

# 纳米多孔复合电极电解水析氢的研究进展

翟菁菁 申婉婷 潘 傲 (沈阳师范大学 化学化工学院, 辽宁 沈阳 110034)

**摘要:** 制备高活性的析氢阴极材料, 提高电极本身的电催化活性, 寻找新材料, 或者提高电极的真实比表面积, 及增加孔隙率, 提高表面粗糙程度。

**关键词:** 纳米多孔复合电极; 电解水析氢

## 0 引言

随着能源的日益消耗, 化石能源的储量急剧下降, 寻找新的高效能源备受关注。氢作为最轻的元素, 储量相当丰富, 且燃烧热值极高, 是石油的三倍多, 其燃烧产物基本为水, 无毒无害, 是一种良好的清洁二次能源, 已经逐渐成为化石能源的替代品。

目前最有前景的制氢方法是水电解法制氢, 水电解法设备简单、可操作性强, 可开发性研究性强, 但是耗电量, 因此电解水制氢的重点在于降低析氢过电位, 从而降低电量能耗。

贵金属 Pd、Pt 具有较低的过电位, 并且具有良好的电催化稳定性, 但由于价格昂贵难以实现大规模工业化。在这种情况下, 纳米多孔析氢电极材料脱颖而出, 其中主要是镍基、钴基合金析氢电极材料。本文主要综述电解水制氢的几种常见阴极材料, 以及电催化水解析氢阴极材料的能量影响因素和几何影响因素。

## 1 电催化析氢机理

电催化析氢机理, 又称 HER 机理<sup>[1-2]</sup>, 主要过程包括电化学反应、转化反应和新相生成

### 1.1 电化学反应

电化学反应, 又称为 Volmer 反应;

在碱性条件下,  $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{MM} - \text{H}_{\text{ads}} + \text{OH}^-$

在酸性条件下,  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- + \text{MM} - \text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$

其中, M: 阴极催化剂;  $\text{M} - \text{H}_{\text{ads}}$ : 阴极催化剂表面吸附的氢原子

### 1.2 转化反应

在外加电流的条件下, 由于催化剂类型的不同, 阴极催化剂表面吸附的氢原子会以不同的方式离开, 从而形成氢气。一般有复合脱附和电化学脱附两种。

①复合脱附, 又称为 Tafel 反应;  $\text{M} - \text{H}_{\text{ads}} + \text{M} - \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{M} + \text{H}_2$  主要发生在阴极活性层表面, 两个阴极催化剂表面吸附的氢原子结合重整生成氢气分子; ②电化学脱附, 又称为 Heyrovsky 反应。

## 2 阴极材料

### 2.1 单金属材料

低析氢过电位: 主要包括 Pt, Pd 等贵金属。

中析氢过电位: 包括铁族元素, W, Cu 等。

高析氢过电位: 主要有 Pb, Hg, Zn 等。

因为存在 Volmer 反应的控制, 高析氢过电位的金属电极, 在其表面很难形成吸附氢, 而低析氢过电位的金属电极, 其表面往往容易形成吸附氢电子层, 所以控制吸附氢的脱附过程成为了控制反应速率的关键。只有当金属与氢原子之间的吸附能处在一个比较适中的能量区间内时, 才

能得到最佳的催化析氢活性。

### 2.2 纳米多孔析氢电极材料

多孔物质是一类具有明显孔隙特征的功能材料。纳米多孔材料不仅有高孔隙率、大的内表面积和较均匀的纳米孔, 而且具有金属材料的高导热率、高导电率、抗疲劳、抗腐蚀等性能, 所以纳米多孔材料在催化析氢的研究上有重要的应用。

#### 2.2.1 镍基合金析氢电极材料

金属镍存在两个未成对的孤对电子, 其 M 层电子排布为  $3s^2 3p^6 3d^8$ , 其中未成对的孤对电子在析氢过程中具有较低的结合能, 所以吸附氢原子较为容易。<sup>[3]</sup>

镍基合金析氢电极材料目前性能较好的是镍钴合金以及镍钼合金, 如 Han 等<sup>[4]</sup> 采用脉冲电沉积的方法, 在由  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  组成的镀液中, 沉积出 Ni-Mo 合金, 此种非晶态的合金具有较高的析氢活性。在质量分数为 33% 浓度的氢氧化钠溶液中进行电化学测试, 在 80℃ 时, 当合金中钼元素的质量分数为 31.04% 时, 其具有较低的析氢过电位, 仅为 62 毫伏。Mohan<sup>[2]</sup> 等制备了三种电极, 并对通过共沉积法制备得到的 Ni-Co-Sn, Ni-Sn 和 Co-Sn 电极进行表征, 其中析氢性能最强的 Ni-Co-Sn 电极, 其次为 Ni-Sn 电极, 最后为 Co-Sn。

#### 2.2.2 钴基合金析氢电极材料

析氢活性的高低表现在析氢过电位的大小, 析氢过电位越小, 则析氢活性越高, 反之则低。多孔 Ni 电极纳米多孔 Ni-Co 电极室温下 (25℃), 在 1 mol/L 的 NaOH 溶液中的线性扫描伏安曲线后, 表征证明经过脱合金化后, 两个电极的比表面积均增大, 同时 Ni 和 Co 形成的协同效应进一步提高了合金的析氢催化活性, 致使纳米多孔 Ni-Co 电极的起始析氢电位较多孔 Ni 电极正移 180 mV。

#### 2.2.3 贵金属修饰析氢电极材料

利用贵金属修饰析氢电极的较多。早些年, 2011 年时, Santos 教授课题组<sup>[3]</sup>, 探讨了纳米结构的钯-金对析氢反应的影响, 从分子层面阐明了 Pd-Au (111) 超分子具有优异的电催化活性与他们电子性能和几何布置的改变由直接的关系, 同时证明了 Pd 本身具有很好的电催化活性。

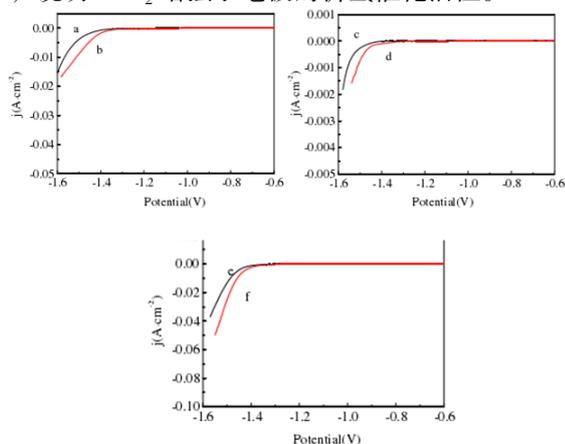
### 2.3 复合析氢电极材料

根据 EngelBrewer 价键理论, 过渡金属具有良好的析氢电催化活性。

发现将  $\text{RuO}_2$  复合于纳米多孔 Ni、纳米多孔 Co 及纳米多孔 Ni-Co 上, 此类电极可以有效提高催化活性和稳定性。

图 1 所示为纳米多孔 Ni、纳米多孔 Co 及纳米多孔 Ni-Co 复合  $\text{RuO}_2$  前后的线性扫描伏安曲线对比图。图中 a、b、c、d、e、f 这 6 条 LSV 曲线起始析氢电位分别为

$a=-1.4\text{V}$ ,  $b=-1.38\text{V}$ ,  $c=-1.42\text{V}$ ,  $d=-1.4\text{V}$ ,  $e=-1.4\text{V}$ ,  $f=-1.36\text{V}$ 。复合  $\text{RuO}_2$  后的纳米多孔 Ni、纳米多孔 Co 及纳米多孔 Ni-Co 起始析氢电位点分别正移了 20mV、20mV 和 40mV, 说明  $\text{RuO}_2$  增强了电极的析氢催化活性。



(a) 纳米多孔 Ni; (b) 纳米多孔 Ni/ $\text{RuO}_2$ ; (c) 纳米多孔 Co; (d) 纳米多孔 Co/ $\text{RuO}_2$ ; (e) 纳米多孔 Ni-Co; (f) 纳米多孔 Ni-Co/ $\text{RuO}_2$

图 1 复合  $\text{RuO}_2$  前后的 LSV 曲线

### 3 电催化水解析氢阴极材料的影响因素

电催化水解析氢的电极材料对于析氢影响巨大, 尤其是阴极材料。其中影响阴极材料的主要因素有两方面: 能量因素和几何因素。能量因素主要为 M-H 键的键能, 几何因素主要为表面结构形态和比表面积。近些年来, 研究学者们为了提高催化效果, 降低析氢过电位, 主要着手于制备高活性的阴极新材料, 提高电极自身活性, 或者提高电极的比表面积, 增加表面粗糙程度。

#### 3.1 能量因素

根据 Brewer-Engel 价键理论<sup>[3]</sup>, 由于氢原子的最外层电子容易与金属形成 M-H 键, 因此吸附氢效果更明显。如“火山图”所示, 贵金属元素铂元素、铱元素、铑元素、钌元素具有较高的析氢电流密度。由于贵金属价格昂贵, 很难大规模工业化使用, 金属镍、钴具有较高的析氢电流密度, M-H 键的强度适中, 因此成为了研究的热点。

#### 3.2 几何因素

从几何因素角度考虑, 主要包括主要致力于探讨材料的表面结构及比表面积的提升, 进而降低析氢反应过程中的真实电流密度。围绕提高表面积这一方向, 研究工作者着眼多孔复合析氢电极这一主流课题进行了深入探索。

Zhen Zheng 等<sup>[4]</sup>制备了 Ni-S/ $\text{GeO}_2$  电极, 并研究电极

的析氢催化性能, 结果表明通过复合电沉积方法制备的 Ni-S/ $\text{GeO}_2$  电极具有高的析氢催化活性。这是由于电极的表面积增大, 其中 Ni 与  $\text{GeO}_2$  的协同作用导致  $\text{GeO}_2$  粒子的加入, 从而使电极的表面积进一步增加。

### 4 结语

综上所述, 对于制备高活性的析氢阴极材料, 提高电极本身的电化学活性, 仍处于探索阶段, 而纳米多孔复合电极电解水析氢这项研究有着深远的前景。硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ ) 作为储氢材料的重要组成部分, 由于其理论放氢量高达 (10.8% wt%), 价格低廉, 在碱性溶液中的稳定性好, 引起了广泛的研究兴趣。在室温条件下, 利用  $\text{NaBH}_4$  水解制氢已被证明是一种具有很大潜能的方法。此方法制备的镍基催化剂具有较高的催化活性, 其代替贵金属投入使用具有越来越重要的意义。接下来的对于此项目的主要重点集中于寻找新材料, 或者提高电极的真实比表面积, 及增加孔隙率, 提高表面粗糙程度。

#### 参考文献:

- [1] BOCKRIS J O' M, POTTER E C. The mechanism of the cathodic hydrogen evolution reaction[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1952, 99: 169-186.
- [2] SHENG W C, GASTEIGER H A, SHAO-HOM Y. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: acid vs alkaline electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157: 1529-1536.
- [3] Correia A N, Machado S A S, Avaca L A. Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni-Co ultramicroelectrodes[J]. Electrochem Commun, 1999, 1(12): 600-604.
- [4] Han Q, Cui S, Pu N W, et al. A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(11): 5194-5201.

#### 作者简介:

翟菁菁 (2000-), 女, 籍贯: 辽宁省辽阳县, 民族: 汉族, 学历: 本科在读, 专业: 化学, 研究方向: 化学。

#### 基金项目:

沈阳师范大学“大学生创新创业训练计划”项目 (项目编号: x0202010166067)

(上接第 247 页) 我国的通风瓦斯能源具有极大的开发潜力, 在此基础上, 结合清洁发展机制 (CDM) 项目, 可为我国带来较大的经济效益, 同时也可做到节能减排, 提高生态效益, 以促进多方面的健康发展, 进而反哺经济的发展。

### 4 总结

我国煤炭开采大国的地位奠定了通风瓦斯巨大的排放量, 如不能合理利用, 其既有害于生态发展, 也浪费了较好的清洁能源。我国对于通风瓦斯能源的开发利用尚不充分, 其目前的开发潜力巨大, 结合国内外先进的技术手段, 对其加以合理回收和利用, 一方面可提高煤炭企业的收益, 促进我国经济的发展, 另一方面也为抑制全球变暖做出了

贡献, 显示了我国积极承担世界责任的风范。

#### 参考文献:

- [1] 刘文革, 张斌川, 刘馨等. 中国煤矿区甲烷零排放 [J]. 中国煤层气, 2005, 2(2): 6-9.
- [2] 陈宜亮, 马晓钟, 魏化兴. 煤矿通风瓦斯氧化技术及氧化热利用方式 [J]. 中国煤层气, 2007, 4(4): 27-30.
- [3] 李宏军, 胡予红. 中国煤矿甲烷对温室气体贡献量的初步评估 [J]. 中国煤层气, 2008, 5(2): 10+15-17.

#### 作者简介:

仇慧明 (1982-), 男, 河北井陘人, 毕业于山西大同大学, 通风助理工程师。