

非晶态 Ni 基合金电极电子结构的 XPS 研究*

莫少波**, 杨业智

(武汉大学测试中心 武汉 430072)

王龙彪, 吴俊, 黄清安

(武汉大学化学系 武汉 430072)

摘要: 用 XPS 测定了含 P、Ce、La 的 Ni 基合金的费米能级及各元素的芯级电子结合能, 讨论了合金的电子结构以及它与析氢反应的电催化活性即析氢超电势之间的联系。结果表明: 合金中各元素的原子间存在着电荷传输, 它对析氢反应活性起重要作用。

关键词: Ni 基合金; XPS; 结合能; 费米能级; 析氢反应; 析氢超电势

中图分类号: O646.54

文献标识码: A

1 前言

在电解与制氢等化学过程中, 对 $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ 反应而言, 析氢的超电势 η_{H_2} , 电流密度 J 和塔菲尔常数 b 等参数反映析氢反应的电催化活性, 阴极材料和结构的选择会直接影响析氢反应的电催化活性, 因此研究各种金属、合金的阴极过程是电化学研究中的重要课题之一。

Pasaka 用电化学沉积方法制备的非晶态 Ni-P 系列合金, 其电催化性能十分优越^[1, 2]。

合金电极的电子结构对析氢反应起重要作用^[3], 影响合金电子结构的因素很多, 如合金组成元素的原子序数、电负性、升华热、功函数等, 本文是以 XPS 方法通过测量轨道电子结合能、价带宽度、费米能级等参数来表征 Ni-P、Ni-Ce-P 和 Ni-La-P 合金的电子结构, 并试图探索电子结构参数与析氢反应的析氢超电势 η_{H_2} 的关系, 以进一步理解析氢反应电催化活性的机理。

2 实验方法与技术

样品采用电化学沉积方法在 Cu 基片上沉积得到, 全部样品在 D/max- γ A 旋转阳极 X 射线衍射仪上进行测试, 均未见衍射峰, 表明样品是非晶态的。

样品的各元素电子结合能及其价壳层电子能带的测试均在 XSAM-800 多功能电子能谱仪上完成。仪器的 X 射线功率 450 W, 能量分辨率 0.9 eV ($\text{Ag}3d_{3/2}$), 极限真空为 0.15 μPa , 采用 FRR 方式, Mg 靶 (1253.6 eV) 收集, 谱的处理由仪器随带 DS800 软件包完成, 仪器能量刻度校正采用 $\text{Cu}2p_{3/2}$ (932.67 eV), $\text{Ag}3d_{3/2}$ (368.30 eV) 和 $\text{Au}4f_{7/2}$ (84.00 eV) 进行线性校正, 用双面胶带

* 国家自然科学基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: xps@whu.edu.cn

收稿日期: 1999-11-10; 修回日期: 2000-05-08.

将样品固定在样品架上,采用沾污碳的 Cls (284.80 eV) 进行能量校准。

3 结果与讨论

纯 Ni、Ni-P、Ni-Ce-P、Ni-La-P 合金样品的特征峰电子结合能值测量结果如表 1 所示。根据表 1 所列数据,并比较纯元素的光电子峰结合能值^[4],对非晶态 Ni 基合金的电子结构得出以下几点看法: ①. Ni-P 合金电子结构相对纯 Ni 电子结构发生一定程度变化,从 Ni2p_{3/2} 的电子结合能看,较 Ni 高 0.15 eV,而对应的 P2p 电子结合能 Ni-P 较单质 P (130.20 eV) 低 0.2 eV,按照 XPS 化学位移原理,表明 Ni-P 合金中 Ni、P 元素的原子间发生了电荷转移,其转移方向是由电负性较低的 Ni 元素原子向电负性高的 P 元素的原子转移,结果 Ni 原子的外层电荷密度减少,结合能增高,P 原子由于原子周围增加电子电荷而使结合能降低。在 Ni-P 合金中 Ni2p_{3/2} 结合能增高 0.15 eV, P2p 下降 0.2 eV, Ni 的电负性 (1.9) 较 P 的电负性 (2.1) 低,所以 Ni-P 合金中这种电子电荷转移与 Ezaki 等提出的过渡金属基合金电子在基体金属与合金元素原子间电荷转移及转移方向^[5, 6] 原则是一致的。Asami 等在研究 Ni-Fe-P 非晶态合金的析氢反应活性时,也确认在 Ni-Fe-P 合金形成过程中存在着电荷转移,其传输方向是 Ni、Fe 过渡金属原子的电子向 P 原子转移^[7]。②. Ni-Ce-P 和 Ni-La-P 合金是 Ni-P 合金中加入了适量的稀土元素 Ce 或 La,它们的 Ni2p、P2p 谱如图 1、图 2。

表 1 Ni 及其合金芯层光电子峰结合能 (eV)

Table 1 Binding energy of Nickel and its alloys

	Ni2p _{3/2}	P2p	Ce3d _{5/2}	La3d _{5/2}	η_{H_2} / V
Ni	852.80				-1.20
Ni-P	852.95	130.0			-1.10
Ni-Ce-P	852.65	129.4	883.00, 885.75		-0.98
Ni-La-P	852.40	129.3		835.30, 838.80	-0.95

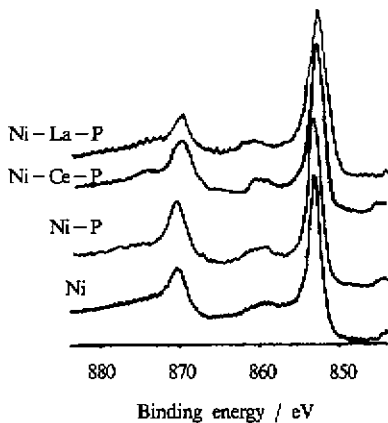


图 1 Ni 及其合金的 Ni2p 谱

Fig. 1 X-ray photoelectron spectra of Ni2p

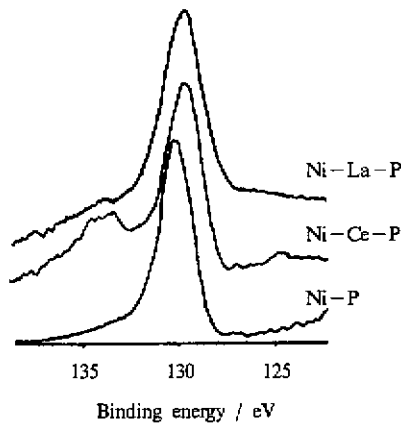


图 2 Ni 及其合金的 P2p 谱

Fig. 2 X-ray photoelectron spectra of P2p

由表 1 和图 1、2 可知,在 Ni-Ce-P、Ni-La-P 合金中各元素的原子间存在着电荷转移,

对 Ni 原子而言,其电荷不仅向 P 原子转移,且还接收来自稀土的 Ce(La) 原子的电子电荷,因而使 Ni2p_{3/2} 结合能较 Ni-P 合金中的 Ni2p_{3/2} 低,且 P2p 电子结合能亦降低,反映了在 Ni-P 合金中由于加入稀土元素 Ce(La) 后电荷转移的复杂性。从图 3 可以见到 Ce3d_{5/2} 有两个峰,一个峰位为 885.75 eV,另一个为 883.00 eV 的肩峰,它的结合能较纯金属 Ce 的 883.90 eV^[9] 低 0.9 eV。由于稀土元素不同于一般元素,结合能降低说明它的原子的电子电荷向其它相邻原子的转移;另外按照电荷转移与电负性相关,且由电子负性低的向电负性高转移原则,Ce 的电负性为 1.1~1.2,少于 P 和 Ni,所以电荷转移是由 Ce 向 Ni 和 P 转移的。这样在 Ni-Ce-P 合金中各元素原子间的电荷转移可认为是图 4 所示的模型。Ni-La-P 类同 Ni-Ce-P。

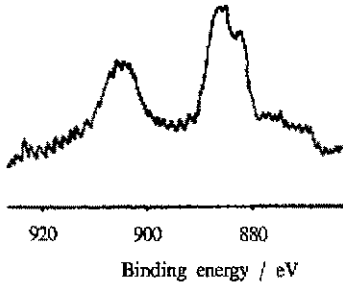


图 3 Ni-Ce-P 合金的 Ce3d_{5/2}
Fig. 3 XPS of Ce3d_{5/2}(Ni-Ce-P)

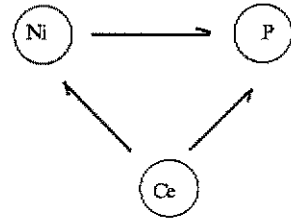


图 4 Ni-Ce-P 合金的电荷转移模型
Fig. 4 Model of charge transfer in Ni-Ce-P Alloy

(3).从表 1 中还发现 Ni2p_{3/2} 结合能与合金析氢反应的析氢超电势 η_{H_2} 有一定联系,析氢超电势值愈小,对应的 Ni2p_{3/2} 结合能值亦愈小。Ezaki 等在解说析氢反应电催化活性机理时^[3],认为多余电荷原子是合金中析氢反应的活化中心,因此在 Ni-Ce-P、Ni-La-P 合金中,Ni 原子负电荷较纯 Ni-P 合金中 Ni 原子多,也就是说相对地增加了活化能力,加速了析氢反应,使析氢反应的析氢超电势值降低。

(4).图 3 显示 Ce3d_{5/2} 包含有两种成分,其中峰位 885.75 eV 与文献^[9]中的 CeH₂ (885.80 eV) 接近,因此可认为 Ni-Ce-P 合金中存在有 CeH₂ 成分,且其价带谱与文献^[9]中 CeH₂ 谱十分类似,表明此合金具有储氢作用,这可能对增加析氢反应活性有利。Ni-La-P 合金同样具有储氢效应。

(5).图 5 是用 XPS 方法得到的价带谱,通过微分求得 Ni、Ni-P、Ni-Ce-P 和 Ni-La-P 合金的费米能级能量分别为 0.00、0.02、0.10 和 0.13 eV。费米能级代表电子化学势,费米能级的能量愈高,意味着功函数值愈小,电子就更容易从合金表面向质子转移,导致析氢超电势 η_{H_2} 值愈小,反之 E_f 愈低,则 η_{H_2} 值就愈大,这种变化与文献^[6]讨论的 Ti 合金析氢超电势 η_{H_2} 与计算的费米能级变化趋势是一致的。Ni-Ce-P 和 Ni-La-P 合金的析氢超电势值明显地小

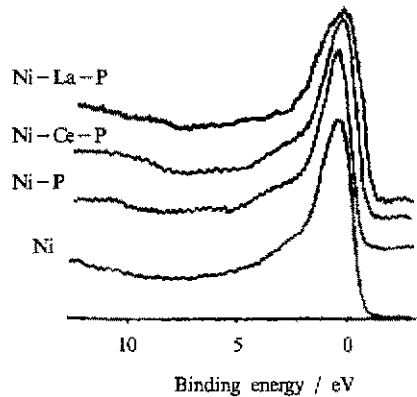


图 5 Ni 及其合金的价带谱
Fig. 1 X-ray photoelectron spectra of the valence band region

于纯 Ni 电极,可能是因为 Ce 和 La 的功函数均低于 Ni 的功函数,而 Ce 或 La 加入,使合金的总体价带谱向功函数小的方向偏移,从而使费米能级 E_f 升高,这个实验结果首次证明析氢超电势与费米能级存在一定对应关系,这可能为研究析氢反应的活化特性提供了一种重要实验手段。

4 结 论

1. 非晶态 Ni-P、Ni-Ce-P 和 Ni-LaP 合金中的各元素的原子间存着电荷转移,其转移方向取决元素的电负性,由电负性低的元素原子向电负性高的元素的原子转移,包括稀土元素。

2. 由于电荷转移,导致合金中合金原子或基体原子周围出现过剩电子,这些过剩电子是影响析氢反应的重要因素,剩余电子愈多其催化活性愈好,对于非晶态含稀土 Ni-P 合金,其 XPS 的 $Ni2p_{3/2}$ 结合能值和析氢超电势值大小变化趋势一致。

3. 由 XPS 测得的 Ce、La 的 3d 谱,说明 Ce、La 均具有储氢效应,以 CeH_2 或 LaH_2 形式储存于合金中。

4. 合金的费米能级 E_f 愈高,则其电极析氢超电势 η_{H_2} 值愈小,因此可通过测定合金的 E_f 来了解析氢反应的电催化活性。

参 考 文 献

- [1] Paseka I. *Electrochimica Acta*, 1995, 40: 1633
- [2] Paseka I, Velicka J. *Electrochimica Acta*, 1997, 42: 237
- [3] Brown D E, Mahmood M N, Man M C M, et al. . *Electrochimica Acta*, 1994, 29: 1551
- [4] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. . Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division USA, Copyright: 1992
- [5] Ezaki H, Morinaga M, Walanabe S, et al. . *Electrochimica Acta*, 1994, 39: 1769
- [6] Ezaki H, Morinaga M, Walanabe S, et al. . *Electrochimica Acta*, 1993, 38: 557
- [7] Agami K, Kemura H M, Hasimoto K, et al. . *J. Non-Cryst Solids*, 1984, 64: 49
- [8] Briggs D, Seah M P. Practical surface Analysis second edition, John Wiley Sons, USA, 1992, Vol.1: 595
- [9] Fuggle J C, Hillebrecht F U, Zell R, et al. . *Phys. Rev. B*, 1982, 27: 2145

Study on Electron Structure for Ni Base Amorphous Alloy Electrodes*

Mo Shaobo**, Yang Yezhi

(Center of Testing, Wuhan University, Wuhan 430072)

Wang Longbiao, Wu Jun, Huang Qingan

(Chemistry Department, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract A study of the electron structure of nickel base amorphous alloys have been made to explains the difference of the catalytic activity for the hydrogen evolution reaction (HER) between Ni-P amorphous alloys and Ni-Ce-P or Ni-La-P amorphous alloys. These alloy layers all were prepared on copper foil by an electrodeposition with the same condition, based on a series of experiments on the hydrogen evolution overpotential and X-ray photoelectron spectra (XPS), the hydrogen evolution overpotential η_{H_2} , the orbital binding energy and Fermi energy level energy of individual element in amorphous alloys Ni-P, Ni-Ce-P and Ni-La-P were all recorded.

From these measured results, some interesting conclusions have been shown as follows:

①. The change tendency of the hydrogen evolution overpotential is consistent with that of the binding energy of Ni2p_{3/2} and P2p in above mentioned three alloys. As the binding energies deflect to low, the values of the hydrogen evolution overpotential η_{H_2} will decreased. Charge transfer from low electronegativity element to high electronegativity element occurs among atoms, the excess electrons are located near those high electronegativity element atoms. In the case, these excess electrons promote proton discharge and provide preferable sites for hydrogen evolution reaction. As the result, the value of the hydrogen evolution overpotential will decrease, and exhibited similarly charge tendency with the binding energy. ②. The Fermi energy level is also shown to be correlated with the hydrogen evolution overpotential. It is similar to ① that the value hydrogen evolution overpotential decrease when the Fermi energy level energies increase. Since Fermi energy level is presentation of the electronic chemical potential, as the energy Fermi energy level is higher, the work function is less, then the electron on the alloy surface can more freely transfer to proton, result in the value of the hydrogen evolution overpotential decrease. ③. In addition, it can be seen that some hydrogen was stored as CeH₂ or LaH₂ model in Ni-Ce-P or Ni-La-P amorphous alloys from the photoelectron spectra of Ce3d or La3d. Consequently, we have a suggestion that a storing hydrogen effect possibly take place with Cerium or Lanthanum in Ni-Ce-P or Ni-La-P amorphous alloys.

Key words Nickel base alloys, XPS, Fermi energy level, Hydrogen evolution reaction, Overpotential of hydrogen evolution

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.