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(30): 9373-9381.
- [16] DAI H B, LIANG Y, WANG P, et al. High-performance Cobalt-Tungsten-Boron Catalyst Supported on Ni Foam for Hydrogen Generation from Alkaline Sodium Borohydride Solution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33(16): 4405-4412.
- [17] LIANG Y, WANG P, DAI H B. Hydrogen Bubbles Dynamic Template Preparation of a Porous Fe-Co-B/Ni Foam Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrolysis of Alkaline Sodium Borohydride Solution[J]. *J Alloy Com*, 2010, 491(1/2): 359-365.
- [18] JEONG S U, KIMA R K, CHO E A, et al. A Study on Hydrogen Generation from NaBH_4 Solution Using the High-performance Co-B Catalyst[J]. *J Power Sources*, 2005, 144(1): 129-134.
- [19] WANG Y, QI K, WU S, et al. Preparation, Characterization and Catalytic Sodium Borohydride Hydrolysis of Nanostructured Cobalt-Phosphorous Catalysts[J]. *J Power Sources*, 2015, 284: 130-137.
- [20] EOM K S, CHO K W, KWON H S. Effects of Electroless Deposition Conditions on Microstructures of Cobalt-Phosphorous Catalysts and Their Hydrogen Generation Properties in Alkaline Sodium Borohydride Solution[J]. *J Power Sources*, 2008, 180(1): 484-490.
- [21] OH T H, KWON S. Effect of Manufacturing Conditions on Properties of Electroless Deposited Co-P/Ni Foam Catalyst for Hydrolysis of Sodium Borohydride Solution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(21): 15925-15937.