

Ni-Co/RuO₂ 复合电极的制备及其电催化析氢性能

周 琦^{*,1,2} 段德东² 冯基伟²

(¹ 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

(² 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050)

摘要: 采用快速凝固结合去合金化的方法制备纳米多孔 Ni-Co 合金, 利用 RuO₂ 对 Ni-Co 合金进行表面修饰, 通过 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 对多孔材料进行物相分析和形貌表征, 并通过线性扫描伏安法、多电位阶跃法、交流阻抗法和恒电流电解法测试多孔电极的电催化析氢性能。结果表明, Ni-Co/RuO₂ 复合电极材料在 50 mA·cm⁻² 电流密度下析氢过电位为 180 mV, 析氢过程由 Volmer-Heyrovsky 步骤控制, 交换电流密度为 4.42 mA·cm⁻², 经 10 h 恒电流电解后电位仅增加 20 mV, 表现出良好的析氢稳定性。

关键词: 去合金化; Ni-Co/RuO₂ 复合电极; 电催化析氢

中图分类号: O646; O614.81⁺2; O614.81⁺3; O614.82⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)12-2301-10

DOI: 10.11862/CJIC.2019.258

Preparation of Ni-Co/RuO₂ Composite Electrode and Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution

ZHOU Qi^{*,1,2} DUAN De-Dong² FENG Ji-Wei²

(¹State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(²College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Nanoporous Ni, Co and Ni-Co alloys were prepared by rapid solidification combined with de-alloying. The surface of Ni-Co alloy was modified by RuO₂. The phase analysis and morphology of porous materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The electrocatalytic hydrogen evolution performance of the porous electrode was tested by linear sweep voltammetry, multi-potential step, alternating current impedance and potentiostatic electrolysis. The results show that the Ni-Co/RuO₂ composite electrode material has a hydrogen evolution overpotential of 180 mV at a current density of 50 mA·cm⁻². The hydrogen evolution process was controlled by the Volmer-Heyrovsky step, and the exchange current density was 4.42 mA·cm⁻². Compared with nanoporous Ni, nanoporous Co and nanoporous Ni-Co alloy, Ni-Co/RuO₂ composite electrode had the lowest apparent activation energy during hydrogen evolution. After 10 h constant current electrolysis, the potential only increased by 20 mV, showing excellent hydrogen evolution stability.

Keywords: de-alloying; Ni-Co/RuO₂ composite electrode; electrocatalytic hydrogen evolution

收稿日期: 2019-06-21。收修改稿日期: 2019-10-07。

国家自然科学基金(No.51661018)资助项目。

*通信联系人。E-mail: zhouxq301@sina.com

0 引言

人类不断增长的能源需求和伴随的环境问题正在推动研究者们开发可持续和环境友好的新能源,以取代储量有限的化石燃料^[1]。氢能作为一种可再生的清洁能源,具有高能量密度和环境友好的特性,已被提议作为未来燃料的潜在候选者^[2]。电解水制氢是获取氢气的重要手段,但是由于高析氢过电位的存在,使得工业电解水制氢的能耗高,因此研究具有高电催化活性的阴极电极材料以有效降低析氢过电位具有重要意义^[3]。析氢过电位由电极材料的本征催化特性和其比表面积决定。Pt 族金属具有无可比拟的催化活性,被认为是性能最佳的电催化剂析氢反应(HER)电催化剂,然而其储量有限和价格高昂严重限制了其广泛应用^[4]。根据 Trasatti^[5]等提出的析氢火山图,Ni、Co、Mo 等过渡族金属具有仅次于贵金属材料的催化析氢性能,因此过渡族金属及其合金^[6]、硫化物^[7-8]、硒化物^[9-10]、磷化物^[11-12]成为近年来研究的热点。Darband^[13]等采用两步电沉积法在 Cu 基底上制备了独特结构的 3D-NiCo 纳米锥,Ni 和 Co 之间的协同作用和纳米锥表面上粗糙的活性边缘提供活性位点改善了其内在的电催化活性。Ye^[14]等将聚吡咯(PPy)和 NiCo 合金层依次电沉积到 ZnO 纳米棒表面上,除去 ZnO 模板后,制备得到 PPy@NiCo 混合纳米管阵列。该材料基于 PPy 和 NiCo 合金之间强烈的电子相互作用显著降低了 HER 的表现活化能,进而提高催化剂的转换效率,析氢性能得到进一步提升。与此同时,RuO₂ 由于对 H⁺和 OH⁻具有强烈的吸附作用而具有优异的催化性能,被应用于电催化水分解^[15-16]。当前复合电催化剂材料正引起研究者们极大的兴趣,并已成为研究的热点,如过渡金属与其硫化物、氧化物、磷化物以及它们相互之间的复合等,复合电催化剂由于其优异的催化性能和良好的稳定性,成为有效降低电解水(HER、OER(析氧反应))过电位的潜在候选者。基于此,本文通过去合金化法制备纳米多孔 Ni-Co 合金,并利用 RuO₂ 对其进行表面修饰,以期获得高比表面积、催化析氢性能优异的复合电极材料,同时为制备纳米多孔双金属与金属氧化物的复合电催化剂材料提供了参考。

1 实验部分

实验以纯 Ni 粉、Co 粉和 Al 粉 (纯度 $\geq 99.5\%$,

粒度 200 目),按原子比配制 Ni_{2.5}Co_{2.5}Al₉₅ 金属粉末,经球磨、压制、高频真空感应熔炼得到铸态合金,然后将其切块置于石英管中,在真空甩带机的氩气氛围下经电磁感应加热至熔融状态后,向石英管通入高纯氩气将熔融金属吹喷至 25 r·s⁻¹ 的铜辊上进行甩带,得到宽度约 4 mm、厚度约 30 μm 的 Ni-Co-Al 合金薄带。在水浴温度 65 $^{\circ}\text{C}$ 环境中,将得到的合金薄带置于 25%(w/w) NaOH 水溶液中去合金化处理 32 h,获得片状多孔 Ni-Co 合金试样,依次经去离子水和无水乙醇洗涤至中性,移入真空干燥箱 65 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h。将得到的多孔 Ni-Co 合金取 0.07 g 置于 1.2 mL 0.3 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液中超声混合均匀,随后将混合液迅速移入 0.6 mL 0.1 mol·L⁻¹ 的 RuCl₃ 水溶液中并一直搅拌,待静置反应一段时间后,溶液上层出现澄清液,经离心后将得到的沉淀洗涤并在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。随后将烘干后的沉淀物置于马弗炉中 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 30 min,取出空气中冷至室温,即得粉末状 Ni-Co/RuO₂ 复合材料。为作对比,采用相同方法制备 Ni₅Al₉₅ 和 Co₅Al₉₅ 合金以获得多孔 Ni 和 Co。

采用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析材料物相组成(Cu K α 辐射, $\lambda=0.154$ nm, $I=100$ mA, $U=40$ kV, $2\theta=10^{\circ}\sim 100^{\circ}$,扫描速率为 5 $^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,步长 0.02 $^{\circ}$),采用场发射扫描电子显微镜(JSM-6700)(SEM,二次电子成像,工作电压 5.0 kV)和透射电子显微镜(JEM2010,TEM,工作电压 200 kV)测试样品的微观结构与成分。利用 PHI-5702 型电子能谱仪(XPS)分析材料表面化学组成和元素价态。

将干燥后获得的多孔材料研磨成粉,取 20 mg 作为活性物质,与乙炔黑、导电石墨、聚四氟乙烯按照质量比 80:7.5:7.5:5 混合均匀,用适量无水乙醇调至糊状,涂覆到面积为 1 cm² 的泡沫镍上,然后 65 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 6 h,最后将其在 10 MPa 下压制成片。电催化析氢测试在辰华 CHI660E 工作站上进行,选用三电极体系,辅助电极为 15 mm $\times$ 10 mm 铂片,参比电极为饱和甘汞电极,负载有活性物质的泡沫镍集流器作为工作电极,电解液为 1 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液。

2 结果与分析

2.1 物相组成与表面化学组成分析

图 1 为前驱体合金及其去合金化后的 XRD 图,由图 1a 可知,Ni₅Al₉₅ 合金由 Al(PDF No.89-2769)

和 NiAl₃(PDF No.65-9648)两相组成;图 1b 为 Ni₅Al₉₅ 合金去合金化后得到的多孔 Ni (PDF No.04-0850);图 1c 为 Co₅Al₉₅ 合金, 由 Al (PDF No.89-2769)和 Co₂Al₉(PDF No.65-2369)两相组成;图 1d 为 Co₅Al₉₅ 合金去合金化后得到的多孔 Co(PDF No.89-7093);图 1e 为 Ni₂₅Co₂₅Al₉₅ 合金, 由 Al(PDF No.89-4037)和 Co₂Al₉(PDF No.30-0007)两相组成;图 1f 为 Ni₂₅Co₂₅Al₉₅ 合金去合金化得到的多孔 Ni-Co 合金, 较 Ni(PDF No.04-0850)的标准峰向低角度偏移 0.26°, 这是由于 Ni、Co 之间形成固溶体, Co 原子半径大于 Ni, 造成 Ni 的晶格畸变, 使衍射峰位整体向低角度偏移。3 种合金经去合金化后均未检测出 Al 或者含 Al 相, 由此证明去合金化完全;图 1h 为在多孔 Ni-Co 合金表面修饰 RuO₂, 通过物相检测, 在 2 θ 为 37.0°和 63.4°位置处出现了 2 个明显的衍射峰, 分别对应于 RuO₂(PDF No.87-0726)的(200)与(311)晶面, 且修饰前后 Ni-Co 合金物相并未发生变化, 证明本实验成功实现 RuO₂ 对 Ni-Co 合金的表面修饰。此外, 去合金化之后的衍射峰强度相对于前驱体合金有所减弱, 同时衍射峰明显宽化, 结晶度降低。

为进一步分析 Ni-Co/RuO₂ 复合材料的表面化

学组成和元素的结合状态, 采用 XPS 对其进行分析, 利用 XPSPEAK 软件对高分辨谱进行拟合。图 2(a)为对 Ni 的高分辨谱拟合得到的谱图, 在结合能为 854.9、856.1、872.6 和 873.7 eV 处的峰对应 Ni2p 的特征峰, 分别归属于 Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 轨道, 表明 Ni 以 +2 价和 +3 价存在^[17], 同时在 861.82、863.93、879.54 和 882.77 eV 处出现卫星峰。图 2(b)为对 Co 的高分辨拟合谱图, 在结合能为 779.76 和 781.03、794.9 和 796.5 eV 处的峰对应 Co2p 的特征峰, 分别归属于 Co2p_{3/2} 和 Co2p_{1/2} 轨道, 表明 Co 以 +2 价和 +3 价存在^[17-18], 同时在 782.82、788.53 和 803.82 eV 处出现卫星峰。图 2(c)为对 Ru 的高分辨拟合谱图, 在结合能为 281.75 和 284.69 eV 处的 2 个峰对应于 Ru3d 的特征峰, 分别归属于 Ru3d_{5/2} 和 Ru3d_{3/2} 轨道, 表明在复合材料中 Ru 是以 +4 价氧化态存在^[19], 同时在 286.9 eV 处出现卫星峰, 进一步证明 RuO₂ 的形成。图 2(d)为对 O 的高分辨拟合谱图, 在结合能为 529.5 和 531 eV 处的 2 个峰对应 O1s 的特征峰, 这是由于 RuO₂ 样品中存在 O 或 Ru-O-Ru 之间的相互作用。在 533 eV 的另一个峰是由于 OH 或 C-O 官能团中的物理吸附或化学吸附存在的氧^[16]。

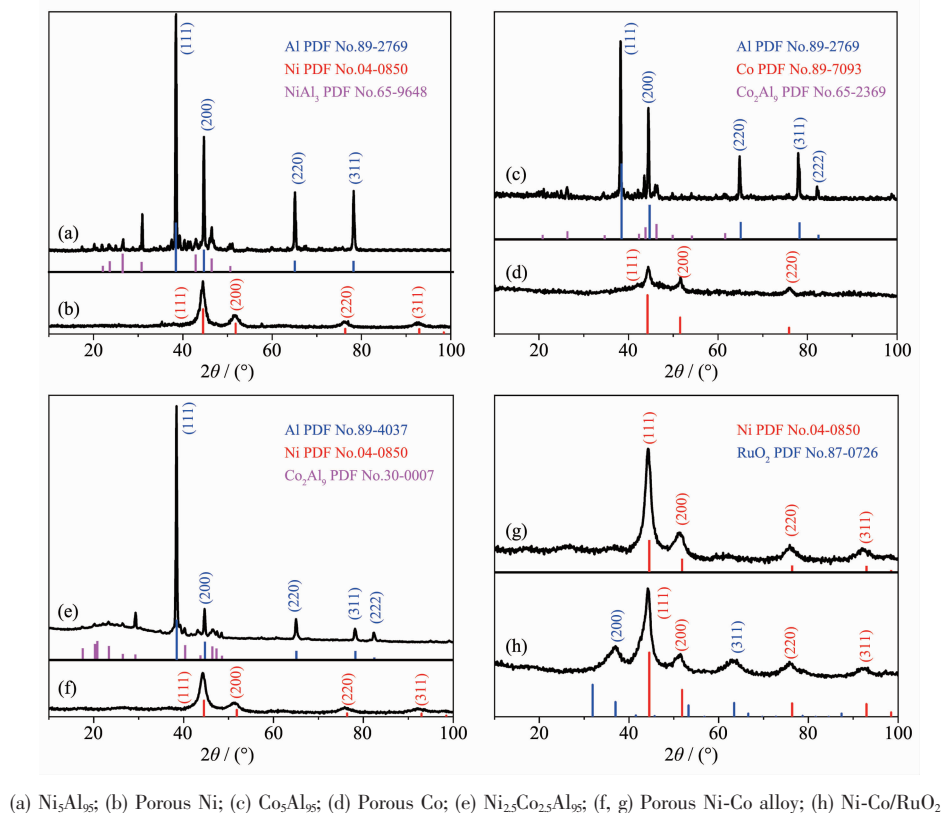
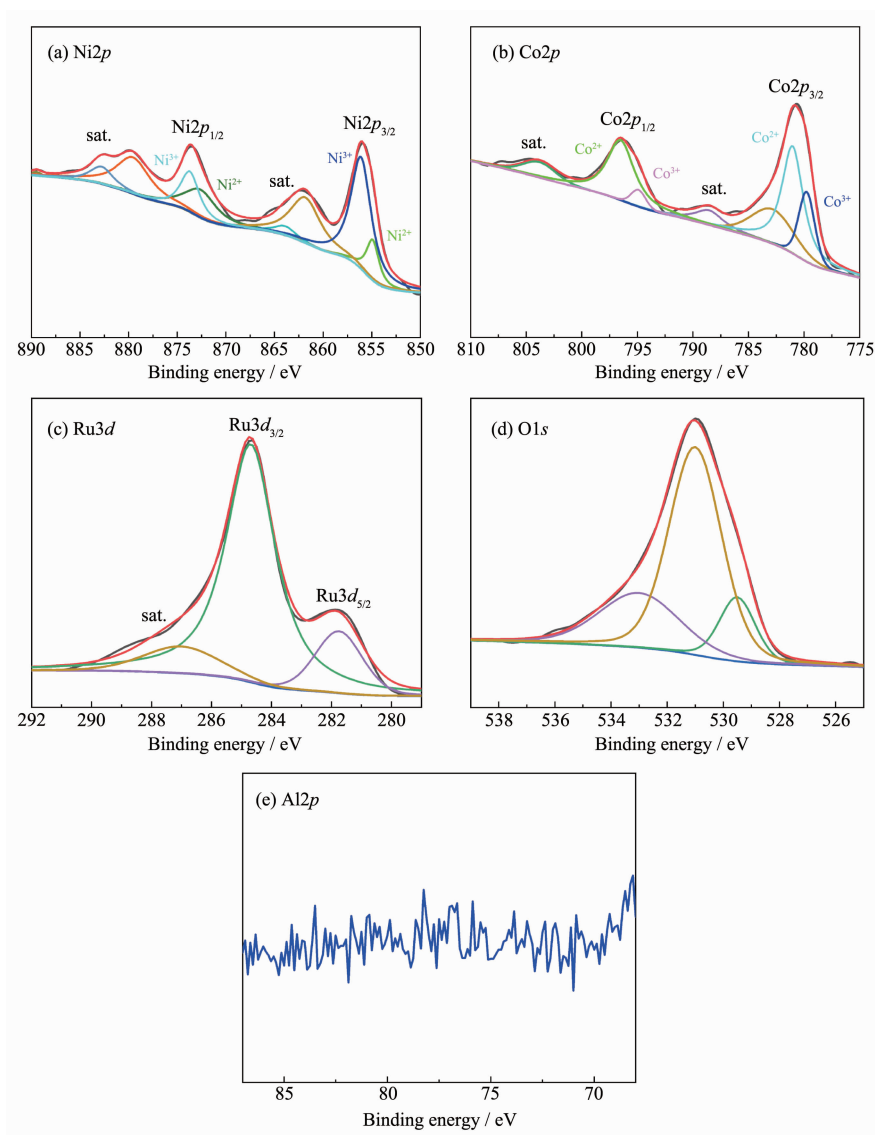


图 1 前驱体合金及去合金化后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of precursor alloy and de-alloying

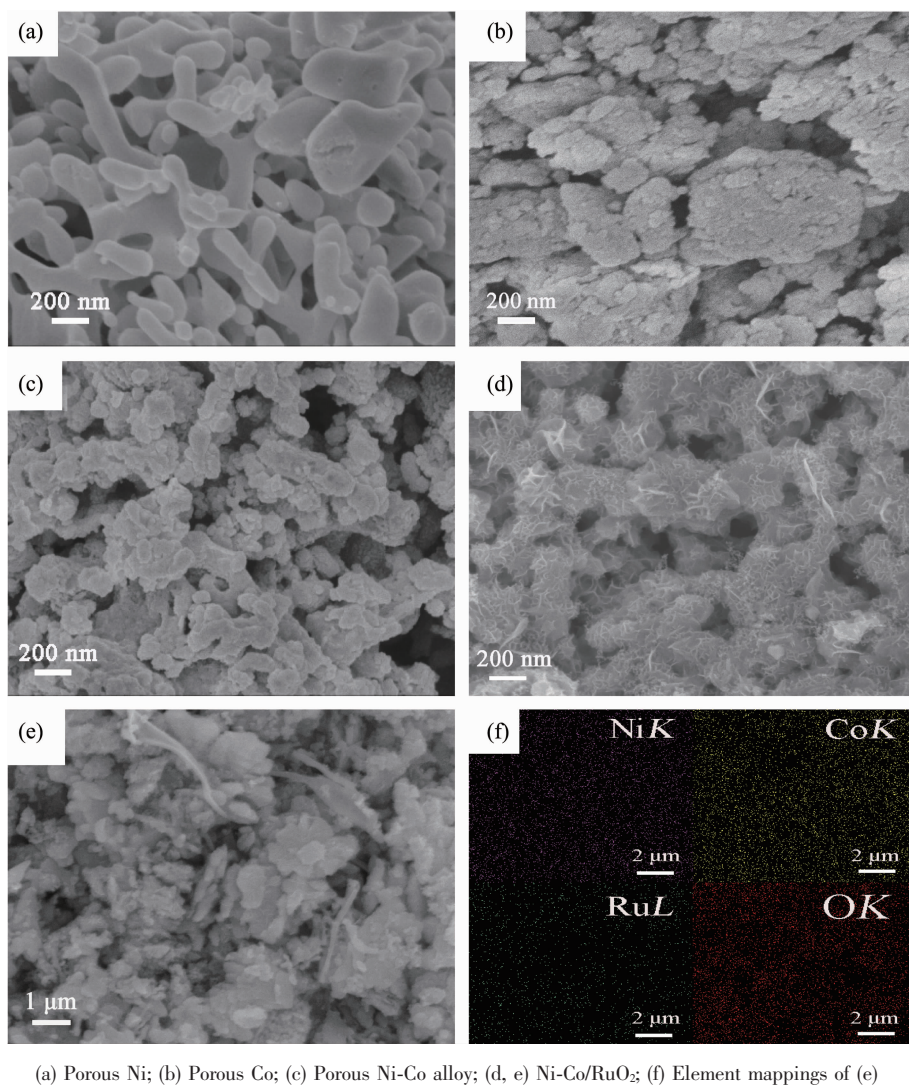
图 2 Ni-Co/RuO₂ 各元素的高分辨 XPS 图Fig.2 High-resolution XPS spectrum of each element of Ni-Co/RuO₂

试样中未检测出 Al 的相关特征峰,如图 2(e)所示,进一步表明在脱合金化过程中 Al 已基本去除。

2.2 微观结构分析

图 3 所示为前驱体合金去合金化后的 SEM 图。图 3(a)为 Ni₅Al₉₅ 去合金化后得到的纳米多孔 Ni 的 SEM 图,孔径尺寸为 50~300 nm,骨架尺寸约 50~150 nm,且呈多层次分布。从上文 XRD 图中可知,Ni₅Al₉₅ 合金由 Al 和 NiAl₃ 两相组成,在与 NaOH 溶液反应时,Al 相和 NiAl₃ 相构成原电池体系,Al 相做阳极,NiAl₃ 相做阴极,Al 相活性高,优于 NiAl₃ 相的反应进度,使得反应掉的 Al 形成大孔径结构,进而 NaOH 腐蚀液大面积与 NiAl₃ 相发生接触,使易腐蚀的 NiAl₃ 相中的 Al 原子也溶于腐蚀液中,脱

Al 后的 NiAl₃ 相中的 Ni 原子发生原子的重新聚集,形成小孔径结构的粗糙表面形貌。图 3(b)为 Co₅Al₉₅ 去合金化后得到的多孔 Co 的 SEM 图,与多孔 Ni 相比,Co 的骨架结构更为粗大,且呈块状分布。图 3(c)为 Ni₂₅Co₂₅Al₉₅ 去合金化后得到的多孔 Ni-Co 合金的 SEM 图,与纳米多孔 Ni 和 Co 相比,其骨架较为致密,且呈双连续分布,孔径尺寸为 50~300 nm,骨架呈多层次分布。图 3(d)为在纳米多孔 Ni-Co 合金骨架表面复合 RuO₂ 的 SEM 图,与多孔 Ni-Co 合金相比,复合 RuO₂ 后骨架明显变大,且 RuO₂ 呈片状附着在骨架表面。图 3(f)所示为 Ni-Co/RuO₂ 复合材料(e)的面扫描元素分布图,由元素分布可以看出,RuO₂ 较为均匀地附着在 Ni-Co 合金表面。



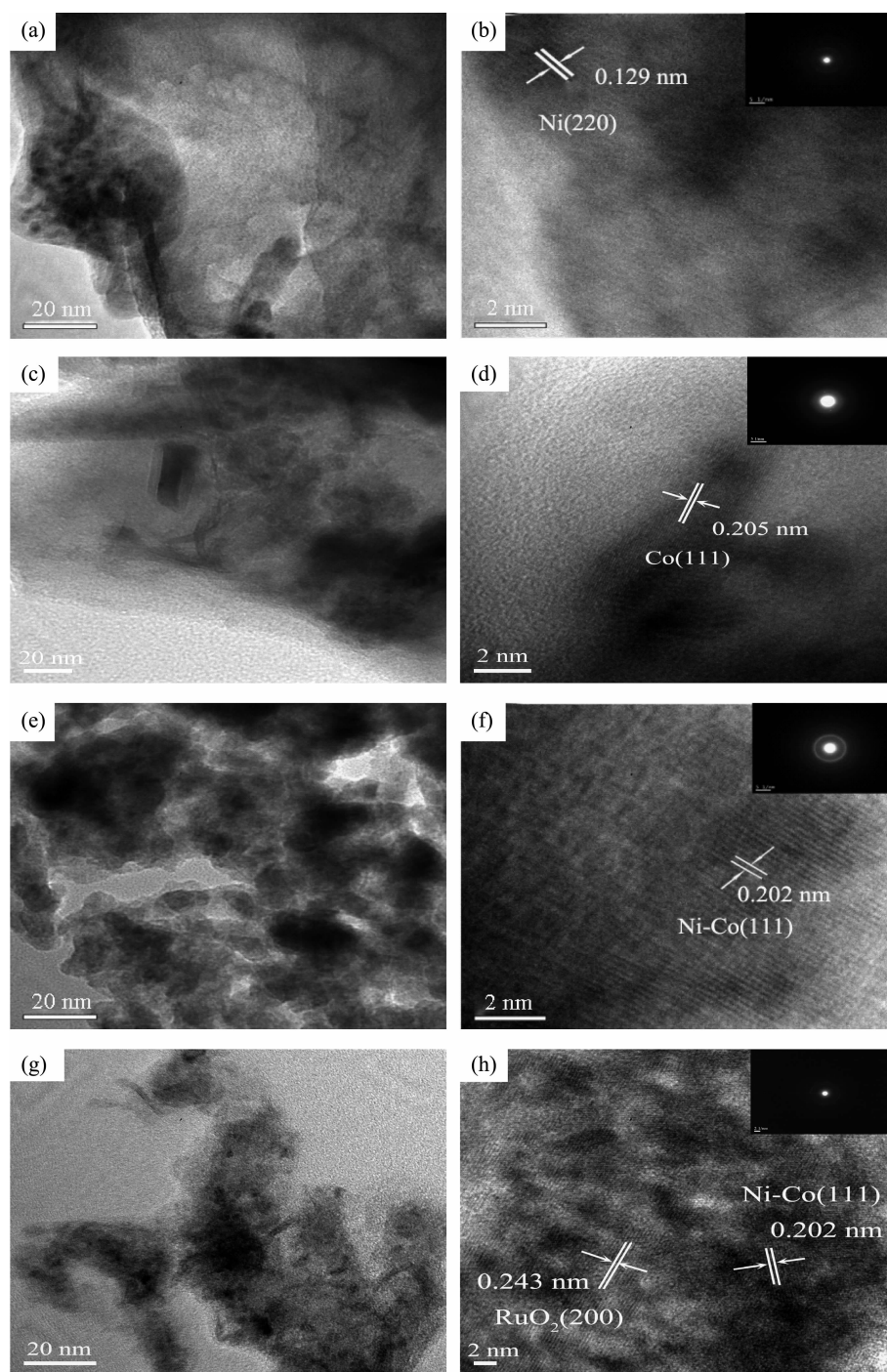
(a) Porous Ni; (b) Porous Co; (c) Porous Ni-Co alloy; (d, e) Ni-Co/RuO₂; (f) Element mappings of (e)

图 3 去合金化后样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of samples after de-alloying

为进一步分析合金去合金化后所形成纳米多孔结构,对其进行 TEM 表征,如图 4 所示。由图 4(a)可见, Ni₅Al₉₅ 合金去合金化后形成的纳米多孔 Ni 骨架结构单薄,骨架上分布有尺寸为 5~15 nm 的介孔,这种细小的孔道结构有利于增加材料的比表面积,通过图 4(b)高分辨透射电镜(HRTEM)图计算晶格条纹的晶面间距为 0.129 nm,这对应于面心立方结构 Ni 的(220)面。选区电子衍射花样显示为不同半径的圆环,且中心斑点明显,由此表明 Ni₅Al₉₅ 合金去合金化后得到多晶态纳米多孔 Ni,并且结晶度较高。图 4(c)中显示,纳米多孔 Co 的骨架结构较厚,且块状结构清晰可见,这与其 SEM 图中显示的块状结构一致,通过图 4(d)的 HRTEM 图计算晶格条纹的晶面间距为 0.205 nm,这对应于面心立方结构

Co 的(111)面。其衍射花样显示为不同半径的圆环,而中心斑点较 Ni 而言趋于漫散,表明去合金化后获得的结构结晶性较差。图 4(e)中显示, Ni₂₅Co₂₅Al₉₅ 去合金化后得到多层次连续分布的纳米多孔结构,且存在 5 nm 左右的介孔,研究表明^[9],孔径大于 2 nm 的介孔对体系物质的传导能起到贡献的作用,这意味着表面的介孔结构将进一步增加电极材料的比表面积,为析氢反应提供更多的活性位点。图 4(f)为 Ni₂₅Co₂₅Al₉₅ 去合金化后的 HRTEM 图,图中显示的晶格条纹清晰可辨,计算得晶面间距为 0.202 nm,这对应于 Ni-Co 合金的(111)面,其选区电子衍射花样为不同半径的圆环,中心斑点和圆环趋于漫散,由此表明去合金化后的纳米多孔结构结晶度较差,这与 XRD 中显示的去合金化后得到的衍射峰



(a, b) Porous Ni; (c, d) Porous Co; (e, f) Porous Ni-Co alloy; (g, h) Ni-Co/RuO₂

图 4 去合金化后的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.4 TEM and HRTEM images after de-alloying

明显宽化的结果一致。图 4(g)为在多孔 Ni-Co 表面复合 RuO₂ 后的结构图,由图可见,Ni-Co/RuO₂ 复合材料延续了 Ni-Co 合金的多层次结构,且依旧存在介孔结构,表明复合 RuO₂ 后并未造成 Ni-Co 合金骨架的破坏。从图 4(h)的 HRTEM 图中清晰可见分布着不同取向的晶格条纹,通过计算,其晶面间距

为 0.243 和 0.202 nm,分别对应于 RuO₂ 的(200)晶面和 Ni-Co 合金的(111)晶面,这与 XRD 中显示的结果一致。

2.3 电催化析氢性能

图 5(a)为各电极在 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的阴极极化曲线,图 5(b)为在 50 mA·cm⁻² 的电流密度

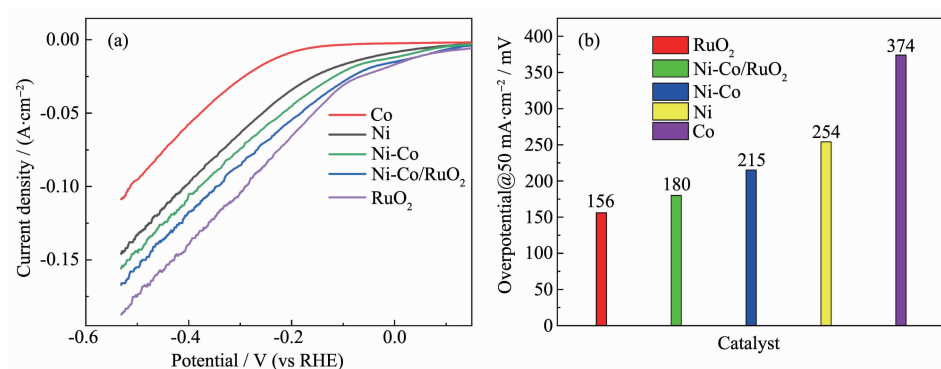


图 5 (a)不同电极的 LSV 曲线图; (b)不同电极在 50 mA·cm⁻² 电流密度下的过电位图

Fig.5 (a) LSV plots of different electrodes; (b) Overpotential diagrams of different electrodes at a current density of 50 mA·cm⁻²

下各电极的过电位图,作为对比,在同等条件下测试了商业 RuO₂ 的电催化析氢性能。其中纳米多孔 Co、纳米多孔 Ni、纳米多孔 Ni-Co、纳米多孔 Ni-Co/RuO₂、商业 RuO₂ 的过电位为 374、254、215、180、156 mV,可见 Ni-Co/RuO₂ 具有仅次于商业 RuO₂ 的析氢性能,这是由于 Ni、Co 均为过渡族金属元素,Co 的外层电子为 3d⁷4s²,Ni 的外层电子为 3d⁸4s²,二者外层电子均存在未成对的 d 电子,有利于形成 M-H 键而促进 H 的吸附和脱附,且 Ni、Co 形成固溶体合金后,对电催化析氢会产生协同作用,其内部的电子结构也会因此发生变化,Co 的电负性较大,导致形成合金之后电子会从 Ni 向 Co 转移,有利于质子的结合以及电子的传导,进而极大提高了电极的析氢催化性能。Koper 在研究中发现,当所施加的负向电势约为 0.04 V(vs RHE)时,RuO₂ 表面至少有几个原子层被还原为金属 Ru^[20],而金属 Ru 对 H 具有极大的吸附作用^[21],形成的 Ru-H 键使电极表面生成更多的吸附 H 原子,进而有利于促进析氢过程中 Volmer 反应的进行。因此,RuO₂ 附着在纳米多孔 Ni-Co 合金骨架上,将进一步促进上述协同作用,有效降低析氢过电位。图 5(a)中在-0.6~-0.4 V 电位范围内,曲线出现明显的弯折现象,这是由于在高电位下 H 的吸附和脱附过程加快,电极表面反应剧烈,产生的 H₂ 未能及时释放而造成的波动。

塔菲尔斜率反映了电催化析氢的动力学机理。图 6 为根据不同电极的 Tafel 曲线拟合得到的塔菲尔斜率,相关参数如表 1 所示,由表可知,各电极的 Tafel 斜率均大于 118 mV·dec⁻¹,故析氢过程属于迟缓放电机理,均受 Volmer-Heyrovsky 步骤控制。根据塔菲尔关系 $\eta = a + b \lg |j|$,a 为 Tafel 截距,b 为 Tafel 斜率,j 为析氢过程的电流密度。由表 1 可见,各电极

材料 a 值范围在均在 0.3~0.6 V 之间,属于中过电位析氢材料^[22]。根据 Tafel 区外推法计算得到的交换电流密度如表 1 所示。在一定过电位下,电极/溶液界面氧化反应和还原反应的动态平衡被打破,溶液中 H⁺和 OH⁻开始在电极表面积累,此时只有当界面反应的速度足够快,才能有效降低在电极表面的极化程度。Ni-Co/RuO₂ 复合电极具有最大的交换电流密度,表明其在析氢反应过程中去极化能力最强。由前文 SEM 图可见,RuO₂ 以片状附着在 Ni-Co 合金骨架表面,有助于增加电极表面粗糙度,进而提供更多的活性位点,有效促进 H⁺在界面得到电子进

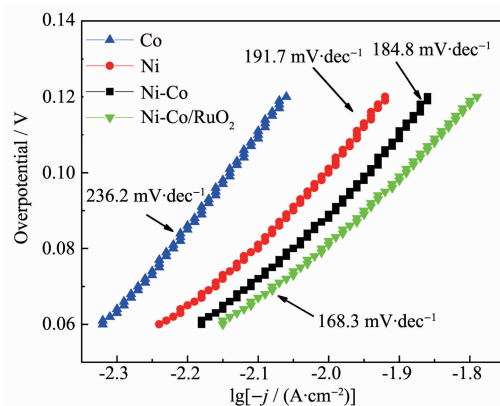


图 6 不同电极的 Tafel 斜率图

Fig.6 Tafel slope plots of different electrodes

表 1 不同电极的析氢反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of hydrogen evolution reaction of different electrodes

Electrode	a / mV	b / (mV·dec ⁻¹)	j ₀ / (mA·cm ⁻²)
Co	605.8	236.2	2.72
Ni	485	191.7	2.95
Ni-Co	460.2	184.8	3.23
Ni-Co/RuO ₂	396.3	168.3	4.42

而生成 H_2 。

为研究不同温度下电极在析氢过程中的动力学特点,分别计算了各电极的表观活化能。图 7(a)为 Ni-Co/RuO₂ 复合电极在不同温度下的 Tafel 曲线,由图可见,随着温度的升高,Tafel 曲线向高电流密度方向移动,说明体系温度上升可以提高电极的催化活性,加快析氢反应的速率。通过 Tafel 曲线可计算不同温度下该电极的表观交换电流密度,再根据 Arrhenius 方程 $\lg|j_0|=\lg A - E_a/(2.303RT)$ 建立表观交换

电流密度的对数值与温度倒数的半对数关系($\lg|j_0|$ vs $1/T$),其中 j_0 为析氢过程的交换电流密度, A 为指前因子, E_a 为表观活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度,从而可获知该试样的表观活化能 E_a ^[23],如图 7(b)所示。各电极材料的表观活化能均采用上述方法测试和计算,所得结果如图 7(c)所示。结果表明,Ni-Co/RuO₂ 复合电极的表观活化能为 $13.69 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,具有最低的表观活化能,因此在析氢反应过程中转化效率最高,反应速度最快。

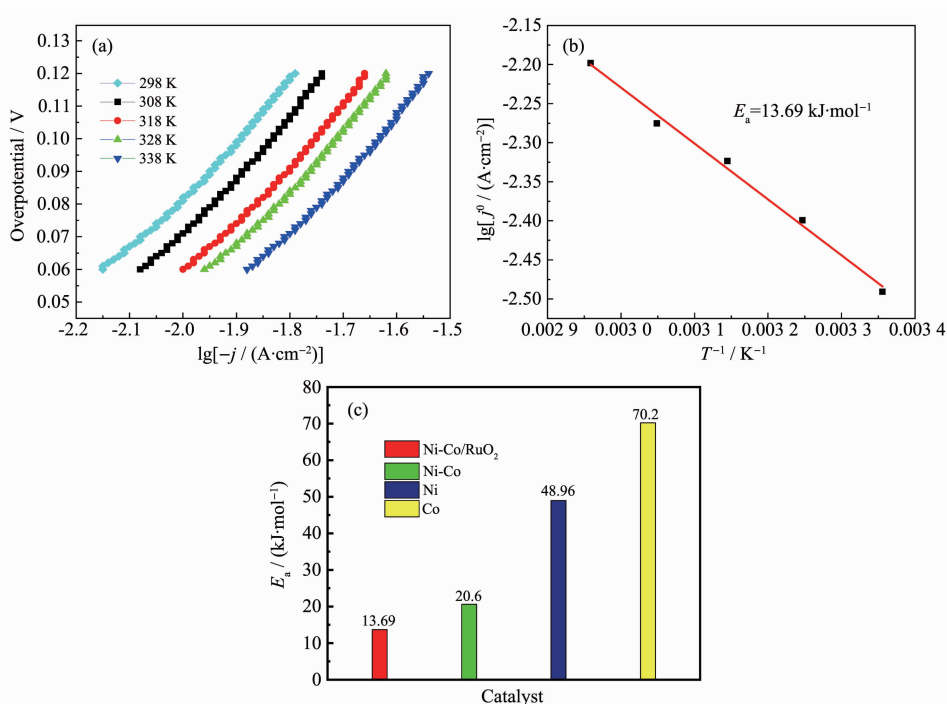


图 7 (a) Ni-Co/RuO₂ 复合电极在不同温度下的 Tafel 曲线; (b) Ni-Co/RuO₂ 复合电极的 Arrhenius 关系曲线; (c) 不同电极的活化能

Fig.7 (a) Tafel curves of Ni-Co/RuO₂ composite electrode at different temperatures; (b) Arrhenius relationship curve of Ni-Co/RuO₂ composite electrode; (c) Activation energy of different electrodes

采用小幅度($\Delta E=10 \text{ mV}$)多电位阶跃法来测试电极实际参与反应的电化学表面积,得到不同电极的 $I-t$ 响应曲线如图 8 所示。从图中可以看出,曲线末端趋近于零,所以可以认为流经电极的电流仅用于双电层电容充电。将曲线积分得到电量 Q ,根据双电层电容微分公式 $C_d=\Delta Q/\Delta E$ 得到双电层电容。已知纯汞电极的双电层电容值 C_0 为 $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$,电极的真实比表面积用 S_r 表示,表观表面积用 S_s 表示,本实验中 S_s 为 1 cm^2 ,粗糙度用 r 表示,根据公式 $S_r=C_d/C_0$ 和 $r=S_r/S_s$ 计算结果见表 2。从表中可以看出,纳米多孔 Co 的电化学活性面积最小,由前文中 Co 的 SEM 图可知,脱合金化后获得的 Co 的结

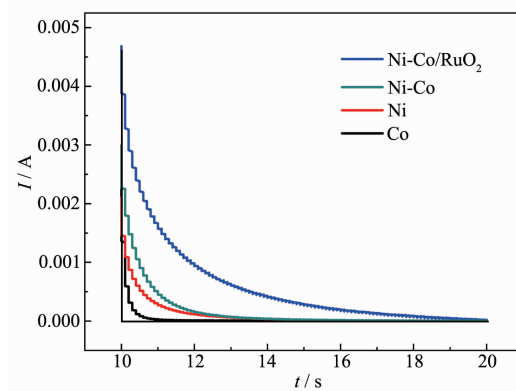


图 8 不同电极的 $I-t$ 响应曲线

Fig.8 $I-t$ response curves of different electrodes

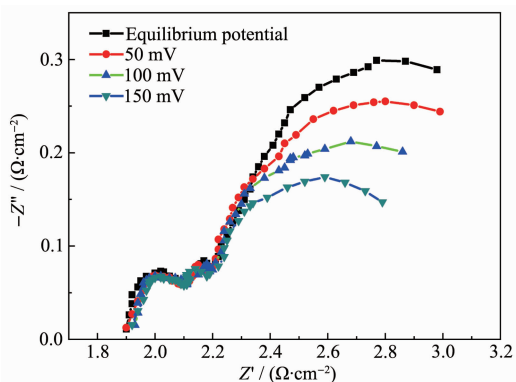
构粗大,呈块状分布,因此限制了其实际参与析氢反应的面积。Ni-Co/RuO₂ 电极的电化学表面积为 29 708 cm²,电极的粗糙度大,参与电化学反应的面积最大,为 H 的吸附提供广阔的活性位点,这与其在极化曲线中具有最低的析氢过电位是一致的。

表 2 不同电极的表面参数

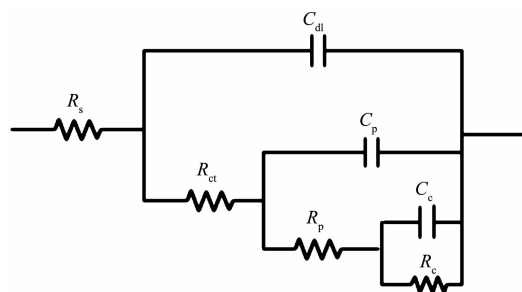
Table 2 Surface parameters of different electrodes

Electrode	$C_{dl} / \mu\text{F}$	S_r / cm^2	r
Co	33 759	1 688	1 688
Ni	106 184	5 309	5 309
Ni-Co	164 312	8 215	8 215
Ni-Co/RuO ₂	594 165	29 708	29 708

为进一步分析在不同过电位下的析氢过程,利用电化学交流阻抗研究析氢性能最佳的 Ni-Co/RuO₂ 复合电极。图 9 为 Ni-Co/RuO₂ 复合电极在不同过电位下的 Nyquist 图,同时采用 Zimpwin 软件进行数据拟合,其等效电路如图 10 所示,拟合参数值如表 3 所示。图 10 中 R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示电子转移阻抗, C_{dl} 表示电极的双电层电容, R_p 和 C_p

图 9 Ni-Co/RuO₂ 复合电极在不同电位下的电化学阻抗谱Fig.9 Electrochemical impedance spectra of Ni-Co/RuO₂ composite electrodes at different potentials

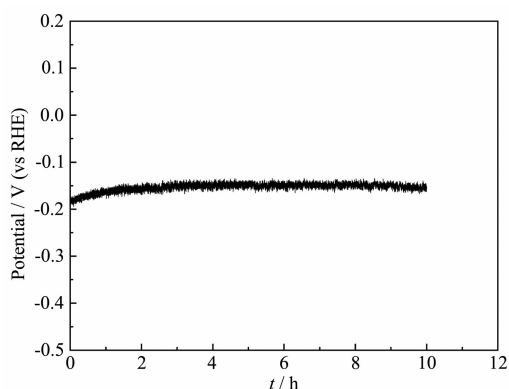
分别表示电化学反应过程中吸附电阻和吸附相关的电容, R_c 和 C_c 分别表示电化学反应脱附电阻和其脱附相关的电容。根据表 3 中拟合得出的各元件参数可以看出,在不同过电位下的析氢过程中,溶液电阻基本保持不变,而电子转移阻抗、电化学反应电阻和电化学反应脱附电阻均随过电位增大而减小,随着电化学反应体系的电阻减小,有利于促进电极表面 H₂O 分子中的 H⁺ 得到电子,从而加快析氢反应的进行。值得注意的是,在相同的过电位下,电化学反应电阻和电子转移阻抗均小于电化学反应脱附电阻,在析氢过程中,M-H 的形成和解离是同时进行的,由于电化学反应脱附电阻较大,因此电化学反应脱附是整个析氢反应的控制步骤。

图 10 Ni-Co/RuO₂ 复合电极交流阻抗拟合的等效电路图Fig.10 Equivalent circuit diagram of AC impedance fitting of Ni-Co/RuO₂ composite electrode

电催化过程中电极材料的稳定性同样可以表征其性能的优劣。为进一步研究 Ni-Co/RuO₂ 电极的析氢稳定性,对其在 0.1 A·cm⁻² 电流密度下经过 10 h 连续电解的稳定性测试(图 11)。从图中可以看出,初始电位为 -0.17 V(vs RHE),经 10 h 电解后电位为 -0.15 V (vs RHE),电解过程中电位仅增加 20 mV,由此可以说明在电催化析氢过程中,Ni-Co/RuO₂ 电极具有良好的稳定性。

表 3 Ni-Co/RuO₂ 复合电极在不同电位下交流阻抗等效电路拟合参数值Table 3 Fitting parameters of AC impedance equivalent circuit of Ni-Co/RuO₂ composite electrode at different potentials

η / mV	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl} / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_p / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_c / (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_e / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
Equilibrium potential	1.936	404.7	0.202 4	0.015 26	0.286 5	0.120 2	0.526 9
50	1.955	489.2	0.196	0.0219 1	0.271 2	0.147	0.465 6
100	1.955	517.5	0.189 7	0.022	0.247 9	0.154 8	0.333 5
150	1.953	520.6	0.168 8	0.023 06	0.221 1	0.161 3	0.310 2

图 11 Ni-Co/RuO₂ 复合电极的计时电位曲线Fig.11 Timing potential curve of Ni-Co/RuO₂ composite electrode

3 结 论

(1) 采用快速凝固结合去合金化法制备纳米多孔 Ni、Co 及 Ni-Co 合金, 通过胶体聚沉结合热处理氧化成功实现 RuO₂ 对纳米多孔 Ni-Co 合金骨架的表面修饰, 制备得到纳米多孔 Ni-Co/RuO₂ 复合电极。3 种前驱体合金在 65 °C 的 NaOH 溶液中经过 32 h 去合金化后, XRD 中未检测出 Al 或者含 Al 相, 同时 XPS 图谱中未检测出 Al 的相关特征峰, 表明去合金化完全, XPS 显示 Ru 以 +4 价存在, SEM 图显示得到的孔径尺寸约 50~300 nm, 骨架尺寸约 50~150 nm, 且呈多层次分布;

(2) 纳米多孔 Ni-Co/RuO₂ 复合电极在 1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中表现出最佳的析氢性能, 析氢过程由 Volmer-Heyrovsky 步骤控制, 在 50 mA·cm⁻² 电流密度下析氢过电位为 180 mV, 交换电流密度为 4.42×10⁻³ A·cm⁻², 在 0.1 A·cm⁻² 电流密度下, 经 10 h 电解后电位仅升高 20 mV, 具有良好的析氢稳定性;

(3) 过渡族金属及其化合物构筑的复合电催化剂材料兼具单一金属电催化剂材料的优势, 未来的研究焦点必将集中于通过合理设计复合材料的结构以增大其比表面积, 进而提高电催化性能。

参考文献:

[1] Mohammed-Ibrahim J, Sun X M. *Journal of Energy Chemistry*,

2019,34:111-160

- [2] Wang H, Gao L J. *Curr. Opin. Electrochem.*, **2018,7**:7-14
- [3] James M I. *J. Power Sources*, **2016,333**:213-236
- [4] Eftekhari A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2017,42** (16):11053-11077
- [5] Schmickler W, Trasatti S. *J. Electrochem. Soc.*, **2006,153** (12):L31-L32
- [6] WANG Yu(王玉), SHENG Min-Qi(盛敏奇), WENG Wen-Ping(翁文凭), et al. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), **2017,31**(10):773-780
- [7] Liu X L, Wang P, Zhang Q Q, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,459**:422-429
- [8] He H Y, He Z, Shen Q. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018,43** (48):21835-21843
- [9] Cho J S, Park S K, Jeon K M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2018,459**:309-317
- [10] Ren X P, Ma Q, Ren P Y, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2018,43**(32):15275-15280
- [11] Ganesan V, Kim J, Radhakrishnan S. *ChemElectroChem*, **2018,5**(13):1644-1651
- [12] Boppella R, Tan J, Yang W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2019,29**(6):1-9
- [13] Darband G B, Aliofkhazraei M, Rouhaghdam A S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2019,465**:846-862
- [14] Ye S H, Li G R. *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2018,12**(3):473-480
- [15] Edison T N J I, Atchudan R, Lee Y R. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2019,44**(4):2323-2329
- [16] Nazir R, Basak U, Pande S. *Colloids Surf. A*, **2019,560**:141-148
- [17] Liu W J, Bao J, Guan M L, et al. *Dalton Trans.*, **2017,46** (26):8372-8376
- [18] Waghmode B J, Gaikwad A P, Rode C V, et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018,6**(8):9649-9660
- [19] Weng T C, Teng H. *J. Electrochem. Soc.*, **2001,148**(4):A368-A373
- [20] Koper M T M. *Electrochim. Acta*, **2011,56**(28):10645-10651
- [21] Kong X, Xu K, Zhang C, et al. *ACS Catal.*, **2016,6**(3):1487-1492
- [22] Li Di(李荻). *Principle of Electrochemistry: 3th Edition*(电化学原理.3 版). Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008.
- [23] Zhu L L, Cai Q, Liao F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2015,52**:29-33