

柠檬酸钠对 Ni-Sn-Mo 合金电沉积机理及析氢行为的影响

张丽楠, 温林洁, 周宗熠, 崔鹏飞, 李运刚, 杨海丽

(华北理工大学 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063210)

摘要: **目的** 在酸性柠檬酸钠体系中, 研究了柠檬酸钠对 Ni-Sn-Mo 合金电沉积机理的影响, 明确最大电极反应速率和析氢性能最好的合金镀层对应的柠檬酸钠浓度。**方法** 采用循环伏安法、电化学阻抗谱、计时电流法和阴极极化曲线, 对不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金电沉积行为及析氢性能进行研究, 采用扫描电镜对 Ni-Sn-Mo 合金的表面形貌进行表征, 并用能谱仪检测合金的成分。**结果** 由循环伏安曲线得出 Ni-Sn-Mo 合金的电沉积是一个不可逆过程, 当柠檬酸钠浓度为 0.2 mol/L 时, 合金共沉积还原峰的电位最正 ($-0.96 \text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$)。由电化学阻抗谱可知, 当柠檬酸钠浓度为 0.1 mol/L 时, 在低频端出现扩散特征; 当柠檬酸钠浓度为 0.2~0.4 mol/L 时, 反应不受扩散影响; 当柠檬酸钠浓度为 0.2 mol/L 时, 极化电阻 (R_p) 达到最小值 ($11\ 718.1 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$), 电极反应最容易发生。由计时电流曲线可知, 随着柠檬酸钠浓度的增大, Ni-Sn-Mo 合金晶核形成始终遵循连续成核规律。由 SEM 和 EDS 分析表明, 随着柠檬酸钠浓度增大, Ni-Sn-Mo 合金的晶粒尺寸先减小后增大; 随着合金中 Sn 含量增加, 合金的晶粒由胞状转变为不规则形状。由阴极极化曲线和电化学阻抗谱可知, 当柠檬酸钠浓度为 0.1 mol/L 时, 析氢电位 (-1.05 V) 最正, 电荷转移电阻 ($4.906 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$) 最小, 析氢性能最好, 从能量因素和几何因素上都改善了合金的析氢性能。**结论** 当柠檬酸钠浓度为 0.2 mol/L 时, 还原峰电位最正, 电极反应最容易发生。在 Ni-Mo 合金镀层中添加 Sn, 增加了镀层的比表面积, 并且提高了电子传输速率, 有利于析氢性能的提高。

关键词: Ni-Sn-Mo 合金; 柠檬酸钠; 电沉积; 成核机理; 析氢行为

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0182-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.020

Effect of Sodium Citrate on Electrodeposition Mechanism and Hydrogen Evolution Behavior of Ni-Sn-Mo Alloy

ZHANG Li-nan, WEN Lin-jie, ZHOU Zong-yi, CUI Peng-fei, LI Yun-gang, YANG Hai-li

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

收稿日期: 2019-08-12; 修订日期: 2020-08-10

Received: 2019-08-12; Revised: 2020-08-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51774142)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51774142)

作者简介: 张丽楠 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Biography: ZHANG Li-nan (1993—), Female, Master, Research focus: surface modification of metal materials.

通讯作者: 杨海丽 (1968—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为新型材料的制备及其表面改性。邮箱: sjmsxmhl@126.com

Corresponding author: YANG Hai-li (1968—), Female, Doctor, Professor, Research focus: preparation and surface modification of new materials. E-mail: sjmsxmhl@126.com

引文格式: 张丽楠, 温林洁, 周宗熠, 等. 柠檬酸钠对 Ni-Sn-Mo 合金电沉积机理及析氢行为的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 182-190.
ZHANG Li-nan, WEN Lin-jie, ZHOU Zong-yi, et al. Effect of sodium citrate on electrodeposition mechanism and hydrogen evolution behavior of Ni-Sn-Mo alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 182-190.

ABSTRACT: The work aims to study the effect of sodium citrate on the electrodeposition mechanism of Ni-Sn-Mo alloy in an acidic sodium citrate system, and to find out the maximum electrode reaction rate and the corresponding sodium citrate concentration of the alloy coating with the best hydrogen evolution performance. The electrodeposition mechanism and hydrogen evolution behavior of Ni-Sn-Mo alloy with different sodium citrate concentration were studied by cyclic voltammetry curve, electrochemical impedance spectroscopy, chronoamperometry and cathodic polarization curve. The surface morphology of Ni-Sn-Mo alloy was characterized by scanning electron microscopy and its composition was detected by energy spectrometer. The electrodeposition of Ni-Sn-Mo alloy obtained by cyclic voltammetry curve was an irreversible process. When the corresponding sodium citrate concentration was 0.2 mol/L, the potential of the alloy co-deposition reduction peak was the most positive ($-0.96 \text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$). According to the electrochemical impedance spectroscopy, when the concentration of sodium citrate was 0.1 mol/L, diffusion characteristics appeared at the low frequency end, and when sodium citrate concentration was 0.2~0.4 mol/L, the reaction was not affected by diffusion. When the concentration of sodium citrate was 0.2 mol/L, the polarization resistance (R_p) reached the minimum value ($11\ 718.1 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$) and electrode reaction was most likely to happen. Through CA curves, the crystal nucleation of Ni-Sn-Mo alloy always followed the rule of continuous nucleation as the concentration of sodium citrate increased. SEM and EDS results showed that the grain of Ni-Sn-Mo alloy decreased and then increased with increase of sodium citrate concentration. With the increase of Sn content in the alloy, the grain of the alloy changed from cellular to irregular shape. According to the cathodic polarization curve and electrochemical impedance spectrum, when the concentration of sodium citrate was 0.1 mol/L, the hydrogen evolution potential (-1.05 V) was the most positive, the charge transfer resistance ($4.906 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$) was the smallest, and the hydrogen evolution performance was the best, which improved the hydrogen evolution performance of the alloy from the aspects of energy and geometry. When the concentration of sodium citrate is 0.2 mol/L, the reduction peak potential is the most positive and the electrode reaction is most likely to happen. Adding Sn to Ni-Mo alloy coating increases the specific surface area of coating and improves the electron transfer rate, which is conducive to the improvement of hydrogen evolution performance.

KEY WORDS: Ni-Sn-Mo alloy; sodium citrate; electrodeposition; nucleation mechanism; hydrogen evolution behavior

Ni-Mo 合金镀层因具有“协同效应”而拥有良好的析氢性能,但仍存在 Mo 元素的溶出效应,导致镀层出现电化学稳定性不高、抗间断能力差等问题,长期使用会使其析氢性能变差^[1-3]。与之相比,Ni-Sn 合金具有高析氢性能、高稳定性^[4]。研究表明,合金镀层中添加 Sn 元素可以增大合金电极的比表面积,同时使析氢反应的电荷传递效率增大,显著提高电极析氢能力^[5]。因此,本文在 Ni-Mo 合金镀层中加入 Sn 制备 Ni-Sn-Mo 合金镀层,以提高镀层的析氢性能。

电沉积是一种简单、经济的镀层沉积技术^[6]。Mo 不能从水溶液中单独沉积,需要与铁族元素(Fe、Co、Ni 等)诱导共沉积,且 Ni、Sn、Mo 的标准电极电位(Ni 为 -0.25 V , Sn 为 -0.136 V , Mo 为 -0.2 V)存在较大差异,有必要添加适当的络合剂使三者共沉积^[7-9]。络合剂具有使沉积电位接近,进而使合金发生共沉积,抑制或者提高沉积速度,稳定镀液,增加阴极极化,改善镀层质量等作用^[10]。柠檬酸钠是常用的络合剂之一,对 Ni、Sn、Co、Cu、Mo 等具有很强的络合作用,而且毒性低,对环境友好,价格低廉,在电镀液中具有 pH 缓冲能力,能避免电镀前后 pH 的变化大而影响镀层质量,同时对镀层具有调平和增亮的作用,可作为 Ni-Sn-Mo 三元合金的络合剂^[11-15]。Kazimierzczak 等人^[16]研究了柠檬酸盐溶液中 Zn(II)、

Sn(II)和 Mo(VI)的分离还原和共沉积动力学,结果表明,柠檬酸盐溶液中 Sn 的存在抑制了 Zn 的还原,而电解液中 Mo 的加入抑制了 Sn 的还原,提高了 Zn 的还原速率,而且只有添加高浓度 Na_2MoO_4 的镀液中获得镀层才含有 Mo。Slupska 等人^[17]采用循环伏安和恒电位沉积法研究了柠檬酸钠对 Sn-Zn-Cu 合金电沉积的影响,结果表明,随着柠檬酸钠浓度的增大,镀液稳定性增加,且伏安法研究表明,在柠檬酸盐镀液条件下,可以实现 Sn-Zn-Cu 合金的共沉积。目前,有关柠檬酸钠对 Ni-Sn-Mo 合金镀层电沉积机理及析氢行为的影响尚未见报道,因此本文以柠檬酸钠为络合剂,利用扫描电镜、能谱仪、循环伏安、电化学阻抗谱和计时电流等方法,研究了不同柠檬酸钠浓度对 Ni-Sn-Mo 合金表面形貌、成分、电沉积行为及析氢性能的影响。

1 试验

1.1 镀液组成与合金镀层的制备

Ni-Sn-Mo 合金镀液组成为: $0.17 \text{ mol/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $0.15 \text{ mol/L SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1 、 0.2 、 0.3 、 $0.4 \text{ mol/L Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
Ni-Mo 合金镀液组成为: $0.17 \text{ mol/L NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

0.05 mol/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.1 mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用蒸馏水配制镀液, 用 10% (均为质量分数) 的稀硫酸和氢氧化钠调节 pH 值为 5.0。以纯铜片 (15 mm×15 mm×0.3 mm) 为阴极, 铂片电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 以恒电位 -1.1 V (vs. Ag/Ag⁺) 在纯铜片表面制备 Ni-Sn-Mo 合金镀层, 将纯铜片放入 10% (质量分数) 的稀硫酸中酸洗活化, 之后用蒸馏水清洗待用。沉积时间 30 min, 沉积温度 25 °C。

1.2 测试方法

采用 IM6eX 型电化学工作站 (由德国 ZAHNER 公司生产) 研究柠檬酸钠对 Ni-Sn-Mo 合金电沉积行为的影响。选用三电极体系, 玻碳电极为工作电极, 铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。循环伏安测试扫描速度为 20 mV/s, 扫描范围为 0.5~-1.3 V, 电化学阻抗谱测试频率范围为 100 mHz~100 kHz, 振幅为 5 mV。以 Ni-Sn-Mo 合金镀层为工

作电极, 检测镀层在 1 mol/L NaOH 溶液中的阴极极化曲线及电化学阻抗谱。采用 S-3400 型扫描电镜 (日本日立公司生产) 观察 Ni-Sn-Mo 合金镀层的表面形貌, 并用能谱仪测量合金镀层的成分。

2 结果及分析

2.1 循环伏安曲线分析

图 1 为 0.2 mol/L 柠檬酸钠溶液中单金属 Ni、Sn 沉积的循环伏安曲线。由图 1a 可知, 电位负向扫描至 -1.2 V (vs. Ag/AgCl) 时, 玻碳电极表面呈亮白色, 对应 Ni 的还原峰; 在电位扫描至 -1.32 V 时, 出现了明显的电流环, 说明 Ni 的电沉积存在成核过程。由图 1b 可知, 电位负扫至 -0.7 V 时, 出现了 Sn 的第一个还原峰。此时玻碳电极呈现银灰色, 扫描至 -1.34 V 出现第二个还原峰, 此时玻碳电极表面呈现灰色。

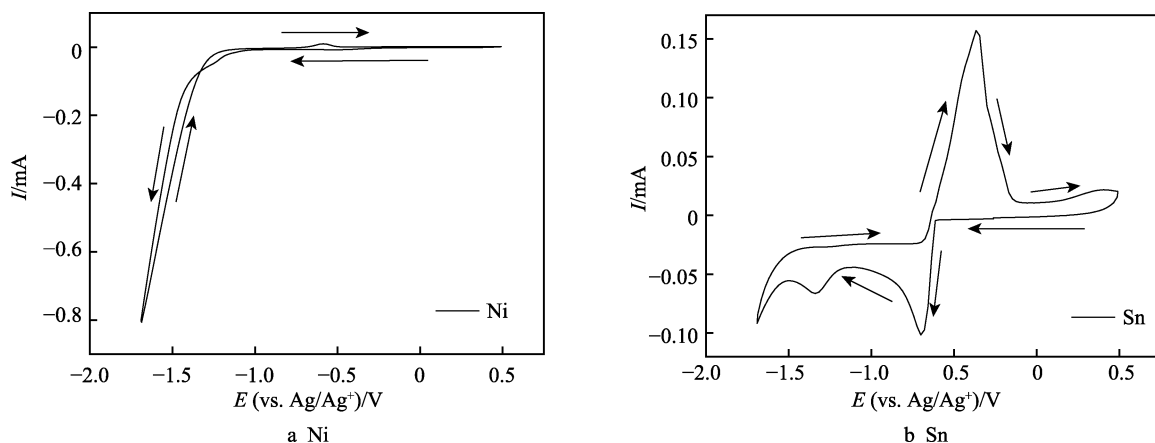


图 1 单金属 Ni、Sn 沉积的循环伏安曲线
Fig.1 Cyclic voltammetry curve of Ni and Sn deposition

图 2 为不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金共沉积循环伏安曲线。当柠檬酸钠浓度从 0.1 mol/L 增加到 0.4 mol/L 时, 均出现了两个还原峰。当电位负扫至 -0.7 V 时, 玻碳电极表面开始出现银灰色沉积层, 由单金属循环伏安曲线可知, 第一个还原峰 C1 是 Sn 的还原峰; 当电位处于 -1.2~-0.9 V 之间时, 出现第二个还原峰 C2, 此时玻碳电极表面出现了灰色沉积层, 是 Ni-Sn-Mo 合金的共沉积峰。

在 pH 值为 5、室温下的柠檬酸钠浓度为 0.1~0.4 mol/L 的电解液中, Ni 与柠檬酸钠的络合物主要形式是 $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$ 和 $\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})^{3-}$ ($[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$ 稳定常数为 1.7×10^9 , $\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})^{3-}$ 稳定常数为 2.5×10^{15})^[18-19]。Mo 与柠檬酸钠的络合物主要形式是 $[(\text{MoO}_4)_2\text{H}_5\text{Cit}]^{3-}$ 和 $[\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}]^{3-}$ ($[(\text{MoO}_4)_2\text{H}_5\text{Cit}]^{3-}$ 稳定常数为 1.86×10^{43} , $[\text{MoO}_4\text{H}_3\text{Cit}]^{3-}$ 稳定常数为 1.07×10^{31})^[20]。Sn 与柠檬酸钠的络合物主要形式是 SnHCit^- 和 SnCit^{2-} (SnCit^{2-} 的稳定常数是 2×10^{15} ,

SnHCit^- 的稳定常数是 1.3×10^9)。SnCit²⁻ 比 SnHCit⁻ 更稳定, 所以 SnHCit⁻ 会优先沉积, 故在图 1 中第一个还原峰是 SnHCit⁻ 还原的 Sn 对应的还原峰, 第二个还原峰是 SnCit²⁻ 还原的 Sn 对应的还原峰^[21-23], 即在图 2 中, C1 峰对应的是 SnHCit⁻ 对应的还原峰。当电位负扫时, 先出现 C1 峰, 由于 SnHCit⁻ 的稳定常数最小, Sn 最先从电解液中沉积出来, 说明柠檬酸-锡络合物相比其他的络合物沉积较容易。

由图 2 可知, 柠檬酸钠浓度为 0.2 mol/L 时, C1 峰和 C2 峰电位都最正, 合金沉积最容易发生。当柠檬酸钠浓度从 0.1 mol/L 增加到 0.2 mol/L 时, C1 峰和 C2 峰电位均正移。这是因为当柠檬酸钠浓度为 0.1 mol/L 时, 柠檬酸钠添加量不足, 生成的络合物量少, 不利于沉积。当柠檬酸钠浓度从 0.2 mol/L 增加到 0.4 mol/L 时, C1 峰和 C2 峰电位均负移, 此时的柠檬酸钠过量, 生成的络合物增多, 阻碍了金属离子的扩散, 到达阴极表面进行反应的金属离子变少,

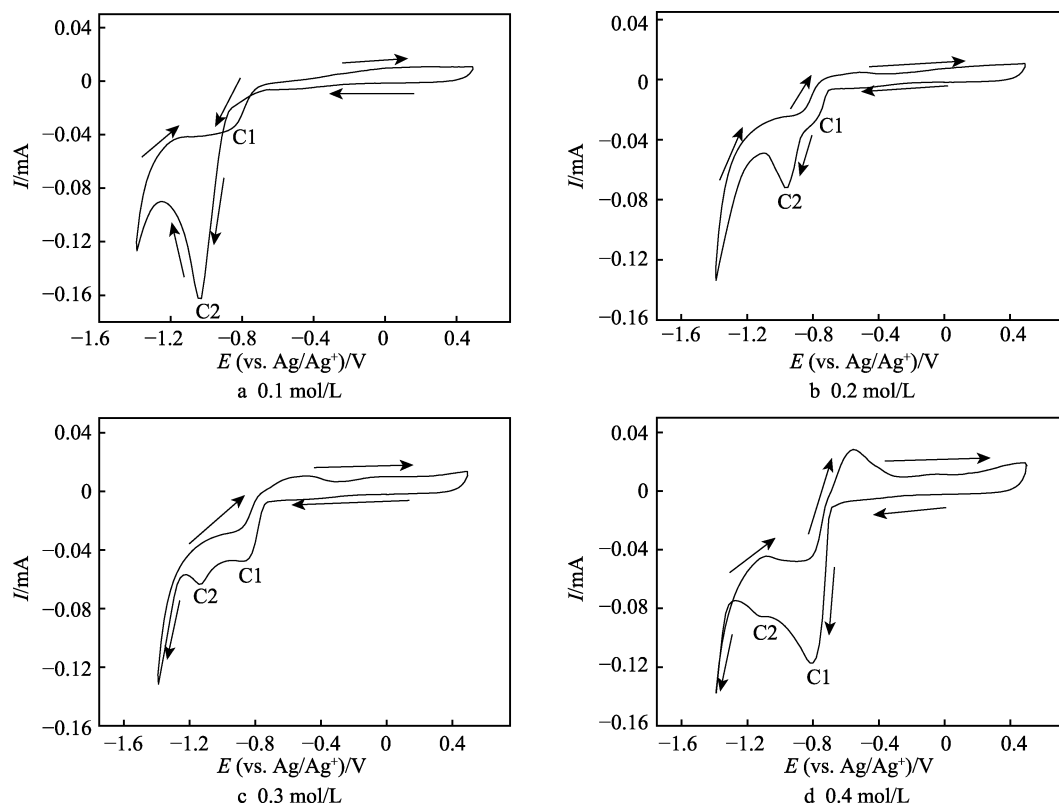


图 2 不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammety curve of Ni-Sn-Mo alloy at different sodium citrate concentration

致使阴极极化增大, 还原峰电位负移。柠檬酸钠浓度从 0.1 mol/L 增加到 0.4 mol/L 时, 只有 0.1 mol/L 时出现了成核环, 成核需要其他的能量供应, 而其他三个浓度并未出现成核环, 说明不需要其他的能量用于形核^[24]。

从图 2 还可以看出, 合金电沉积过程的阴极、阳极峰位置不对称, 峰型存在较大的差异, 表明沉积过程不可逆^[25]。

2.2 电化学阻抗谱分析

图 3 为不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 的 EIS 图

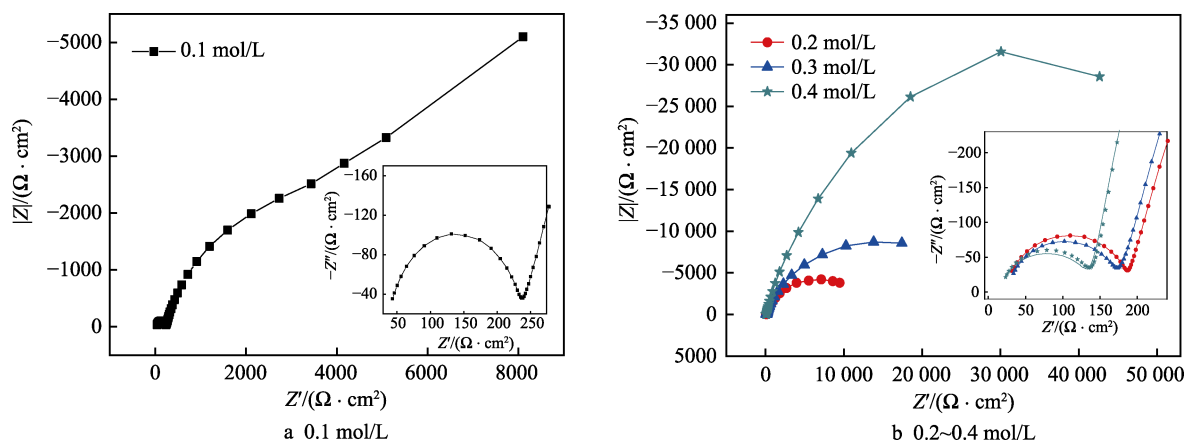


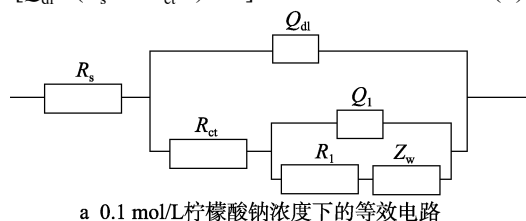
图 3 不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金的电化学阻抗谱
Fig.3 Impedance spectra of Ni-Sn-Mo alloy at different sodium citrate concentration

谱, 阴极电位为 -1.0 V。由图 3a 可知, 当柠檬酸钠浓度为 0.1 mol/L 时, 阻抗谱由三部分组成: 1) 高频端是典型的半圆形容抗弧, 对应于电荷转移电阻 R_{ct} 和双电层电容 C_{dl} , 主要受电化学过程控制, 容抗弧的直径约等于 R_{ct} 的大小; 2) 中频端是典型的弛豫过程, 是吸附态中间产物吸附在阴极表面造成的, 由吸附电阻 R_1 和吸附电容 C_1 构成, 容抗弧的半径约等于 R_1 的大小; 3) 低频端的直线具有平面电极半无限扩散 Warburg 电阻 (Z_w) 特征。由图 3b 可知, 当柠檬酸钠浓度为 0.2~0.4 mol/L 时, 阻抗谱由两部分组成: 1) 高频端是典型的半圆形容抗弧, 反应过程存在 R_{ct}

和 C_{dl} , 容抗弧的直径约等于 R_{ct} 的大小; 2) 低频端的大容抗弧是由吸附电阻 R_1 和吸附电容 C_1 构成, 容抗弧的直径约等于 R_1 的大小。当柠檬酸钠浓度为 0.2~0.4 mol/L 时, 吸附态中间产物增多, 因为中间产物沉积时, 在电极表面会形成一层吸附膜, 紧密地覆盖在双电层上, 使电极表面产生弛豫作用, 降低阴极表面的金属离子还原速率, 减小浓差极化, 所以未出现扩散阻抗。当柠檬酸钠为 0.1 mol/L 时, 因生成的吸附产物少, 使金属离子的沉积在低频端受扩散控制。

由于电极表面的不均匀性使容抗弧形状为非标准半圆形, 所反映的理想电容行为发生偏差, 故用常相位元件 Q_{dl} 、 Q_1 分别代替 C_{dl} 、 C_1 。利用 Brug 等人提出的方程确定了电极的双层电容 C_{dl} 与 Q_{dl} 之间的关系为^[26]:

$$C_{dl} = [Q_{dl} / (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{(1-n)}]^{1/n} \quad (1)$$



式中, n 为弥散系数, n 值 ($0 < n < 1$) 越接近 1, 表明容抗弧越接近标准半圆形。用 Zsimpwin 软件对 EIS 图谱进行拟合分析, 得到的等效电路如图 4 所示。 Q_{dl} 、 R_{ct} 、 R_s 、 R_1 、 Z_w 和 Q_1 分别代表双电层电容、电荷转移电阻、溶液电阻、吸附电阻、扩散 Warburg 电阻和吸附电容。

极化电阻 R_p 用于表征电极反应发生的难易程度, R_p 值越小, 电极反应越容易发生^[27]。图 3a 对应的 R_p 无法计算, 其在低频端出现扩散电阻, R_p 在理论上为无限大, 故反应速率最慢; 图 3b 对应的 $R_p = R_{ct} + R_1$ 。表 1 是电路图的拟合参数。由表 1 可知, 柠檬酸钠浓度从 0.2 mol/L 增加到 0.4 mol/L 时, R_p 的值也随之增大, 说明电极反应速率变慢。当柠檬酸钠浓度为 0.2 mol/L 时, R_p 值最小, 说明电极反应最容易发生。

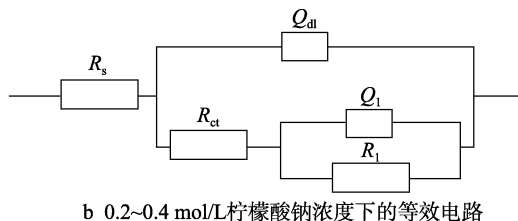


图 4 Ni-Sn-Mo 合金的等效电路

Fig.4 Equivalent circuit diagram of Ni-Sn-Mo alloy: a) equivalent circuit at 0.1 mol/L sodium citrate concentration; b) equivalent circuit at 0.2~0.4 mol/L sodium citrate concentration

表 1 Ni-Sn-Mo 合金的等效电路元件拟合数据

Tab.1 Equivalent circuit element fitting data of Ni-Sn-Mo alloy

$c(\text{Cit}^{3-})$ /(mol·L ⁻¹)	R_s /(Ω·cm ²)	Q_{dl} /(Ω ⁻¹ ·s ⁿ ·cm ⁻²)	n_{dl}	R_{ct} /(Ω·cm ²)	Q_1 /(Ω ⁻¹ ·s ⁿ ·cm ⁻²)	n_1	R_1 /(Ω·cm ²)	Z_w /(Ω·cm ²)	R_p /(Ω·cm ²)
0.1	34.01	7.56×10^{-8}	0.9631	205.5	3.759×10^{-5}	0.8177	3892	1.96×10^{-4}	—
0.2	25.47	6.021×10^{-8}	0.9929	158.1	3.472×10^{-5}	0.8024	11 560	—	11 718.1
0.3	28.01	7.179×10^{-8}	0.9891	143.2	2.653×10^{-5}	0.8045	22 710	—	22 853.2
0.4	18.63	9.35×10^{-8}	0.9846	119.9	1.336×10^{-5}	0.8614	73 520	—	73 639.9

2.3 计时电流曲线分析

图 5 为玻碳电极上 Ni-Sn-Mo 合金在不同柠檬酸钠浓度下电位阶跃的 $I-t$ 暂态曲线, 测试电位为 -1.0 V。如图 5 所示, 电位阶跃初期, 首先出现了双电层充电过程, 电流先急剧增大, 然后又快速下降; 随后由于合金晶核的形成和生长, 出现了扩散层厚度的增加和扩散带的重合现象, 电流逐渐上升, 直到增加到峰值电流 I_m ; 之后主要发生合金的形核与长大, 此时电极表面表示为扩散控制过程, 即随着扩散区域完全重合, 在电极表面无法提供新的成核位点, 电流从峰值缓慢衰减到稳定值^[28-29]。

为了确定合金电沉积的形核类型, Scharifker 等人建立了分析电流和时间瞬态曲线数据的理论模型。根据模型, 瞬时成核和连续成核的时间电流关系符合如式 (2)、(3) 的关系^[30]。

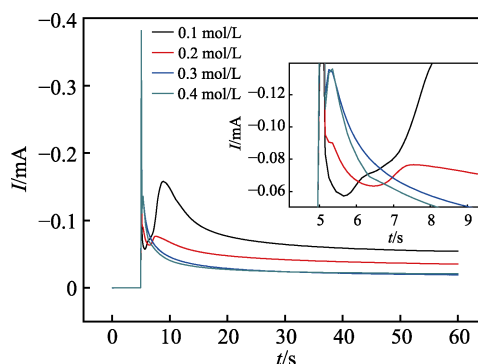


图 5 不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金电沉积的 $I-t$ 暂态曲线

Fig.5 Potentiostatic $I-t$ transients curve of Ni-Sn-Mo alloy at different sodium citrate concentration

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (2)$$

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (3)$$

式中， I 和 t 分别表示电流和时间， I_m 和 t_m 分别代表 I - t 暂态曲线的最大电流和对应时间。

对图 5 中的 I - t 曲线数据作无因次处理，得到不同添加剂作用下的 $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$ 曲线，如图 6 所示。由

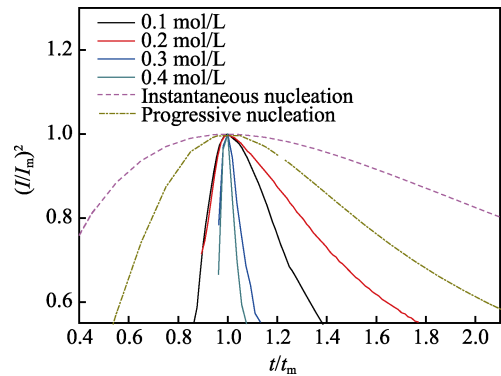


图 6 不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金电沉积的无因次 $(I/I_m)^2$ - t/t_m 曲线

Fig.6 Dimensionless $(I/I_m)^2$ - t/t_m curve of Ni-Sn-Mo alloy at different sodium citrate concentration

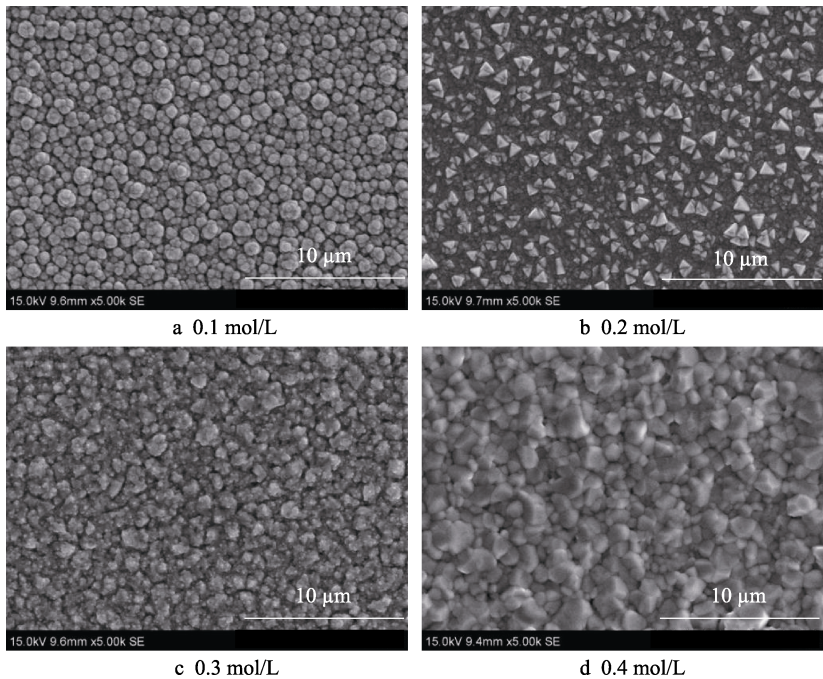


图 7 不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金镀层表面形貌

Fig.7 Surface morphology of Ni-Sn-Mo alloy coating at different sodium citrate concentration

表 2 不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金镀层中元素含量

Tab.2 Element content of Ni-Sn-Mo alloy at different sodium citrate concentration

$c(\text{Cit}^{3-})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Sn/%	Ni/%	Mo/%
0.1	31	65	4
0.2	69	28	3
0.3	89	7	4
0.4	94	2	4

图 6 可知，不同柠檬酸钠浓度下的无因次曲线与理论连续成核的曲线相接近，说明 Ni-Sn-Mo 合金晶核形成遵循连续成核规律。在金属沉积的过程中出现大量的活性位点，晶核不断形成，数量不断增加。说明在原来已经形成晶核，但没来得及长大的基础上，又有新的晶核形成，覆盖在上面^[31]。

2.4 镀层表面形貌与成分

图 7 是不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金镀层的表面形貌，表 2 是 Ni-Sn-Mo 合金镀层的成分。柠檬酸钠浓度的变化导致合金成分和镀层的表面形貌发生变化。由图 7 可知，随着柠檬酸钠浓度增大，Ni-Sn-Mo 合金镀层的晶粒尺寸先减小后增大。由表 2 可知，随着柠檬酸钠浓度的增大，镀层中的 Sn 含量越来越大，Ni 含量越来越少，而 Mo 的含量基本不变。由循环伏安曲线及电化学阻抗谱可知，柠檬酸-锡络合物的稳定常数比其他的络合物小，沉积较容易，故镀层中的 Sn 含量随着柠檬酸钠浓度增大而增多。此外，还可以看出随着 Ni-Sn-Mo 合金中 Sn 含量的增加，合金的晶粒由胞状转变为不规则形状。Kazimierzczak 等人^[32]也得到过类似的结论。

2.5 镀层析氢性能

图 8 为 Ni-Sn-Mo 和 Ni-Mo 合金镀层在 1 mol/L NaOH 溶液中的阴极极化曲线，测试速率为 5 mV/s。按照国际惯例，当阴极电流密度为 10 mA/cm²时，对应的析氢电位越正，则表示电极的析氢性能越好^[33]。表 3 为阴极电流密度为 10 mA/cm²时的析氢电位。由

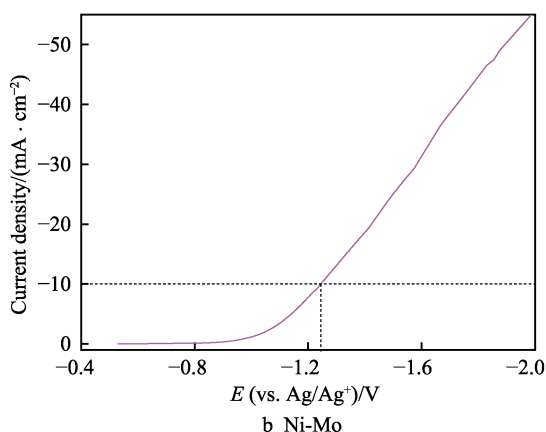
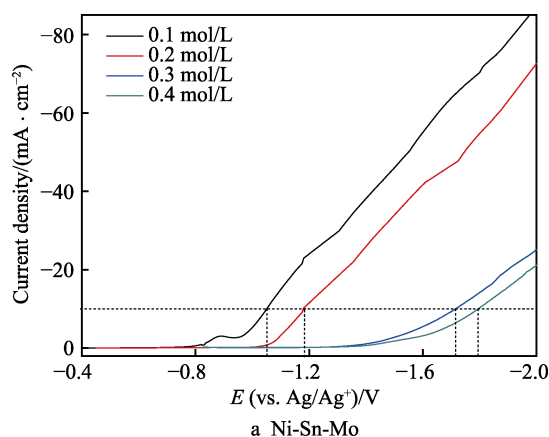


图8 Ni-Sn-Mo 和 Ni-Mo 合金镀层在 1 mol/L NaOH 溶液中的阴极极化曲线

Fig.8 Cathodic polarization curves of Ni-Sn-Mo and Ni-Mo alloy coatings in 1 mol/L NaOH solution

表3 阴极电流密度为 10 mA/cm² 时的析氢电位

Tab.3 Hydrogen evolution potential at 10 mA/cm² cathode current density

Alloy	$c(\text{Cit}^3-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	E_i/V
Ni-Sn-Mo	0.1	-1.05
	0.2	-1.185
	0.3	-1.715
	0.4	-1.795
Ni-Mo	0.1	-1.245

表3可知,随着柠檬酸钠浓度的增加,Ni-Sn-Mo合金镀层的析氢性能降低。当柠檬酸钠浓度为0.1 mol/L时,Ni-Sn-Mo合金镀层的析氢性能比Ni-Mo合金镀层好,说明在Ni-Mo合金镀层中添加Sn,有利于析氢性能的提高。

图9为Ni-Sn-Mo和Ni-Mo合金镀层在1 mol/L NaOH溶液中的电化学阻抗谱,测试电位为-1.0 V (vs. Ag/Ag⁺)。由图9可知,阻抗谱均是第一象限的容抗弧,说明该容抗弧只有电荷转移引起的电阻(R_{ct})和双电层电容(C_{dl}),容抗弧的直径约为 R_{ct} 的大小^[34]。容抗弧直径越大,镀层上析氢电阻越大,析氢反应越不容易发生,析氢性能越差。

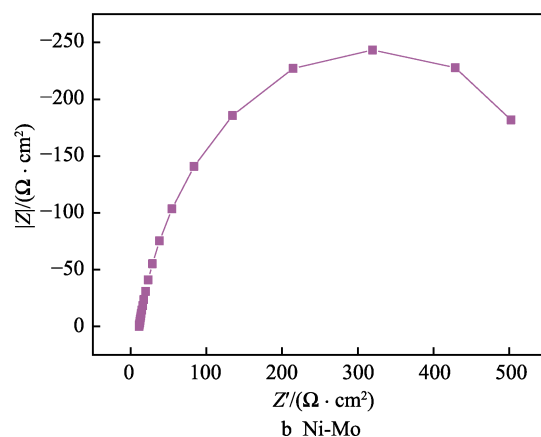
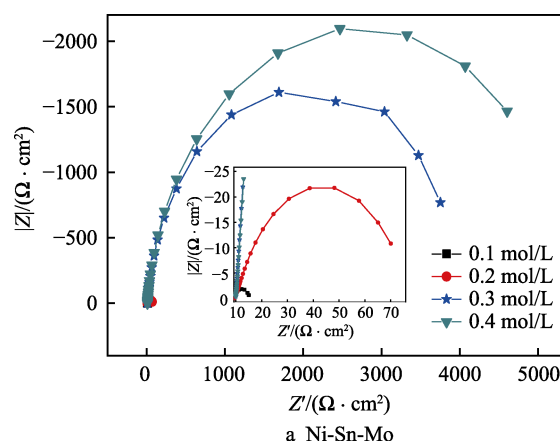


图9 Ni-Sn-Mo 和 Ni-Mo 合金镀层在 1 mol/L NaOH 溶液中的电化学阻抗谱

Fig.9 Electrochemical impedance spectra of Ni-Sn-Mo and Ni-Mo alloy coatings in 1 mol/L NaOH solution

根据EIS图谱建立等效电路图,如图10所示。用Zsimpwin软件对EIS图谱进行拟合分析。 C_{dl} 、 R_{ct} 和 R_s 分别代表双电层电容、电荷转移电阻和溶液电阻。表4是电路图的拟合参数。由表4可知,随着柠

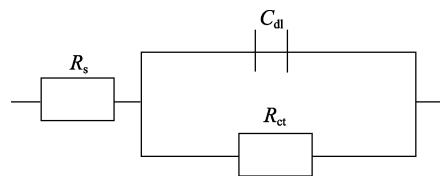


图10 等效电路图

Fig.10 Equivalent circuit diagram

表4 Ni-Sn-Mo 合金镀层的等效电路元件拟合数据

Tab.4 Equivalent circuit element fitting data of Ni-Sn-Mo alloy coating

Alloy	$c(\text{Cit}^3-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Ni-Sn-Mo	0.1	9.45	4.9×10^{-2}	4.906
	0.2	10.34	2.1×10^{-3}	50.24
	0.3	10.46	3.8×10^{-5}	3504
	0.4	10.7	3.57×10^{-5}	4413
Ni-Mo	0.1	11.75	5.086×10^{-4}	488.3

柠檬酸钠浓度增加, 容抗弧直径增大, 说明 Ni-Sn-Mo 合金镀层的催化析氢性能越来越差。当柠檬酸钠为 0.1 mol/L 时, Ni-Mo 合金镀层和 Ni-Sn-Mo 合金镀层的 R_{ct} 分别为 488.3、4.906 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。说明镀层中添加 Sn 可以提高电极中的电子传输速率, 有利于催化析氢性能的提高。这与阴极极化曲线的结论一致。

镀层的催化析氢性能与镀层比表面积有关, 镀层比表面积越大, 催化析氢性能越好, 而双电层电容 (C_{dl}) 取决于镀层表面积, 即 C_{dl} 越大, 镀层的比表面积越大, 催化析氢性能越好^[35-36]。由表 4 可知, 随着柠檬酸钠浓度的增大, C_{dl} 的值不断减小, 说明镀层的比表面积一直在减小, 催化析氢性能越来越差。当柠檬酸钠为 0.1 mol/L 时, Ni-Mo 合金镀层和 Ni-Sn-Mo 合金镀层的 C_{dl} 分别为 0.5086 mF/cm² 和 49 000 mF/cm², 说明镀层中添加 Sn 可以增加镀层的比表面积, 从几何因素上改善了合金的催化析氢性能。

3 结论

1) 当柠檬酸钠浓度为 0.2 mol/L 时, 还原峰电位最正, 反应最容易发生。不同柠檬酸钠浓度下 Ni-Sn-Mo 合金电沉积过程不可逆。

2) 合金的形核遵循连续成核规律, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 合金的形核率先增大再减小。随着合金中 Sn 含量增加, 合金的晶粒由胞状转变为不规则形状。

3) 随着柠檬酸钠浓度增大, Ni-Sn-Mo 合金镀层的析氢性能变差。与 Ni-Mo 合金镀层相比, 柠檬酸钠添加量为 0.1 mol/L 时的 Ni-Sn-Mo 合金镀层具有更正的析氢电位和更小的电荷转移电阻。说明在 Ni-Mo 合金镀层中添加 Sn, 增加了镀层的比表面积, 并且提高了电子传输速率, 有利于析氢性能的提高。

参考文献:

- [1] SHETTY S, MOHAMED J S M, BHAT D K, et al. Electrodeposition and characterization of Ni-Mo alloy as an electrocatalyst for alkaline water electrolysis[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2017, 796: 57-65.
- [2] JINPING F, SHUANG C, JIANSHE C, et al. Electrochemical properties of pulse plating amorphous Ni-Mo-W alloy coating in alkaline medium[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44(3): 538-543.
- [3] SHETTY A R, HEGDE A C. Effect of TiO₂ on electrocatalytic behavior of Ni-Mo alloy coating for hydrogen energy[J]. Materials science for energy technologies, 2018, 1(2): 97-105.
- [4] 曹寅亮, 李志林, 王峰, 等. 镍锡析氢活性阴极的电化学制备及其在碱性溶液中的电催化机理[J]. 物理化学学报, 2013, 29(7): 1479-1486.
- [5] CAO Yin-liang, LI Zhi-lin, WANG Feng, et al. Electrochemical preparation of Ni-Sn active cathode and its electrocatalytic hydrogen evolution reaction mechanisms in alkaline solution[J]. Acta physico-chimica sinica, 2013, 29(7): 1479-1486.
- [6] WU Y H, GAO Y, HE H W, et al. Electrodeposition of self-supported Ni-Fe-Sn film on Ni foam an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. Electrochimica acta, 2019, 301: 39-46.
- [7] SYED R, GHOSH S K, SASTRY P U, et al. Electrodeposition of thick metallic amorphous molybdenum coating from aqueous electrolyte[J]. Surface and coatings technology, 2015, 261: 15-20.
- [8] KAZIMIERCZAK H, HARA A, BIGOS A, et al. Electrodeposition of Zn-Mn-Mo layers from citrate-based aqueous electrolytes[J]. Electrochimica acta, 2016, 202: 110-121.
- [9] HUANG P C, HOU K H, SHEU H H, et al. Wear properties of Ni-Mo coatings produced by pulse electroforming[J]. Surface and coatings technology, 2014, 258: 639-645.
- [10] 徐立鹏, 包春江. 电刷镀工艺对 Ni-Mo 合金镀层表面形貌与硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 106-109.
- [11] XU Li-peng, BAO Chun-jiang. Effect of brush plating technology on the coating surface morphology and microhardness of Ni-Mo[J]. Surface technology, 2014, 43(4): 106-109.
- [12] 孙华. 镍磷化学镀添加剂的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2004.
- [13] SUN Hua. Study on Ni-P electroless plating additive[D]. Xian: Xian University of technology, 2004.
- [14] FRANK A C, SUMODJO P T A. Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths[J]. Electrochimica acta, 2014, 132: 75-82.
- [15] LI C Q, LI X H, WANG Z X, et al. Nickel electrodeposition from novel citrate bath[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2007, 17(6): 1300-1306.
- [16] 李超群, 李新海, 王志兴, 等. 酸性柠檬酸盐溶液电镀镍[J]. 功能材料, 2010, 41(5): 903-906.
- [17] LI Chao-qun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. The electroplated nickel from acidic citrate electrolytes[J]. Journal of functional materials, 2010, 41(5): 903-906.
- [18] BELTOWSKA-LEHMAN E, INDYKA P. Kinetics of Ni-Mo electrodeposition from Ni-rich citrate baths[J]. Thin solid films, 2012, 520(6): 2046-2051.
- [19] 王森. 柠檬酸盐在电沉积铁基合金中的行为研究[D]. 湖南: 湖南大学, 2005.
- [20] WANG Miao. The behavior research of citrate in electroplating ferrous alloys[D]. Hunan: Hunan University, 2005.
- [21] KAZIMIERCZAK H, OZGA P. Electrodeposition of Sn-Zn and Sn-Zn-Mo layers from citrate solutions[J]. Surface science, 2013, 607: 33-38.
- [22] SLUPSKA M, OZGA P. Electrodeposition of Sn-Zn-Cu

- alloy from citrate solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 141: 149-160.
- [18] MECH K. Influence of organic ligands on electrodeposition and surface properties of nickel films[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 315: 232-239.
- [19] RUDNIK E, WOJNICKI M, WLOCH G. Effect of gluconate addition on the electrodeposition of nickel from acidic baths[J]. *Surface & coatings technology*, 2012, 207: 375-388.
- [20] KAZIMIERCZAK H, OZGA P, SOCHA R P. Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 104: 378-390.
- [21] HAN C, LIU Q, IVEY D G. Kinetics of Sn electrodeposition from Sn(II)-citrate solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2008, 53(28): 8332-8340.
- [22] SALHI Y, CHERROUF S, CHERKAOUI M, et al. Electrodeposition of nanostructured Sn-Zn coatings[J]. *Applied surface science*, 2016, 367: 64-69.
- [23] AMOR J C, SWAILS J, ZHU X, et al. Kinetics of Sn and Co codeposition in citrate solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2002, 46(4): 571-577.
- [24] 辜敏, 吴亚珍. 酸性镀铜添加剂对电沉积循环伏安曲线成核环的影响[J]. *材料保护*, 2016, 49(9): 19-22.
GU Min, WU Ya-zhen. Influence of additives in acidic copper electroplating bath on nucleation loop of cyclic voltammetric curve[J]. *Material protection*, 2016, 49(9): 19-22.
- [25] 李俊华, 邝代治, 冯泳兰, 等. 酸性镀镍中有机添加剂对镍电沉积的作用机理[J]. *材料保护*, 2010, 43(8): 7-9.
LI Jun-hua, KUANG Dai-zhi, FENG Yong-lan, et al. Electrodeposition mechanism of nickel in acidic electroplating bath containing organic additives[J]. *Material protection*, 2010, 43(8): 7-9.
- [26] CHEN Z H, MA Z P, SONG J J, et al. Novel one-step synthesis of wood-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.
- [27] 袁国伟. 电化学阻抗谱在电沉积研究中的应用(二)[J]. *电镀与涂饰*, 2008, 27(2): 4-7.
YUAN Guo-wei. Application of electrochemical impedance spectroscopy on the research of electrodeposition Part II[J]. *Electroplating & finishing*, 2008, 27(2): 4-7.
- [28] RAPECKI T, STOJEK Z, DONTEN M. Nucleation of metals on conductive polymers: Electrodeposition of silver on thin polypyrrole films[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 106: 264-271.
- [29] 黄帅帅, 刘诚, 金磊, 等. 玻碳电极表面复合配位银电结晶机理研究[J]. *电化学*, 2018, 24(4): 344-350.
HUANG Shuai-shuai, LIU Cheng, JIN Lei, et al. Complex coordination silver electrocrystallization mechanism on glassy carbon electrode surface[J]. *Journal of electrochemistry*, 2018, 24(4): 344-350.
- [30] LAI Y, LIU F, LI J, et al. Nucleation and growth of selenium electrodeposition onto tin oxide electrode[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2010, 639: 187-192.
- [31] 周琮宇. 低碳钢表面 Ni 基 W 系合金层制备及其性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2014.
ZHOU Qiong-yu. Preparation of Ni based W alloy on mild steel and its evaluation of hardness and corrosion resistance[D]. Shanghai: Shanghai University, 2014.
- [32] KAZIMIERCZAK H, OZGA P, JALOWIEC A, et al. Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 240: 311-319.
- [33] ANANTHARAJ S, EDE S R, KANNIMUTHU K, et al. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment[J]. *Energy & environmental science*, 2018, 11(4): 744-771.
- [34] 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.
- [35] 高莹, 吴艺辉, 周连科, 等. 电沉积制备多孔 Ni-Fe-Sn 合金电极及其析氧性能[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(1): 166-171.
GAO Ying, WU Yi-hui, ZHOU Lian-ke, et al. Preparation of porous Ni-Fe-Sn electrode by electrodeposition and its electrocatalytic behavior of oxygen evolution[J]. *The Chinese journal of process engineering*, 2019, 19(1): 166-171.
- [36] 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.