

电沉积制备 NiMoCe 碱性电解水 大电流析氢催化电极的研究

陈俊升*, 廖若星, 吴陈龙, 辛小超

(紫金矿业新能源新材料科技(长沙)有限公司, 湖南 长沙 410000)

摘要:针对碱性电解槽大电流密度制氢技术需求,采用电沉积法制备 Ni-Mo-Ce 三元合金电极,成功制备出具有微观叶状三维结构的 NiMoCe 催化电极。该电极在 600 mA/cm² 大电流密度下展现出超低过电位(220 mV)和 Tafel 斜率(52 mV/dec),且在 200 h 稳定性测试中性能衰减小于 10 mV,表现出卓越的电催化性能和长期稳定性,为碱性电解水制氢技术向大电流密度方向发展提供关键材料支持。

关键词:大电流析氢;电沉积;电催化;非贵金属催化剂;碱性电解水

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)06-0233-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.036

Study of electrodeposited Ni-Mo-Ce catalytic electrodes for high-current-density hydrogen evolution in alkaline water electrolysis

CHEN Jun-sheng*, LIAO Ruo-xing, WU Chen-long, XIN Xiao-chao

(Zijin Mining New Energy and New Materials Technology (Changsha) Co., Ltd., Changsha 410000, China)

Abstract: To meet the technical demands for high-current-density hydrogen production in alkaline electrolyzers, Ni-Mo-Ce ternary alloy electrodes were fabricated via electrodeposition, successfully constructing NiMoCe catalytic electrodes with a unique microscale foliated three-dimensional structure. The optimized electrode exhibits exceptional electrocatalytic performance, delivering an ultralow overpotential of 220 mV and a Tafel slope of 52 mV·dec⁻¹ at a high current density of 600 mA·cm⁻². Remarkably, the electrode demonstrates outstanding long-term stability, with a negligible performance decay of less than 10 mV during rigorous 200-hour durability testing. This work provides crucial material support for advancing alkaline water electrolysis technology toward practical high-current-density operation.

Key words: high-current-density hydrogen evolution; electrodeposition; electrocatalysis; non-noble metal catalysts; alkaline water electrolysis

在全球能源转型背景下,开发高效清洁能源技术成为解决化石燃料枯竭与环境污染问题的关键。氢气,作为一种高能量密度、零排放的清洁能源,其规模化制备技术备受关注^[1-2]。碱性电解水制氢因其技术成熟度高、系统稳定性好等优势,目前正向大电流密度(>5 000 A/m²)、大标方(>1 000 Nm³/h)的工业化方向发展,这对阴极析氢反应(HER)催化剂提出了更严苛的要求^[3-6]。传统雷尼镍(Raney Ni)催化剂虽具有成本优势,但其本征活性不足及高电流密度下的结构粉化问题,已难以满足新一代电解槽的性能需求^[7-8]。贵金属如铂及其合金虽然表现出优异的析氢活性,但其高昂的成本和稀缺性限制了大规模工业应用^[9-10]。因此,开发兼具高活性、长寿命和低成本的非贵金属析氢催化剂,已成为推动绿氢产业发展的关键技术瓶颈。

在众多非贵金属催化剂中,Ni-Mo合金因其良好的析氢性能和相对稳定的电化学特性而备受瞩目^[1-12]。Ni-Mo合金在碱性溶液中展现出较高的析氢活性,这主要得益于Ni和Mo元素之间的协同效应。Ni-H的结合性较弱,而Mo具有较强的Mo-H结合能力,这种结合能力的差异使得Ni-Mo合金在碱性条件下能够更有效地促进析氢反应的进行^[13]。然而,Ni-Mo催化剂存在稳定性差、镀层开裂,长时间使用后镀层脱落等情况^[14]。为进一步提高Ni-Mo合金的催化性能和提高稳定性,研究者们不断探索新的合金化策略^[15-16]。一方面,通过引入其他元素进一步优化Ni-Mo合金的电子结构和表面形貌,从而提高其析氢活性和电化学稳定性。例如,尹志芳等^[17]发现掺杂Nd元素到Ni-Mo电催化剂后,更细的球形纳米颗粒会团聚在电极表面,从而提高更

收稿日期:2025-08-05;修回日期:2026-04-07

作者简介:陈俊升(1991-),男,博士,研究方向为电催化剂,锂、钠离子电池,通讯联系人,juns_chen521@163.com。

多的活性位点,以此进一步提高催化活性。袁美玲等^[18]通过 Cu 元素的引入,使 3 种金属间产生协同催化作用,为中间体提供较好的吸附能,从而提高电极催化性能,此外,Cu 元素的引入细化形成的晶粒,进一步优化催化剂的表面形貌。另一方面,研究者们还尝试通过改变电沉积条件、镀液成分以及采用先进的电沉积技术如脉冲电沉积、离子液体电沉积等来减轻或消除 Ni-Mo 镀层的裂纹问题^[19-20]。这些努力在一定程度上提高了 Ni-Mo 合金的析氢性能和稳定性,但仍存在成本高、工艺复杂等局限性。

鉴于此,本研究通过创新性地构建 Ni-Mo-Ce 三元合金体系,实现了催化剂性能的显著提升。不同于传统的元素简单掺杂,该研究采用元素与界面形貌协同优化的策略,通过精确调控镀液成分和电沉积工艺参数,成功制备出具有特殊微观结构的电极材料。Ce 元素的引入不仅优化了合金的电子结构,更通过独特的电沉积工艺诱导形成了叶状特殊三维形貌,大幅提升了电极的比表面积和活性位点密度。这种材料设计思路为开发高效、稳定的非贵金属析氢催化剂提供了新的研究方向。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

六水合硫酸镍、二水合钼酸钠、七水合氯化铈、十水合硫酸钠、糖精,盐酸、酒精,阿拉丁试剂(上海)有限公司;镍网、镍钼网,昆山广嘉源新材料有限公司。电子天平(LA-104),梅特勒托利多国际有限公司;超声波清洗机(CJ-060S),深圳市华策科技有限公司;电化学工作站(美国普林斯顿 PARSTAT MC),阿美特克商贸有限公司;场发射扫描电子显微镜(Gemini SEM 360),德国卡尔蔡司公司;等离子体发射光谱仪(Avio-200),珀金埃尔默企业管理(上海)有限公司。

1.2 实验方法

本实验采用 1 cm×1 cm(40 目)镍网作为基底材料,通过电沉积法制备 Ni-Mo-Ce 三元合金催化剂。首先对镍网进行预处理,依次使用乙醇、3 mol/L 盐酸溶液和去离子水进行超声清洗(各 15 min),以彻底去除表面氧化物和有机污染物。采用单因素变量法系统考察各工艺参数对电极催化性能的影响,得到最佳制备条件。电解液配方为:硫酸镍六水合物(100 g/L)、钼酸钠二水合物(50 g/L)、氯化铈七水(10 g/L)、硫酸钠十水(20 g/L)和糖精(2 g/L),

调节 pH 值至 4.5±0.1。电沉积过程中,以预处理后的镍网为工作电极(1 cm×1 cm),石墨板为对电极(2 cm×3 cm),在室温条件下采用恒流模式进行沉积。进行沉积电流变量实验,保持沉积电量一致:(1)低电流 100 mA 恒流沉积 60 min,命名为 NiMoCe-L。(2)300 mA 恒流沉积 20 min。(3)500 mA 恒流沉积 12 min。(4)高电流 700 mA 恒流沉积 8.57 min,命名为 NiMoCe-H。沉积过程中保持 50 r/min 磁力搅拌以确保溶液均匀性。沉积完成后,样品依次用去离子水和无水乙醇超声清洗(各 3 次,每次 5 min),最后在 60℃ 真空干燥箱中干燥 2 h,置于干燥器中保存备用。对比样品镍网和镍钼网做相同处理。

1.3 电化学测试方法

电化学测试系统配置为:采用美国普林斯顿 PARSTAT MC 型电化学工作站,构建三电极测试体系。制备的合金电极为工作电极,石墨棒为对电极,Hg/HgO 为参比电极,电解液为 1.0 mol/L KOH 溶液。析氢催化性能测试采用线性扫描伏安法(LSV),扫描速率 5 mV/s,测试前进行循环伏安(CV)活化处理;交流阻抗测试(EIS)频率范围为 0.1 Hz~100 kHz,振幅 5 mV。电化学活性表面积(ECSA)基于双电层电容法测定,使用式(1)计算得出。

$$ECSA = C_{dl}/C_s \quad (1)$$

其中,双电层电容(C_{dl})通过在非法拉第电位区间进行不同扫速 CV 测试得到,扫描速率 5~100 mV/s。 C_s 为比表面积为 1 cm² 的光滑平面的比电容,一般取 0.02~0.04 mF/cm²。所有测试电位数据按照式(2)转换为相对于可逆氢电极的电位值 E_{RHE} (25℃ 标准条件)。

$$E_{RHE} = E_{Hg/HgO} + 0.098 + 0.059pH \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 形貌与元素表征

图 1 展示了在 100 mA/cm² 电流密度下制备的 NiMoCe-L 电极样品多尺度微观形貌特征。扫描电子显微镜(SEM)表征结果显示在大标尺下,催化剂镀层在镍网基底表面呈现均匀致密的覆盖状态,无明显的裂纹、孔洞等结构缺陷,镀层与基底界面结合紧密。微观尺度下,镀层由直径约为 2~4 μm 的纳米颗粒紧密堆积构成,颗粒尺寸分布均匀,表面光滑,镀层整体呈现细微凸起的准平面结构。

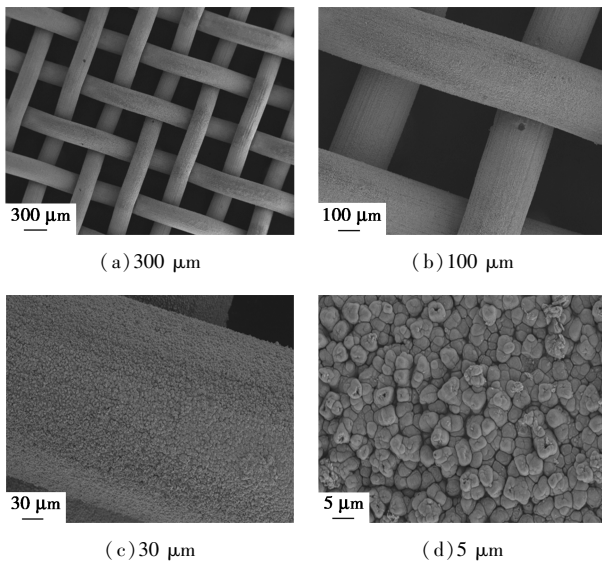


图1 NiMoCe-L 电极不同尺寸的 SEM 图

NiMoCe-H 电极的多尺度微观结构如图 2 所示。对比发现,相较于 NiMoCe-L 样品, NiMoCe-H 呈现出更为显著的三维立体结构。低倍 SEM 图像显示镀层均匀覆盖于镍网基底,在各观察尺度中无断裂与脱落。由于金属离子的扩散-还原动力学控制机制转变,沉积电流的提升诱导了催化剂纳米结构垂直方向的生长,在垂直方向上形成高度约为 10~20 μm 的叶状结构。该三维结构展现出独特的催化优势,其垂直取向的结构设计不仅显著增加了材料的有效比表面积,使更多活性位点得以充分暴露,同时能够促进反应生成的气泡快速脱附与逸出。这种高效的传质特性可显著缓解大电流工况下气泡遮蔽活性位点的问题,从而整体提升催化体系的反应效率与稳定性。

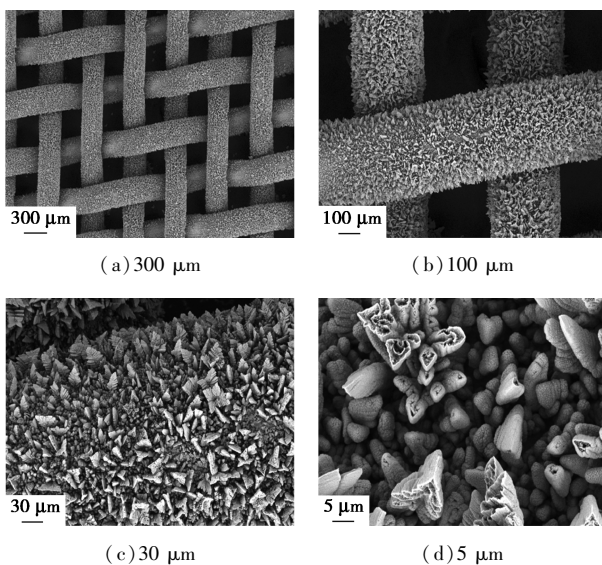


图2 NiMoCe-H 电极不同尺寸的 SEM 图

图 3 和图 4 分别展示了不同沉积电流密度制备的 NiMoCe-L 与 NiMoCe-H 电极的元素分布特征。能量色散 X 射线能谱仪(EDS)面扫分析表明,各元素在镍网基底上呈现均匀分布,无明显偏聚现象。通过元素含量分析表明样品中的主要元素为 Ni,其次为 Mo 与 Ce。图中可以看到 3 种元素信号分布连续,镀层与基底之间存在一定的界面结合,这有助于降低电子传输阻力。

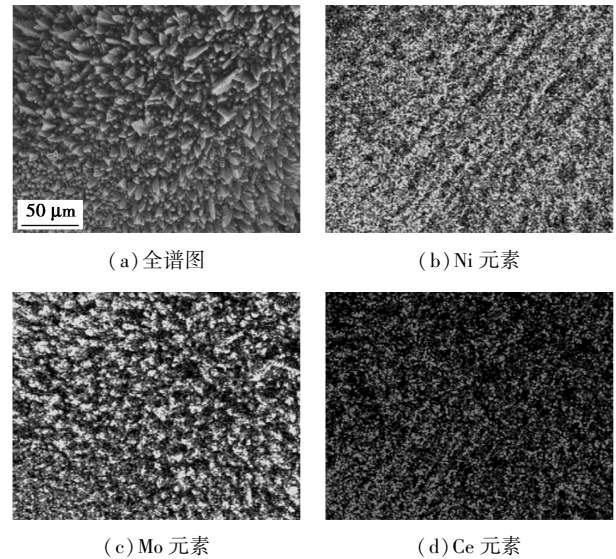


图3 NiMoCe-L 电极的 EDS 图

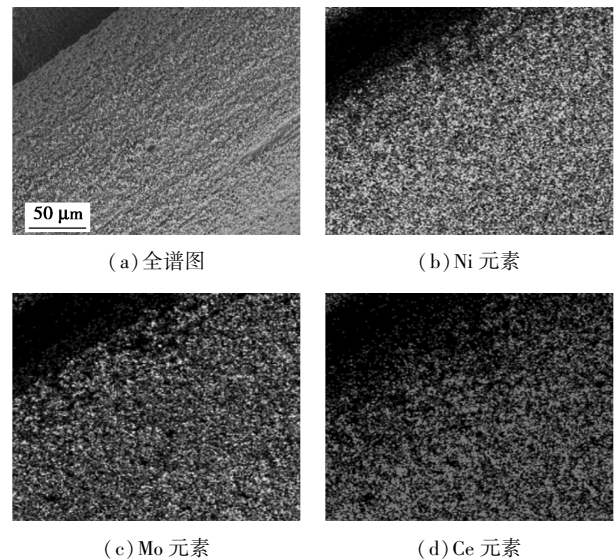


图4 NiMoCe-H 电极的 EDS 图

通过对比 NiMoCe-H 样品的 EDS 表面分析 (Ni: 76.21%, Mo: 18.31%, Ce: 5.48%, 以上均为质量分数) 与 ICP 体相测试结果 (Ni: 79.11%, Mo: 15.32%, Ce: 5.57%) 发现,二者偏差小于 3%,表明元素在镀层整体分布均匀。通过对比 NiMoCe-L 和 NiMoCe-H 的电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-

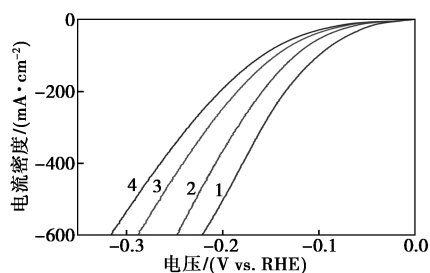
OES) 含量可以发现,沉积电流的提升可以在不显著影响金属元素组成的情况下,调控镀层形貌,继而在保证多元合金本征催化性能的同时,暴露更多活性位点,从而提升电极性能(表 1)。

表 1 NiMoCe-L 和 NiMoCe-H 的元素含量表

样品	元素	EDS/%	电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)/%
NiMoCe-L	Ni	75.78	74.63
	Mo	16.23	17.81
	Ce	7.99	7.56
NiMoCe-H	Ni	76.21	79.11
	Mo	18.31	15.32
	Ce	5.48	5.57

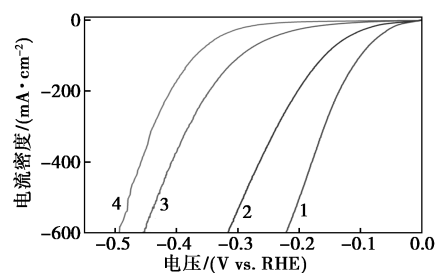
2.2 电化学性能测试分析

实验采用三电极体系,使用 Hg/HgO 作为参比电极,石墨棒作为对电极,在 1 mol/L KOH 电解液中进行线性扫描伏安(LSV)测试。如图 5 所示,析氢过电位随沉积电流的增大而逐步降低,代表电极催化性能的逐步提高。图 6 展示了镍网、NiMo 二元电极、低沉积电流电极 NiMoCe-L 和高沉积电流电极 NiMoCe-H 的 LSV 测试结果。实验数据显示,镍网电极在 600 mA/cm² 大电流密度下的析氢过电位为 490 mV, NiMo 二元催化电极的过电位降低至 455 mV。当采用 Ce 元素掺杂时,电极性能获得显著提升,过电位大幅降低至 325 mV。采用高电流密度沉积制备的 NiMoCe-H 电极展现出最优异的电催化性能,在 600 mA/cm² 大电流密度下过电位仅有 220 mV,比低电流密度沉积样品 NiMoCe-L 降低超过 100 mV,在大电流工作条件下显示出优异的析氢催化性能。这一结果与 SEM 观察到的特殊三维结构密切相关,更高的活性面积与更有利于气泡脱附的镀层结构使得性能得到进一步提升。



1—NiMoCe-700 mA; 2—NiMoCe-500 mA;
3—NiMoCe-300 mA; 4—NiMoCe-100 mA

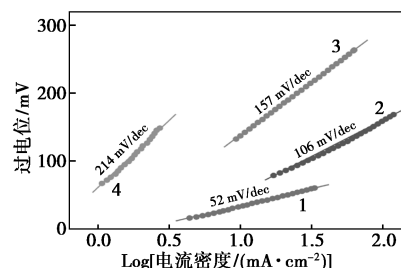
图 5 不同沉积电流的 LSV 曲线



1—NiMoCe-H; 2—NiMoCe-L; 3—NiMo; 4—Ni

图 6 NiMoCe-H、NiMoCe-L、NiMo 和镍网的 LSV 曲线

如图 7 所示,镍网、NiMo、NiMoCe-L 和 NiMoCe-H 电极的 Tafel 斜率分别为 214、157、106、52 mV/dec。这一梯度递减趋势清晰地表明多元元素的引入显著改善了电极的反应动力学。特别值得注意的是,通过高电流密度沉积制备的 NiMoCe-H 电极展现出 52 mV/dec 的超低 Tafel 斜率,说明其电解水析氢过程遵循 Volmer-Heyrovsky 反应机理^[21]。这一优异的性能源于其独特的三维结构所提供的丰富活性位点以及优化的电子结构,使得电极表面的氢吸附自由能趋近于热力学最优值。



1—NiMoCe-H; 2—NiMoCe-L; 3—NiMo; 4—Ni

图 7 NiMoCe-H、NiMoCe-L、NiMo 和镍网的 Tafel 曲线

电化学阻抗谱(EIS)测试(图 8)显示 Ce 元素的引入显著改善了电极的电荷传输性能^[22]。具体表现为:未掺杂 Ce 的电极电荷转移电阻(R_{ct})为 4.2 Ω ,而 Ce 掺杂后 R_{ct} 降至 1.5 Ω ,降幅达 44%。当采用高电流密度沉积制备电极时, R_{ct} 进一步降低至 0.8 Ω 。这一系列数据证实 Ce 的掺杂有效降低了电极/电解液界面的电荷传输势垒,高电流密度沉积形成的三维立体结构提供了更高效的电荷传输通道。结合 SEM 表征结果,这种性能提升可归因于三维结构显著增大了电极/电解液接触面积以及优化的表面结构促进了电解质的扩散传输。这些结果与 LSV 和 Tafel 测试所反映的电催化性能提升趋势高度一致,从电荷传输动力学的角度阐释了电极性能

优化的内在机制。

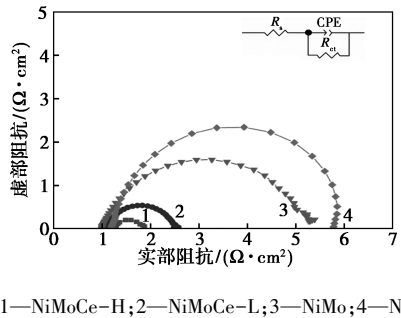


图 8 NiMoCe-H、NiMoCe-L、NiMo 和镍网的 EIS 图谱

通过循环伏安法测定的双层电容分析(图 9)表明,高电流密度沉积的 NiMoCe-H 电极展现出

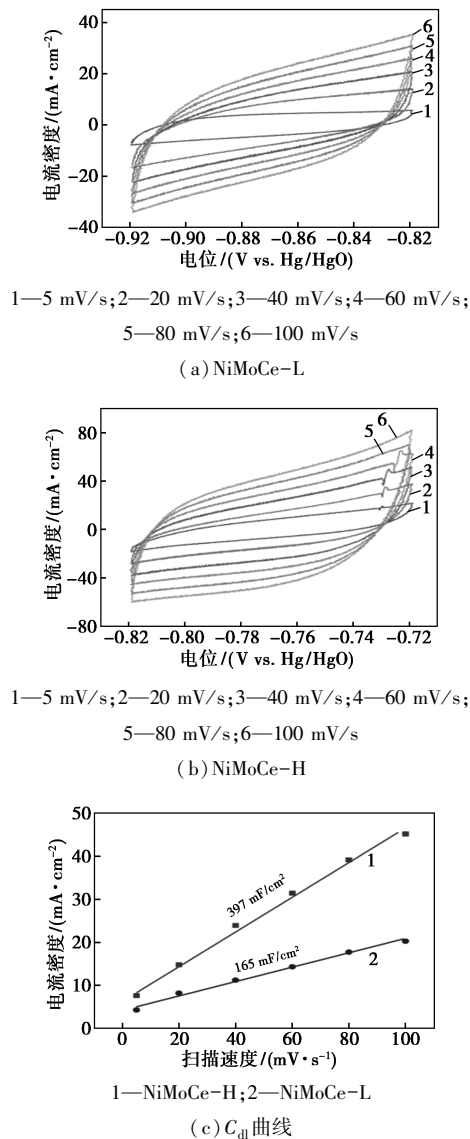


图 9 NiMoCe-H 和 NiMoCe-L 在不同扫速下的 CV 图和 C_{dl} 曲线

397 mF/cm^2 的 C_{dl} 值,是低电流密度沉积样品 165 mF/cm^2 的 2.4 倍,由于电极双层电容和电化学活性面积(ECSA)成正比,这一差异直接反映了电化学活性面积的显著提升^[23],与 SEM 表征观察到的三维结构完全吻合。该结果与先前 Tafel 和 EIS 测试结论相互印证,从活性面积角度阐释了电极性能增强的结构基础。

在实际电催化应用中,材料的长期稳定性是评价其工业应用价值的关键指标。本研究对高电流密度沉积制备的 NiMoCe-H 电极进行了长期稳定性测试(图 10)。在室温条件下,采用 30% KOH 电解液,在大工作电流密度 300 mA/cm^2 下进行持续 200 h 的计时电位法测试。结果表明,经过 200 h 连续工作后,电极的过电位增加小于 10 mV,展现出卓越的长期稳定性和实际应用潜力。此外,本研究在 600 mA/cm^2 的高电流密度条件下对比了不同催化材料的性能表现。结果表明,所报道的析氢过电位仅为 220 mV,性能参数明显优于其他文献报道的催化材料^[5,24-28]。

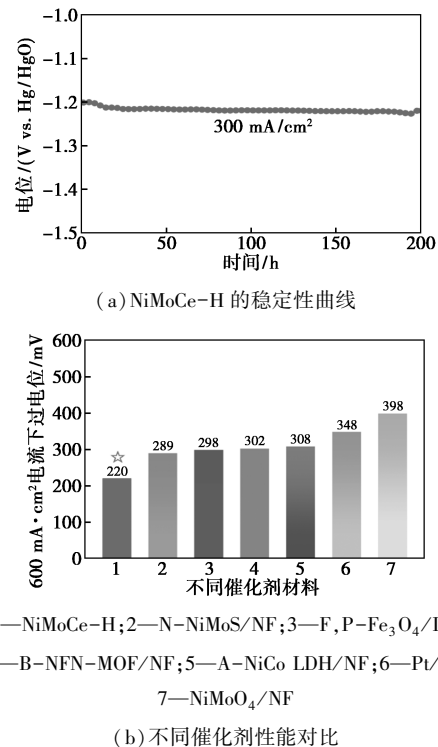


图 10 NiMoCe-H 的稳定性曲线和不同催化剂性能对比

3 结论

研究表明,Ce 元素的引入不仅优化了 Ni-Mo 合金的电子结构,还通过独特的电沉积工艺诱导

形成了三维特殊形貌。该特殊形貌均匀致密地沉积于镍网基底表面,显著增加了电极的比表面积和活性位点密度,有利于电解液传质和气泡脱附,从而提升电极的催化性能。高电流密度沉积制备的 NiMoCe-H 电极,在 600 mA/cm^2 电流密度下的过电位仅为 220 mV , Tafel 斜率低至 52 mV/dec ,展现出卓越的电催化性能。在 300 mA/cm^2 工作电流密度下持续工作 200 h 后,过电位增加小于 10 mV ,表现出卓越的长期稳定性和实际应用潜力。

综上所述,本研究通过构建 Ni-Mo-Ce 三元合金体系并优化电沉积工艺参数,成功制备出具有高效析氢催化性能和长期稳定性的非贵金属催化电极。特别是在大电流下卓越的催化表现为推进碱性电解槽向更高电流密度方向发展提供了关键材料支持,具有重要工业应用价值。

参考文献

- [1] 陈心悦,陈彬剑,毛煜东,等.碱性电解水析氢催化剂的研究进展及展望[J].化工进展,2025,50(6):1-20.
- [2] 唐悦平,林岳宾,李衫衫,等.碱性水电解制氢镍基电极催化剂的研究进展[J].稀有金属,2025,49(6):918-933.
- [3] 韩楠,龙礼文,刘磊,等.千方级碱性电解水制氢系统中氧中氢影响因素研究[J].当代石油石化,2025,33(4):37-42.
- [4] 于泽龙,唐春,饶家豪,等.碱性电解水大电流密度电催化剂的制备及经济性研究[J].无机材料学报,2025,40(12):1405-1419.
- [5] 何小波,赵艳玲,银凤翔,等.大电流密度电解水制氢自支撑催化电极的研究进展[J].常州大学学报(自然科学版),2025,37(2):17-28.
- [6] 范少星,安立宝,张志明.过渡金属化合物催化剂在电解水析氢中的应用进展[J].应用化工,2023,52(12):3371-3375.
- [7] 赵雄,陈明轩,张宝平,等.碱性水电解槽电极与隔膜性能及能耗分析[J].高电压技术,2025,51(5):2137-2148.
- [8] 尹诗斌,蒋文杰,文欢.碱性电解槽制氢技术的研究现状及发展趋势[J].西华大学学报(自然科学版),2025,44(1):168-180.
- [9] 刘雪,杨云.碳负载贵金属基电催化剂在析氢反应中的研究进展[J].化工技术与开发,2025,54(6):46-51,92.
- [10] 纳国豪,郑红顺,陈明鹏,等.Pt 原位还原诱导 NiFe-MOF 拓扑转变用于工业级电解海水制氢(英文)[J].Chinese Journal of Catalysis,2025,72(5):211-221.
- [11] 蒲佳璇,曹军,魏秋平,等.Ni₁₀Mo/CF 复合材料的制备及析氢性能研究[J].粉末冶金材料科学与工程,2020,25(3):260-266.
- [12] 崔伟,葛性波.纳米多孔 NiMo 一体化泡沫电极的构筑及电解水析氢性能研究[J].云南化工,2023,50(6):108-110.
- [13] 王奥琦,陈军,张鹏飞,等.NiMo(O) 物相结构与电解水析氢反应活性的关联(英文)[J].物理化学学报,2023,39(4):77-86.
- [14] 周卫珊,闵洛夫,陈亚楠,等.析氢电极镍钨镀层的开裂原因和新解决方法[J].化学工业与工程,2024,41(5):35-42.
- [15] 井蕊璇,代丽娜,谷立民,等.碱性电解水析氢电极 NiZnMo-C/C 复合材料的制备及性能研究[J].炭素,2025(1):30-35.
- [16] 李喜德,刘羽祥,张焯,等.Ni-Cr-Mo-Cu 多孔磷化物电极的制备及电催化析氢性能[J].稀有金属材料与工程,2022,51(11):4117-4122.
- [17] 尹志芳,刘卫,杨洪,等.一步电沉积法制备 Ni-Mo-Nd/NF 复合电极及其析氢性能研究[J].表面技术,2024,53(6):214-221.
- [18] 袁美玲,陈必清,景欣欣,等.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[J].精细化工,2024,42(9):1-13.
- [19] 杨亚慧,李庆林.脉冲电沉积制备非晶态 Ni-Mo 合金及析氢性能[J].兰州理工大学学报,2022,48(2):16-20.
- [20] 吴青华,杨意,石文龙,等.离子液体中电沉积钴铬合金析氢性能研究[J].材料科学与工艺,2023,31(4):78-86.
- [21] 周燊斌,张翼婵,刘剑文,等.电沉积合成 Ni-Fe(Co)/CF 电催化剂及其催化性能[J].电镀与涂饰,2022,41(24):1786-1794.
- [22] 顾先涛,陈晓春,高宇祥,等.钼掺杂纳米多孔高熵氧化物用于提升电解水析氢性能[J].功能材料,2025,56(5):5143-5151.
- [23] 张霄轩,高宇,刘颖慧,等.电沉积制备 Co/W 催化剂及其电催化析氢性能的研究[J].现代化工,2025,45(6):184-187.
- [24] Chen Y Y, Zhang Y, Zhang X, *et al.* Self-templated fabrication of MoNi₄/MoO_{3-x} nanorod arrays with dual active components for highly efficient hydrogen evolution[J].Advanced Materials,2017,29(39):1703311.
- [25] Senthil D, Chuah X F, Lu S Y. In situ grown bimetallic MOF-based composite as highly efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting with ultrastability at high current densities[J].Advanced Energy Materials,2018,8(23):1801065.
- [26] Xue S, Liu Z, Ma C, *et al.* A highly active and durable electrocatalyst for large current density hydrogen evolution reaction[J].Science Bulletin,2020,65(2):123-130.
- [27] Yang H, Chen Z, Guo P, *et al.* B-doping-induced amorphization of LDH for large-current-density hydrogen evolution reaction[J].Applied Catalysis B: Environmental,2020,261:118240.
- [28] Guo X, Li M, He L, *et al.* Industrially promising NiCoP nanorod arrays tailored with trace W and Mo atoms for boosting large-current-density overall water splitting[J].Nanoscale,2021,13(33):14179-14185. ■