

TiO₂ 纳米管沉积 NiMo 合金纳米阵列制备高效 HER 催化剂

魏 冕¹, 李金庭¹, 周 赟¹, 席生岐¹, 高 圆¹, 吴宏京¹, 甘 雨², 彭文山³

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 西安西电避雷器有限责任公司, 陕西 西安 710299)

(3. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: 制备高效稳定的非贵金属催化剂对于电解水生产高纯度氢气的发展至关重要。本实验通过简单的阳极氧化法和电沉积方法制备 NiMo/TNAs 复合催化剂, 将 NiMo 合金颗粒通过电沉积方法稳固包覆于 TNAs 独特的弯曲有序界面上, 当沉积电流和电解液 Mo 离子浓度变化时, NiMo 的沉积状态和催化能力也随之改变, 经过研究表明, 在沉积电流密度 15 mA cm⁻², Mo 离子浓度 4 g L⁻¹ 条件下沉积 1 min 制备的样品具有更高的析氢反应 (HER) 催化性能。通过更大活性表面积, 更便捷的离子传输通道和增强的结构稳定性, 获得了优异的催化活性的 NiMo/TNAs 电催化剂。NiMo/TNAs 催化剂的起始过电位仅为 50 mV, 分别在 110 和 227 mV 低过电势下获得 10 和 100 mA cm⁻² 的电流密度。因此得出结论, 将 NiMo 合金颗粒沉积在 TNAs 纳米阵列, 在酸性条件下具有优异催化性能和稳定性。

关键词: 非贵金属催化剂; 电沉积; 电解水制氢; 二氧化钛

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3819-07

我国传统化石燃料短缺和大气污染问题日益严重, 开发高效、环保、可持续发展的新型能源已经迫在眉睫^[1]。电催化分解水方法生产可再生氢燃料提供了一条绿色、便捷的技术手段, 能够有效解决能源短缺和环境污染问题^[2]。然而, 该技术的使用推广面临的关键问题仍然是转化效率低和电极稳定性差导致制氢成本和效率受到限制^[3]。为了解决这一问题, 电催化剂起到了至关重要的作用^[4,5]。目前贵金属 Pt 基和 Ru, Ir 基化合物作为最新颖、高效的析氢反应 (HER) 和析氧反应 (OER) 商用催化剂^[6,7], 表现出超低的过电位和 Tafel 斜率, 但由于其价格昂贵且产量稀少, 极大地限制了电催化水分解技术的经济效益^[8]。因此, 寻找在酸、碱条件中低能耗进行电解水析氢的高效稳定的非贵金属催化剂, 已成为当今科研工作的热点和科研工作者努力的目标和方向^[9]。

过渡族金属镍 (Ni) 储量丰富, 价格低廉, 常用作工业酸、碱性电解水电解槽的阴极, 被认为是 HER 催化剂最具竞争力的候选者之一^[10,11]。近年来研究表明, 多种用于电催化制氢的镍基二元合金和三元合金

催化剂, 如 Ni-Ru、Ni-Sn、Ni-Co、Ni-Zn 和 Ni-Mo 等^[12], 通过协同优化改善活性边缘位置并具有优异的耐碱腐蚀性, 因此被广泛用于催化剂的研究使用^[13]。其中, NiMo 合金不仅表现出高催化活性, 而且具有优良的电化学和机械稳定性^[14]。Brewer 型金属间化合物系统表明, 过渡族元素左侧的 Mo 具有空的或半满的 d 电子轨道, 而过渡族右侧的 Ni 具有内部成对的 d 电子, 在电催化反应中强烈的交互作用提供合适的氢吸附自由能 (ΔG_{H^*}), 使其表现出类似于贵金属的性质, 可作为电解水发展中催化性能相对较高的催化剂材料^[15]。目前对 NiMo 催化剂的研究中, 制备 NiMo 合金催化电极的有效策略之一是控制合金的电子结构^[16]。Mckone 等人^[17]将混合的 Ni 和 Mo 盐分解得到 Ni/Mo 氧化物或氢氧化物, 然后在还原气氛下进行退火, 将这些中间体转化为 Ni-Mo 合金粉末, 将粉末悬浮在溶剂中, 并在各种载荷下流延到基材上, 测得其具有优异的 HER 活性和稳定性, 在 1.0 mg/cm² 的低负载下, 70 mV 的过电势即得到 20 mA/cm² 的电流密度, 电极在循环 100 h 后也没有衰减。另一个策略是提高比表

收稿日期: 2021-10-08

基金项目: 中国船舶重工集团公司第七二五研究所海洋腐蚀与防护重点实验室开放研究基金 (6142901180402); 西安西电避雷器有限责任公司压敏电阻冷烧工艺项目 (20210408)

作者简介: 魏 冕, 女, 1997 年生, 硕士生, 西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049, E-mail: weimian2019@163.com

面积，增加表面活性位点，特别是通过三维结构阵列制备各种形式的 NiMo 合金，如纳米颗粒^[18]、纳米线^[19]和纳米片^[20]等。值得注意的是，纳米管阵列能够加速电荷和反应物之间以及电荷与电解液之间的物质传输^[21]，使催化电极表现出较高的催化性能。

在本研究中，介绍了一种简便的电沉积方法将 NiMo 合金附着到二氧化钛纳米管 (TNAs) 上。通过对制备的 NiMo/TNAs 电极的微观结构、化学成分和电化学性能进行检测，并将结果与相关研究进行理论分析，从而深入了解电催化剂的催化机理，研究改善镍钼合金在酸性溶液中催化性能的途径，为电解水技术的应用和推广提供实验方法和理论基础。

1 实验

将 Ti 箔裁剪成 1 cm×6 cm 大小，依次在 10% 的盐酸溶液，去离子水，丙酮和无水乙醇中超声清洗 10 min，在 100 mL 抛光液 (HF:HNO₃:H₂O=1:4:5) 中抛光 5 min，放置于干燥箱中干燥待用。将预处理的 Ti 箔放入 0.5% NH₄F (质量分数) 的乙二醇溶液中，采用恒定电压 25 V，阳极氧化 4 h 制备 TiO₂ 纳米管阵列 (TNAs)。之后将制得的非晶态 TiO₂ 在 500 °C 退火 2 h，TiO₂ 从非晶态转变为锐钛矿型。

配置 100 mL 电解液，成分如表 1 所示，加入氨水将 pH 调至 10，电沉积实验采用双电极体系，石墨棒为阳极，TNAs 为阴极，在 1~20 mA cm⁻² 电流密度下沉积 1 min，在 TNAs 上沉积不同程度的 NiMo 合金形成 NiMo/TNAs 复合催化剂。

采用 X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 对制备的催化剂进行物相分析，确定化学元素组成及价态。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和所配能谱 EDS 及透射电子显微镜 (TEM) 分析微观形貌和元素分布。

样品的电化学性能均在电化学工作站 (electrochemical workstation) 上进行测试，包括极化曲线 (J-V)、Tafel 曲线、电化学阻抗谱 (EIS)、循环

伏安法 (CV) 和催化稳定性。电化学检测采用传统的三电极电池结构，NiMo/TNAs 作为工作电极，铂片作为对电极，饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极，并将获得的电位 (vs SCE) 通过式 (1) 转换为相对于可逆氢电极 (RHE) 过电位。

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO or Ag/AgCl}} + E_{\text{CE}}^0 + 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$

其中，当 CE 为 Hg/HgO 电极时， $E_{\text{CE}}^0 = 0.098$ ，当 CE 为 Ag/AgCl 电极时， $E_{\text{CE}}^0 = 0.197$ 。

2 结果与讨论

2.1 NiMo/TNAs 的结构表征

NiMo/TNAs 复合结构与 NiMo/Ti、TNAs 的 XRD 图谱如图 1 所示。结果表明，原始 TNAs 是 TiO₂ (JCPDS 卡号 74-1940) 和锐钛矿相 (JCPDS 卡号 21-1272) 的混合物，在 2θ 为 25.3°、37.8°、70.3° 的衍射峰对应 TiO₂ 相的 (101)、(004) 和 (220) 晶面。将 NiMo 直接沉积在 Ti 箔上时，其 XRD 图谱在 2θ=44°、51° 附近出现不等高的衍射峰，物相分析表明沉积颗粒形成了 Ni₄Mo 相 (2θ=44.1°、50.9°)，并且在 2θ=50.9° 时，衍射峰底部宽化，表明结晶度较低，这是由于 Ni、Mo 原子的共沉积过程中，钼的原子半径是镍原子的 1.24 倍，二者半径的差异和空间结构的不同，使 Ni 晶体沉积过程遭受一定程度的破坏，形成一定的非晶态合金，因此 NiMo 合金主要为纳米晶加上少量的非晶态构成的混合结构。较低的结晶度表明样品具有短程无序等性质，从而为 HER 过程提供更多的活性位点。

图 2 为 TNAs 纳米管和 NiMo/TNAs 的 SEM 形貌及 EDS 元素面扫描，从图 2a 中可以看出，在沉积 NiMo 合金之前，氧化形成纳米管的直径和高度均一，外径约为 90 nm，壁厚为 15 nm。经过电流密度 15 mA cm⁻²，Mo 离子浓度 4 g L⁻¹ 沉积处理 (图 2b)，在纳米管上方有大量的纳米颗粒聚集，广泛分布在纳米管开孔处及周围，图 2c

表 1 电解液成分

Table 1 Electrolyte composition (g L⁻¹)

Reagent	Reagent concentration
NiCO ₃ 2Ni(OH) ₂ 4H ₂ O	40
NiSO ₄ 6H ₂ O	40
NiCl ₂ 6H ₂ O	20
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	64
NaCl	20
H ₃ BO ₃	34
Na ₂ MoO ₄	0~16

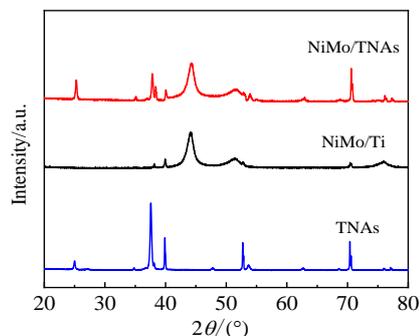


图 1 NiMo/TNAs、NiMo/Ti 和 TNAs 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of NiMo/TNAs, NiMo/Ti and TNAs

展示了 NiMo 合金在纳米管管壁处的沉积状态, 从部分倒塌的纳米管上可以看出, 管壁上附着数目众多的凹凸不平的合金颗粒。图 2d 为沉积样品表面的 EDS 元素面分布, 确定样品中含有 Ti, O, Ni, Mo 元素, 且从元素分布密度可以看出 Ni 和 Mo 的含量较多, Ni、Mo 元素主要围绕 TiO₂ 周围分布, 结合 XRD 图谱可知, 合成了 TNAs/NiMo 纳米复合阵列, 三维纳米管结构为 NiMo 合金的生长提供支持, 能够沉积更多的活性物质, 从而提高催化剂的活性位点数。

通过 XPS 进一步分析 NiMo/TNAs 的元素种类及原子价态, 如图 3 所示。从图 3a 的全图谱可以看出, 样品含有 Ti、O、Ni、Mo 等组成元素以及 C 元素, 与上述 EDS 面扫描结果一致。根据 Ti 的 2p 区间 (图 3b) 精细扫描得到 458.6 和 464.3 eV 处 2 个拟合峰, 对应 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}, 两峰之间的自旋分离能约为 5.7 eV, 表明 Ti 为 NiMo/TNAs 复合材料中的 Ti⁴⁺, 证明了 TiO₂ 的存在。Ni 2p 的 XPS 光谱显示 4 个特征峰 (图 2d), 位于结合能 856.3 和 874.1 eV 的 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 伴随 861.8 和 880.1 eV 2 个卫星峰, 对应 Ni²⁺。Mo 3d 区域精细扫描得到 2 个特征峰 (图 2e), 结合能为 232.2 和 235.4 eV 处拟合峰分别对应典型的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 的 Mo⁶⁺。另外, 根据 XPS 测试结果中各种物质价态含量的比值分析, NiMo 合金中 Ni:Mo 原子比为 2.3:0.46, Ti:O 原子比 1:3, 有多余的 O²⁻ 和 Ni²⁺ 离子存在, 推测在沉积过程中形成 Ni-O 键, 在 TiO₂ 纳米带上垂直生长的 WS₂ 纳米片和 MoS₂ 超薄纳米片

也出现类似的结果^[22,23], 掺入氧的 MoS₂ 纳米片有效提高了电导率, 因此根据在 NiMo 合金中部分的氧掺杂推测可能提高电子传输速率, 有利于 HER 反应的进行。以上检测结果说明, 通过简单的阳极氧化和电沉积成功制备了 NiMo/TNAs 纳米阵列。

2.2 NiMo/TNAs 的电化学检测

对 NiMo/TNAs 阵列作为水分解电催化剂的电化学性能进行检测。首先, 通过在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解质中使用简单的三电极系统研究样品的 HER 活性。为了探究沉积参数对电催化剂性能的影响, 分别改变电解液中 Mo 离子浓度和电沉积电流密度条件, 具体参数如表 2 所示。对样品进行电化学检测, 图 4 为不同电极的线性扫描伏安法得到的极化 (LSV) 曲线。其中图 4a 为不同沉积电流密度时获得样品的极化曲线变化趋势, 可以看出随着沉积电流密度增大, 样品在获得一定电流密度时所需的过电位呈先减小后增大的趋势, 表明其催化活性在沉积电流密度为 1~15 mA cm⁻² 时提高, 而沉积电流密度超过 15 mA cm⁻² 时活性下降。与此同时, 由图 4b 可知, 随着电解液 Mo 离子浓度从 0 g L⁻¹ 增加到 16 g L⁻¹ 时的样品经过线性伏安扫描, 在 4 g L⁻¹ 时获得一定电流密度所需的过电位最小, 当沉积电流密度过高或离子浓度过大时, 会导致沉积颗粒较大甚至形成层状结构, 完全覆盖纳米管结构, 因此降低其活性表面积, 活性位点数明显减少, 限制了 NiMo/TNAs 阵列催化性能的进一步提升。

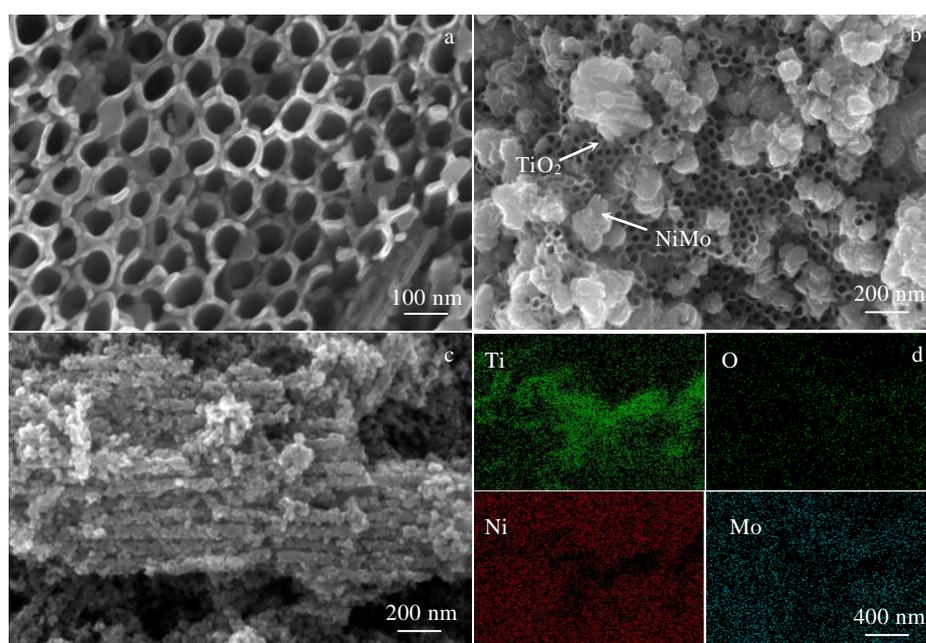


图 2 TNAs, NiMo/TNAs 和 NiMo/TNAs 的管壁 SEM 形貌以及 NiMo/TNAs 的 EDS 元素面扫描

Fig.2 SEM morphologies of TNAs (a), NiMo/TNAs (b) and pipe wall of NiMo/TNAs (c); EDS element mappings of NiMo/TNAs (d)

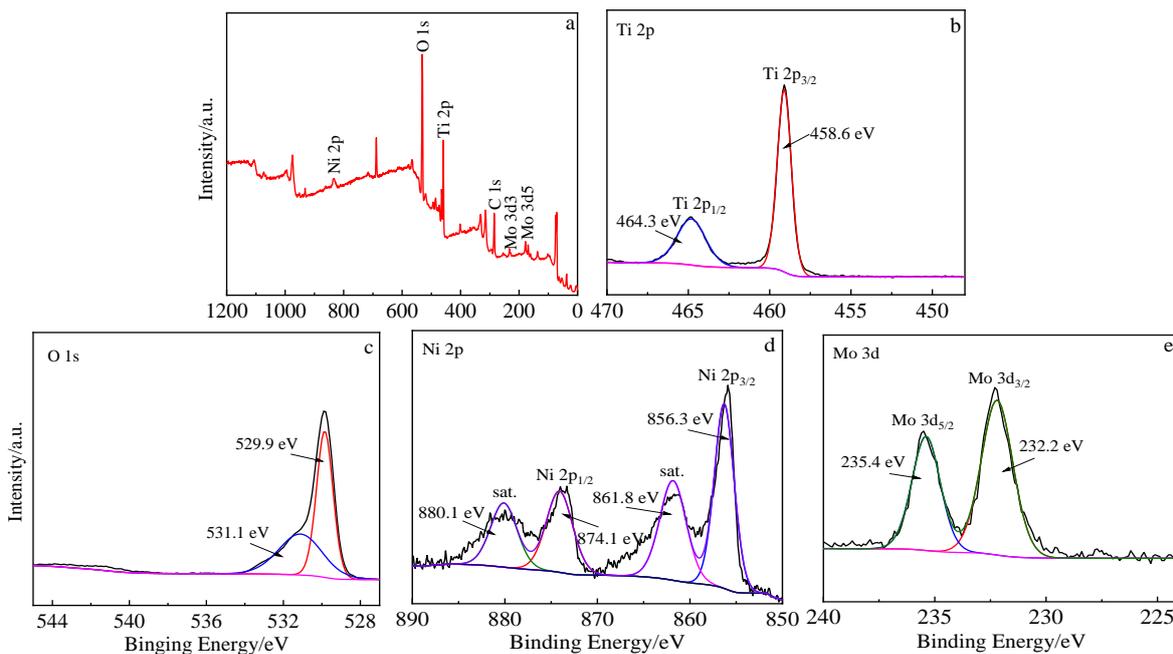


图 3 NiMo/TNAs 的 XPS 全图谱及 Ti、O、Ni、Mo 元素的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of NiMo/TNAs: (a) survey, (b) Ti 2p, (c) O 1s, (d) Ni 2p, and (e) Mo 3d

表 2 NiMo/TNAs 的电沉积参数

Table 2 Electrodeposition parameters of NiMo/TNAs

Concentration of Mo/g L ⁻¹	Current density/mA cm ⁻²
0	1
2	5
4	10
8	15
16	20

将 NiMo/TNAs 电极与 NiMo/Ti、TNAs 和商用 Pt/C 电极的电化学性能进行对比。图 5a 为 4 种催化电极的线性扫描伏安法得到的极化 (LSV) 曲线, 结果表明, NiMo/TNAs 表现出较为优异的 HER 催化性能, 起始电位仅为 50 mV, 分别在 110 和 227 mV 的过电势下即能驱动 10 和 100 mA cm⁻² 的电流密度, 相比较于 NiMo/Ti (375 mV/10 mA cm⁻²) 和 TNAs (477 mV/10 mA cm⁻²) 显著提升。并且与其他已发表的 TiO₂ 基和 NiMo 合金相关催化剂的 HER 性能相比较, 例如 TiO₂@WS₂ 超薄纳米片 (142 mV) [23], TiO₂@Co₉S₈ (139 mV) [24], NiMo/Ni(OH)₂/CC (132 mV) [25] 催化剂, 也表现出更优异的效果, 表明在 TiO₂ 纳米管上沉积 NiMo 合金能够有效提高 HER 性能。Tafel 斜率进一步证明这一结论 (图 5b), Tafel 斜率能够反应 HER 反应动力学, 确定 HER 速率控制步骤, HER 主要通过质子在阴极的放电 (Volmer 反应, 式 (2)), 然后

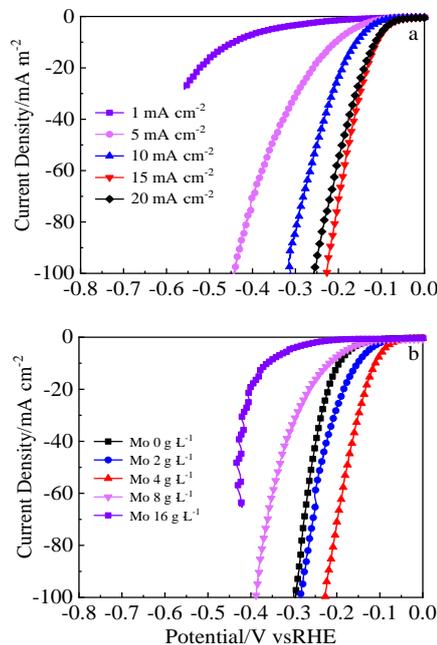


图 4 不同沉积电流密度和 Mo 离子浓度的沉积样品的极化曲线

Fig.4 LSV curves of deposited samples with different deposition current densities (a) and Mo ion concentrations (b)

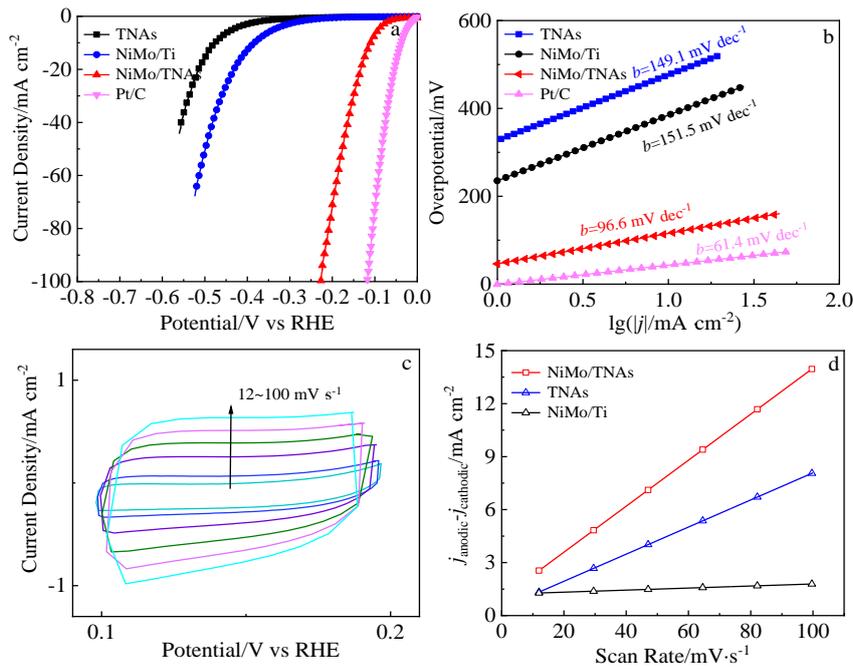


图 5 不同电催化剂的电化学性能

Fig.5 Electrochemical performance of different electrocatalysts: (a) LSV curves, (b) Tafel plots, (c) CV curves of NiMo/TNAs, and (d) C_{dl} value at different scan rates

经过电脱附步骤 (Heyrovsky 反应, 式 (3)) 或氢重组步骤 (Tafel 反应, 式 (4))。NiMo/Ti、TNAs、NiMo/TNAs 的 Tafel 斜率分别达到 151.5, 149.1 和 96.6 mV dec^{-1} 。由 NiMo/TNAs 的 Tafel 斜率可知, 其速率控制步骤已转化为 Heyrovsky 反应或 Tafel 反应。



通过循环伏安法 (CV) 测量催化剂的电化学活性表面积, 图 5c 为 NiMo/TNAs 的 CV 曲线, 在 12~100 mV s^{-1} 的扫描速率下电流密度呈矩形循环, 且同一过电位处的电流密度差值逐渐增大。图 5d 分析拟合计算了 3 种催化剂的电化学活性面积 (ECSA), 用来衡量催化剂暴露的活性位点数。NiMo/TNAs 的双层电容 (C_{dl}) 值达到 38.3 mF cm^{-2} , 是 TNAs 和 NiMo/Ti 的 5 倍和 190 倍, 表明 NiMo/TNAs 催化剂提供更多的活性位点参与到析氢反应中, 促进电荷转移, 加快 HER 反应动力学。

图 6a 为 NiMo/TNAs、NiMo/Ti 与 TNAs 的 Nyquist 图, 采用图 6b 的等效电路图进行拟合, 包括一个串联电阻 R_s 、一个电荷电阻 R_{ct} 和一个常相位角元件 (CPE), 拟合结果反应了电极材料与电解液间的电子转移动力学过程。其中, NiMo/TNAs 的 R_{ct} 值 (1.02 Ω) 远小于 NiMo/Ti (3.17 Ω) 和 TNAs (71.62 Ω), 表明 NiMo/TNAs

电催化剂的电荷转移速率明显加快, 在电极表面更快地发生 Heyrovsky 反应和 Tafel 反应。因此, NiMo/TNAs 催化剂优异的催化活性主要归功于电荷转移速率加快和独特的几何结构使活性位点显著提高。

同时, 催化剂的稳定性是衡量催化剂在工业条件下性能优劣的一个重要指标, 也是制备高性能催化剂

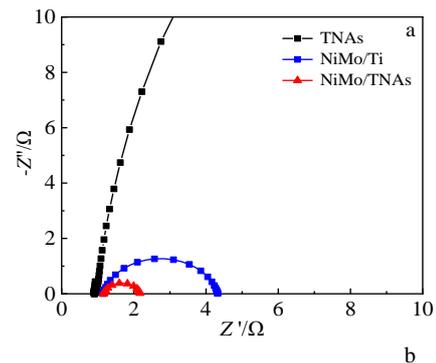


图 6 不同催化电极的 Nyquist 图和 Nyquist 图拟合的等效电路 Fig.6 Nyquist plots of different catalytic electrodes (a) and equivalent circuit diagram for Nyquist graph fitting (b)

的重点和难点。采用恒电位电解法对 NiMo/TNAs 的析氢稳定性进行测试,如图 7 所示,在驱动 35 mA cm^{-2} 的电流密度的恒电位电解 15 h 的条件下检测电极的析氢电流密度的变化情况,可以看到 NiMo/TNAs 的催化效率保持稳定,经过 12 h 后活性稍有提高,结果表明电催化剂在低阻抗和高电化学表面积的作用下,具有良好的析氢催化活性和稳定性。

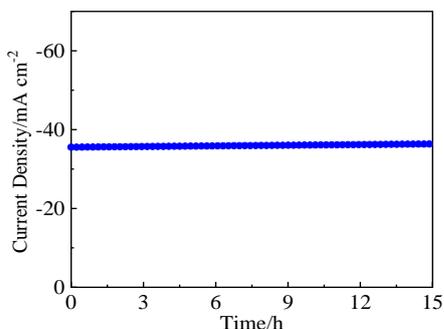


图 7 电流密度为 35 mA cm^{-2} 时 NiMo/TNAs 的恒电位电解曲线
Fig.7 Potentiostatic electrolysis curve of NiMo/TNAs at a current density of 35 mA cm^{-2}

3 结 论

1) 催化电极的催化活性随电流密度和 Mo 离子浓度增加均呈先提高后降低的趋势,并确定形貌特征和电化学性能最佳的沉积参数为沉积电流密度 15 mA cm^{-2} , Mo 离子浓度 4 g L^{-1} , 沉积时间 1 min。

2) 制备的 NiMo/TNAs 复合电极具有独特的 3D 有序结构有效增加催化剂的活性表面积,有利于物质传输和电荷转移,仅在 110 mV 的过电势下获得 10 mA cm^{-2} 的电流密度,且具有 96.6 mV dec^{-1} 的低 Tafel 斜率和优异的催化稳定性,与原始的 NiMo/Ti 和 TNAs 催化剂相比显著提高,电催化性与文献中其他 TiO_2 催化剂相比仍处于前列。因此,将 NiMo 合金沉积到有序 TNAs 阵列制备了在酸性条件下高催化活性和高稳定性的催化电极材料。

参考文献 References

[1] Mahmood N, Yao Y D, Zhang J W *et al. Advanced Science*[J], 2018, 5(2): 1 700 464
[2] Sevilla M, Mokaya R. *Energy & Environmental Science*[J], 2014, 7(4): 1250
[3] Liu Xiong, Meng Jiashen, Kun Ni *et al. Cell Reports Physical Science*[J], 2020, 1(11): 100 241
[4] Li X M, Hao X G, Abudula A *et al. Journal of Materials*

Chemistry A[J], 2016, 4(31): 11 973
[5] Zhao Dongjiang, Ma Songyan, Yin Geping. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(12): 3577
[6] Zhu Shangqian, Qin Xueping, Xiao Fei *et al. Nature Catalysis*[J], 2021, 4(8): 711
[7] Wu Yanni(吴燕妮), Chen Zhisheng(陈志胜), Mo Zaiyong(莫再勇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 841
[8] Fabbri E, Nachttegaal M, Binniger T *et al. Nature Materials*[J], 2017, 16(9): 925
[9] Xiao Changlong, Li Yibing, Lu Xunyu *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(20): 3515
[10] Ge Jingmin, Zhang Dongbin, Qin Yang *et al. Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2021, 298: 120 557
[11] Yan Ya, Xia Baoyu, Zhao Bin *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(45): 17 587
[12] Feng Xueting, Jiao Qingze, Cui Huiru *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(35): 29 521
[13] Kuznetsov V V, Gamburg Y D, Zhulikov V V *et al. Electrochimica Acta*[J], 2020, 354: 136 610
[14] Huang Dekang, Li Shu, Luo Yanzhu *et al. Nanoscale*[J], 2019, 11(41): 19 429
[15] Raj I A, Vasu K I. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1990, 20(1): 32
[16] Bonin L, Vitry V, Delaunois F. *Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 401: 126 276
[17] Mckone J R, Sadtler B F, Werlang C A *et al. ACS Catalysis*[J], 2013, 3(2): 166
[18] McArthur M A, Jorge L, Coulombe S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 266: 365
[19] Fang Ming, Gao Wei, Dong Guofa *et al. Nano Energy*[J], 2016, 27: 247
[20] Chen W F, Sasaki K, Ma C *et al. Angew Chem Int Ed Engl*[J], 2012, 51(25): 6131
[21] Piskunov S, Lisovski O, Zhukovskii Y F *et al. ACS Omega*[J], 2019, 4(1): 1434
[22] Xie Junfeng, Zhang Jiajia, Li Shuang *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 136(47): 17 881
[23] Liu Shanhu, Xu Yinxi, Chanda Debabrata *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(3): 1697
[24] Deng Shengjue, Zhong Yu, Zeng Yinxiang *et al. Advanced Science*[J], 2018, 5(3): 1 700 772
[25] Li Chunyan, Wang Jiankang, Wang Yajing *et al. Chemistry Select*[J], 2020, 5(22): 6774

Preparation of Highly Efficient HER Catalyst by TNAs Deposition of NiMo Alloy Nanoarray

Wei Mian¹, Li Jinting¹, Zhou Yun¹, Xi Shengqi¹, Gao Yuan¹, Wu Hongjing¹, Gan Yu², Peng Wenshan³

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. Xi'an XD Surge Arrester Co., Ltd, Xi'an 710299, China)

(3. Key Laboratory of Marine Corrosion and Protection, 725th Research Institute of China Shipbuilding Industry Corporation, Qingdao 266237, China)

Abstract: The preparation of efficient and stable non-precious metal catalysts is crucial for the development of electrolysis of water to produce high-purity hydrogen. In this experiment, the NiMo/TNAs composite catalyst was prepared by a simple anodization method and electrodeposition method. The NiMo alloy particles were stably coated on the unique curved and ordered interface of TNAs by the electrodeposition method. When the deposition current and the electrolyte Mo ion concentration changed, the deposition state and catalytic ability of NiMo also changed at the same time. The results show that the samples prepared under the conditions of deposition current density of 15 mA cm⁻² and Mo ion concentration of 4 g L⁻¹ for 1 min have higher hydrogen evolution reaction (HER) catalytic performance. NiMo/TNAs electrocatalysts with excellent catalytic activity are obtained through larger active surface area, more convenient ion transport channels, and enhanced structural stability. The onset overpotential of the NiMo/TNAs catalyst is only 50 mV, and current densities of 10 and 100 mA cm⁻² are obtained at low overpotentials of 110 and 227 mV, respectively. Therefore, it is concluded that NiMo/TNAs catalysts prepared by depositing NiMo alloy particles on TNAs nanoarrays have excellent catalytic performance and stability under acidic conditions.

Key words: non-precious metal catalysts; electrodeposition; water electrolysis; titanium dioxide

Corresponding author: Xi Shengqi, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: xishq@xjtu.edu.cn