

Ni-Cr-Cu 三元合金电极制备及其析氢性能研究

李喜德, 曹德华, 冯新东, 张 缙, 邹浩然, 李 彬, 李菊英, 熊烈强, 郑 晓, 杨军胜
(武汉轻工大学, 武汉 湖北 430023)

摘 要: 以废旧紫铜片为基体, Ni 粉、Cr 粉为覆膜材料, 通过活化反应烧结法制备了 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料。采用 X 射线衍射分析(XRD)、场发射电镜(SEM)、能谱(EDS)等对电极的物相、形貌结构、元素分布以及析氢产物进行表征; 通过循环伏安、线性极化、交流阻抗等方法测试了合金电极材料的电催化析氢性能。结果表明, Ni-Cr-Cu 三元合金薄膜电极具有优异的析氢性能, 调节 Cr 元素的含量可提高其析氢催化活性, 在室温条件下, Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料在 6 mol/L KOH 的溶液中析氢性能较好, 其析氢过电位仅有 -0.13 V (vs RHE), 交换电流密度为 10 mA/cm² 时对应的极化电位为 -0.145 V (vs RHE); 经开路电位测试 36 000 s 后, 电极材料的开路电位 (η) 从 0.05 V 变化为 0.02 V, 仅降低 0.03 V, 表明析氢电极化学稳定性良好。

关键词: Ni-Cr-Cu; 制备; 析氢; 析氢机理; 电化学

中图分类号: TG146.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2905-08

氢能源因具有放热量大、来源广、无污染等优点^[1], 已成为近年来研究的重点。电解水制氢具有技术成熟、原料来源广、制氢纯度高优点, 但同时也存在能耗高的问题。因此, 开发高活性、高效率、低析氢过电位的电解水制氢材料具有重要意义。镍基合金在析氢反应中因具有较高的电极催化活性和较低的成本, 被认为是当今最具潜力的电极材料之一。

大量研究表明, 提高电极材料的析氢性能主要基于 2 个方面: 几何因素与能量因素^[2]。几何因素即为增加电极真实表面积, 王森林^[3, 4]课题组研究发现表面具有多孔结构的 Ni-Mo/LaNi₅ 复合电极和 Ni-P/LaNi₅ 复合电极能够表现出更加优良的析氢性能; 基于能量因素考虑, 人们根据 Brewer-Engel 价键理论^[5], 发现过渡金属 (Cu、Co、Ni、Cu、Zn) 原子外层具有空的或未成对的 3d 电子, 在析氢催化反应过程中容易与氢原子 1s 轨道配对形成 M-H 吸附键, 有利于电催化氢吸附过程。但是高催化活性的析氢电极不仅要求具有很好的 M-H 吸附键能力, 还要求具有很好的解吸附能力, 拥有成对 d 电子的过渡金属 (W、Mo、La) 就具有很好的解吸附能力。因此, 研究者将吸附能力较好的 Cu、Co、Ni、Cu、Zn 金属元素与解吸附能力较好的 W、Mo 等元素按照一定配比形成合金后, 会对析氢反应产生电催化协同作用, 从而大大提高电极的电催化析氢活性。徐志花等^[6]采用恒电流共沉积方法制备 Ni-Cu 合金时发

现, Ni-Cu_x 双金属电极析氢性能明显优于 Ni 电极或 Cu 电极。Zhao 等^[7]采用电化学制备的 Ni-Mo/Cu 纳米线具有优异的氢气和氧气释放性能。然而大部分研究集中于 Ni-Mo、Ni-W 等合金电极的制备, 对于同为含有外层成对 d 电子的过渡金属 Cr 研究较少。因此, 本实验采用价格低廉的废旧紫铜片为原料, 以 Ni、Cr 混合元素粉末为覆膜材料, 通过粉末刷涂方式, 制备出 Ni-Cr-Cu 三元合金柔性电极材料, 为探讨一种新型低价易得的环保析氢电极材料提供可能。

1 实 验

实验原料为: Ni 粉 (纯度 ≥ 99.9%, 粒度 18~25 μm); Cr 粉 (纯度 ≥ 99.9%, 粒度 13~18 μm); 无水乙醇 (CH₃CH₂OH, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 聚乙二醇 (化学纯、分析纯、平均分子量 3500~4500, 国药集团化学试剂有限公司)。

实验所用仪器设备为: 真空炉 (湖南旭博冶金科技有限公司); 行星式球磨机 (南京南大仪器有限公司); X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司); 场发射扫描电子显微镜 (日本 JEOL 公司); CHI660E 电化学工作站 (上海辰华仪器公司)。

将 Ni 粉和 Cr 粉分别按质量比为 10:0、9:1、8:2、7:3、6:4 混合均匀, 在球料比为 5:1 的行星式球磨机上以 200 r/min 的转速将 4 种粉末混合 5 h 得到混合粉末。

收稿日期: 2020-11-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51704221); 武汉轻工大学杰出青年基金 (2018J05)

作者简介: 李喜德, 男, 1993 年生, 硕士生, 武汉轻工大学机械工程学院, 湖北 武汉 430023, E-mail: lixide1993@163.com

将混合粉末:聚乙二醇:乙醇为 8 g:1.6 g:20 mL 的比例置于室温下超声搅拌 20 min 以得到均匀的混合物,将其均匀涂覆于紫铜片上,覆膜后的 Ni-Cr-Cu 生坯样品置于 50 °C 鼓风干燥箱中干燥,烘干后样品进行真空烧结,在 1150 °C 下保温 2 h 得到最终样品。烧结完成后将样品制成 1 cm×1 cm 的工作电极。

将电极材料置于 6 mol/L KOH 溶液中,进行开路电位、循环伏安、阴极线性极化扫描等电化学测试。Wang 等人^[8]研究发现,长时间测试,Pt 电极会被氧化成为 Pt²⁺,并且部分沉积到阴极,使电极材料的析氢性能得到提升,因此本实验选用 Au 电极作为对电极,降低 Pt 电极对电极材料析氢性能的影响。以 Hg/HgO (1 mol/L NaOH) 电极作为参比电极。每次试验前,将工作电极在 -0.8 V 电压下活化 600 s,分别以 1、2、5、10、20 和 30 mV/s 的扫描速率记录循环伏安 (CV) 曲线,记录 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料在不同施加电压下的电化学交流阻抗谱 (EIS) 曲线,以 5 mV/s 的扫描速率分别记录 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料在 30、50、70 °C 情况下的线性极化扫描 (LSV) 曲线。

2 结果及讨论

2.1 合金的结构与形貌表征

图 1a 所示为 Ni-Cr-Cu 电极材料膜层横截面的 SEM 形貌,由图可知,膜层平均厚度约为 220 μm,致密铜厚度约为 70 μm,表面膜层具有丰富的孔隙结构,孔隙为不规则形状且相互贯通。

图 1b 所示为 Ni-Cr-Cu 电极材料表面 SEM 形貌。从图中可以明显的发现,Ni-Cr-Cu 三元合金镀层的表面形貌是一种由微米级孔洞组成的多孔结构,且孔洞结构分布相对均匀。这是由于在烧结过程中,Cr、Cu 和 Ni 3 种元素相互逐渐扩散,在原先粉末的位置产生了大量细

小的 Kirkendall 孔隙,而最初细小的 Kirkendall 孔隙受到张应力的作用,致使其附近区域空位浓度增量明显增大,因此造成偏扩散过程中过饱和空位的塌陷在孔隙外缘实现,从而导致 Kirkendall 孔隙的增大^[9]。当烧结温度达到 1150 °C 时,3 种元素的扩散反应已大体完成,形成了比较稳定且均匀的固溶体,在元素分布均匀的位置上形成了连通的孔结构,实现了孔洞结构的均匀分布。

图 2 所示为 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的 EDS 元素分布。从图中可看出 Ni-Cr-Cu 多孔电极材料的膜层元素分布较为均匀,并且没有偏聚,形成了良好的三元合金电极。另外可清晰地看出 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料膜外层主要富含 Ni、Cr 元素,含有较少 C 元素。膜层中没有检测到 Cu 元素,这是由于基体 Cu 为致密块,没有粉末边界能量高,Cu 元素扩散有限。膜层中少量的 C 元素可能是聚乙二醇 (PV) 在烧结分解过程中所残留的。

图 3 所示为 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的 EDS 线性扫描结果,可以看出 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料中间的 Ni、Cr 和 Cu 元素三者形成了很好的扩散,并且 Cu 元素扩散到了膜层表面。基体中的 Cu 元素扩散到膜层中,而膜层中的 Ni、Cr 元素也同样扩散到了基体中,因此,在膜层和基体中 3 种元素含量交替变化。

为进一步研究基体和膜层元素交替变化的机理,基于阿伦利乌斯方程:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

其中, R 为气体常数, Q 为每摩尔原子的激活能, T 为热力学温度。所计算出的原子扩散速率如表 1 所示。由表 1 可知 Cr 原子在 Cu 基体中的扩散速率比 Ni 原子的扩散速率更快,但由于 Ni 原子的量较多,因此 Ni 元素扩散到 Cu 基体中的含量比 Cr 元素较多。

图 4a 所示为 5 种不同 Cr 含量的 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的 XRD 图谱。由图 4a 可发现,不同 Cr 含量的电

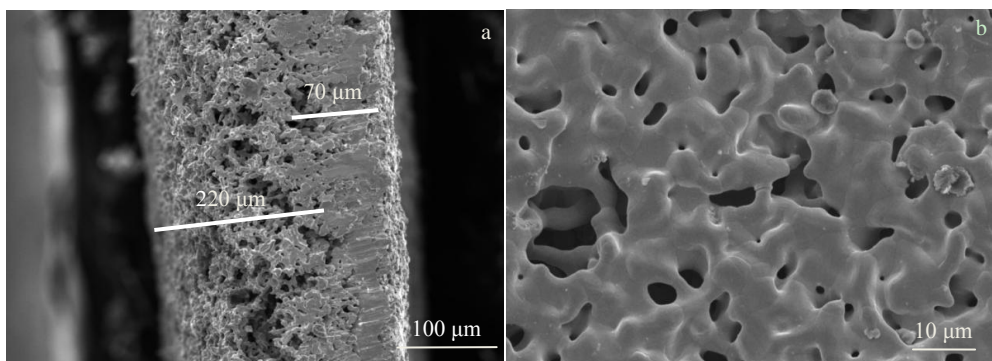


图 1 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的横截面和表面形貌

Fig.1 SEM morphologies of cross-section (a) and surface (b) of Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode materials

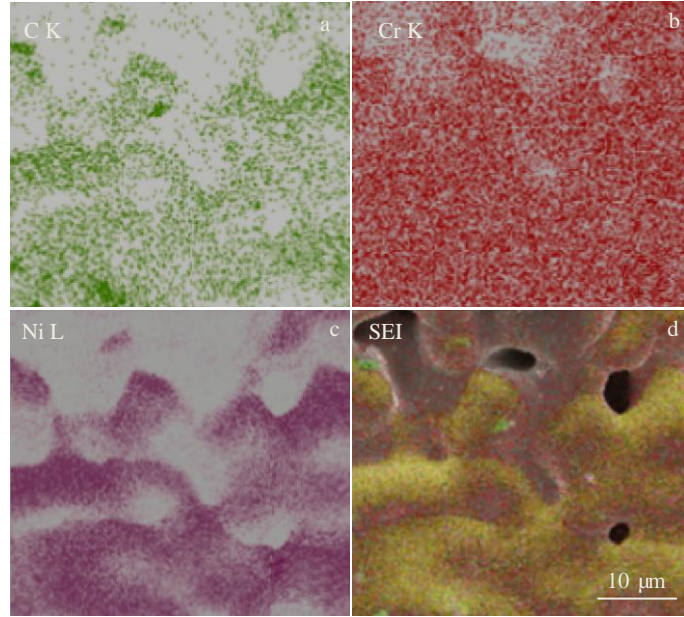


图 2 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料 EDS 元素分布

Fig.2 EDS element distributions of C (a), Cr (b), Ni (c) for Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode material and surface image (d)

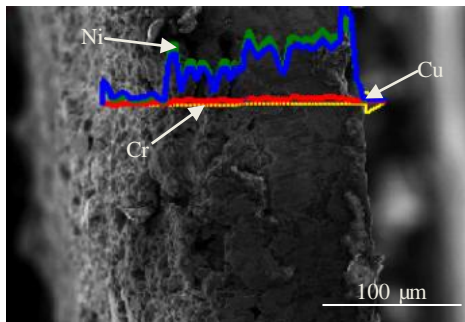


图 3 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的 EDS 线扫描

Fig.3 EDS line scanning of Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode

表 1 Ni-Cr-Fe 三元合金电极材料中金属元素在其他元素中的扩散速率

Table 1 Diffusion rates of metal elements in other elements in

Ni-Cr-Fe ternary alloy electrode materials					
Diffusion element	Base element	$D_0/\times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$Q/\text{kJ mol}^{-1}$	T/K	Diffusion rate/ $\times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Cr	Cu	0.337	195	1338	8.22
Ni	Cu	2.7	236.6	1349	1.86

极材料物质峰基本相同,其主要物相为单相 Ni。这是因为 Ni、Cr 和 Cu 元素在烧结后形成固溶体, Cr、Cu 均为溶于 Ni 中的溶质原子,而固溶体的晶体结构与溶剂元素的晶体结构相同^[10]。

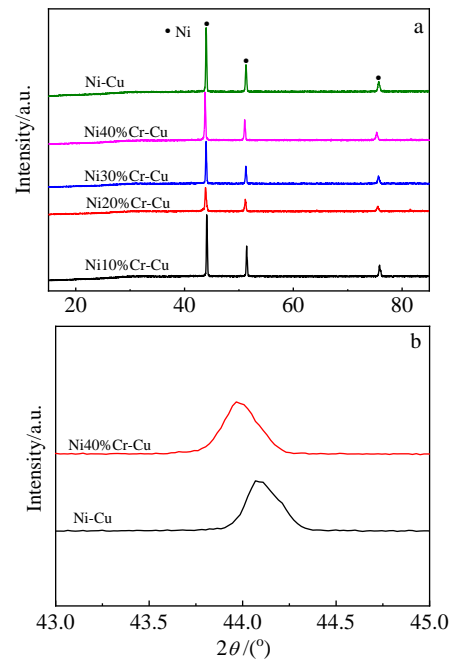


图 4 Ni-Cr-Cu 三元和 Ni-Cu 二元合金电极材料的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode materials (a); magnification of diffraction of peaks of Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode materials and Ni-Cu binary alloy electrode materials (b)

图 4b 所示 Cr 质量分数为 40% 的 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料与 Cr 质量分数为 0% 的 Ni-Cu 二元合金电极材料的(111)衍射峰放大图,由图可清晰地发现 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的衍射峰向左发生了一定量的偏移,

这是由于 Cr 原子和 Cu 原子高度固溶在了 Ni 原子中，发生了晶格畸变。

2.2 电极材料的电化学性能表征

图 5a 所示为 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料在 6 mol/L KOH 溶液中以不同扫描速率测得的稳态循环伏安(CV)曲线，循环伏安曲线可测量 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的双层电容。从图中可以发现在-0.08 V 到-0.4 V 内，Ni-Cr-Cu 多孔合金电极具有稳定的双层电流。因此，在此区间内，平均电流密度：

$$J_{dl,ave} = (|J_c| + |J_a|) / 2 \quad (2)$$

与扫描速率满足以下关系：

$$J_{dl,ave} = (|J_c| + |J_a|) / 2 = C_{dl} (dE / dt) \quad (3)$$

电极表面粗糙度为：

$$R_f = C_{dl} / 20 \mu F \cdot cm^{-2} \quad (4)$$

其中， C_{dl} 是电极的双层电容， J_c 和 J_a 分别为材料阴极和阳极的双层电流密度。

图 5b 所示为 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的平均电流密度与不同扫描速率的关系图。从图中可以发现，其具有良好的线性关系。Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的双层电容值可以由线性曲线的斜率计算得到，并且由此可以计算出 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的表面粗糙度

和真实反应面积，计算得到的不同 Cr 含量的合金电极材料的表面粗糙度规律为： $R_f(0\%Cr, 87.83) < R_f(10\%Cr, 471) < R_f(20\%Cr, 944.3) < R_f(40\%Cr, 2549) < R_f(30\%Cr, 3400)$ 。表 2 为 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料相关的计算结果。结果显示 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的表面粗糙度比 Ni-Cu 二元合金电极材料大，所以 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料具有更大的真实反应面积。

为了更好地比较 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料与 Ni-Cu 二元合金电极材料的析氢催化活性，图 5c 所示为本实验测试的 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料和 Ni-Cu 二元合金电极材料在 6 mol/L KOH 溶液中线性极化曲线。表 2 给出了 2 种合金及纯 Ni 的析氢过电位，Ni-Cu 合金的析氢过电位为-0.31 V vs RHE，交换电流密度为 23 mA/cm²；结果显示 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料具有更低的析氢过电位(-0.13 V vs RHE)，此时交换电流密度为 112 mA/cm²；由图 5c 可知，交换电流密度为 10 mA/cm² 时对应的极化电位为-0.145 V (vs RHE)，表明其更加容易开始析氢反应，并且 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料的阴极析氢电流密度也更大。阴极析氢电流密度反映了析氢反应速率的快慢，析氢电流密度越大说明析氢反应速率越大，反之说明反应速率越小。因此，Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料具有比 Ni-Cu 二元合金电极材料更加优异的析氢催化性能，同时也证明 Cr 元素的加入对于提升 Ni-Cu 二元合金电极材料析氢催化活性有明显的促进作用。

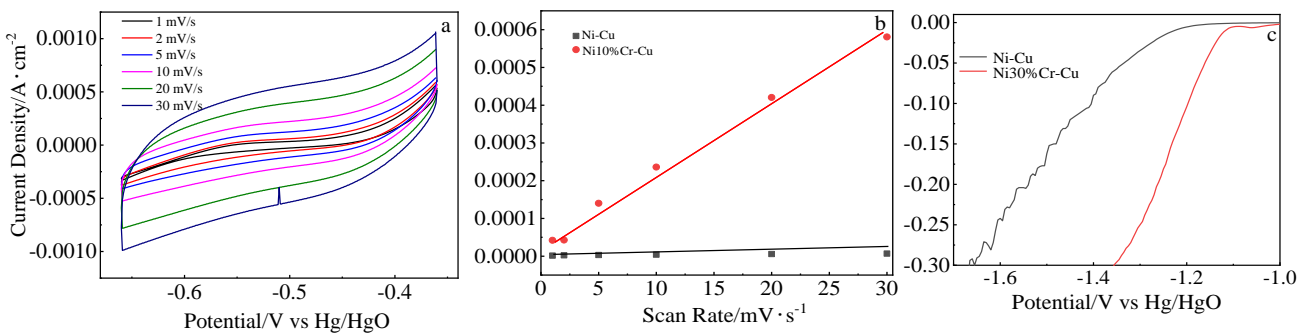


图 5 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料不同扫描速率的循环伏安图; Ni30%Cr-Cu 和 Ni-Cu 二元合金电极材料的电流密度与扫描速率的关系和线性极化曲线

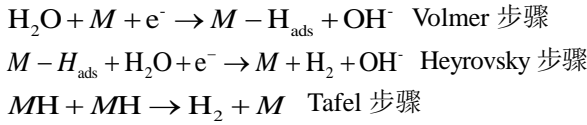
Fig.5 Cyclic voltammogram in the double layer region of Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode materials (a); mean current density as a function of scan rate (b), linear polarization curves (c) of Ni30%Cr-Cu ternary alloy and Ni-Cu binary alloy electrode materials

表 2 Ni-Cr-Cu 三元合金和 Ni-Cu 二元合金电极材料的电化学性能

Table 2 Electrochemical properties of Ni-Cr-Cu and Ni-Cu alloy electrode materials

Electrocatalyst	Tafel slope/ mV dec ⁻¹	I_0 / mA cm ⁻²	R_f	I_0/S_{real} / mA cm ⁻²	Onset potential/V vs Hg/HgO	Potential (10 mA cm ⁻²)/V vs Hg/HgO
Ni-Cu	120.8	23	87.83	0.262	-1.28	-1.23
Ni30%Cr-Cu	87.2	112	3400	3.3×10^{-2}	-1.1	-1.115
Dense Ni ^[11]	107	14.8	17.1	4.3×10^{-4}	-1.57	-1.46

一般认为, 过渡金属在碱性溶液中的一般析氢反应为 Volmer-Heyrovsky 机理或 Volmer-Tafel 机理控制。其由以下式子表示:



其中, M 是金属表面的活性位点, $M-\text{H}_{\text{ads}}$ 是氢原子占据的金属表面。Ni30%Cr-Cu 三元合金薄膜电极材料的塔菲尔斜率为 87.2 mV dec^{-1} , 表面析氢过程由 Volmer-Heyrovsky 步骤控制, 而 Ni-Cu 二元合金电极材料的塔菲尔斜率为 $120.8 \text{ mV dec}^{-1}$, 表面析氢过程由 Volmer 步骤控制^[12]。因此, Cr 元素的添加使电极材料析氢反应由 Volmer 步骤控制变为由 Volmer-Heyrovsky 步骤共同控制, 这表明 Cr 元素的高电负性不仅提高了电极材料对 H 的吸附能力, 而且同时降低了电极材料的脱附作用, 使 Ni30%Cr-Cu 三元合金薄膜电极材料有着合适的 M-H 键能, 即 Ni、Cr、Cu 3 种元素产生了“协同作用”。

为了研究电极材料析氢催化反应过程中的界面状况, 本实验对 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料的电化学交流阻抗谱 (EIS) 进行了分析。图 6 所示为电极材料在 6 mol/L KOH 溶液中以不同析氢过电位测试的 Nyquist 图和 Bode 图, 这 3 个不同的析氢过电位分别是 0、20 和

40 mV, 它们分别代表了电极在开路电位下的析氢催化反应尚未开始和大量进行时的状态。Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料的电化学交流阻抗谱拟合电路模型如图 6a 所示, 其中, R_s 为溶液电阻; CPE 为具有常相位角的电容元件, 常相位角的数值与电极材料的粗糙度有关; R_{ct} 为析氢反应的电阻, 圆弧半径的大小与其数值相关; Z' 是电极材料阻抗的实部; Z'' 是电极材料阻抗的虚部。

在 Nyquist 图中, 圆弧半径越小, 表示测试样品阻抗值越小, 阻碍作用越小, 析氢催化反应越容易发生。表 3 所示为电极材料在不同析氢过电位下所模拟出等效电路中各个电阻的阻值。Ni30%Cr-Cu 三元合金电极电化学交流阻抗谱数据与模拟结果一致, 随着过电位的增加阻抗值在逐渐减小。由此不难发现随着过电位的增大, Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料的电解析氢催化反应活性在逐渐增大, 表现出更好的析氢活性。

2.3 不同因素对催化析氢性能的影响

2.3.1 Cr 含量对催化析氢性能的影响

为了研究 Cr 含量对合金电极材料催化析氢性能的影响, 本实验分别测试了 Cr 含量为 0%、10%、20%、30%、40% 的合金电极材料在 6 mol/L KOH 溶液中, 以 5 mV/s 的扫描速率 LSV (线性极化) 曲线。图 7 所示为记录的线性极化曲线。由图可发现, Cr 含量为 0% 的 Ni-Cu 电极拥有最负的析氢起始电位, 就起始电位而言其析氢性能较差。同时发现, 随着 Cr 含量的逐渐增加, Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的析氢过电位在减小。当 Cr 含量达到 30% 的时候, Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的析氢过电位达到最小为 50 mV, 之后随着 Cr 含量的继续增加, 析氢过电位开始增大。由此可知, Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料在 Cr 含量为 30% 的时候能够表现出更好的析氢活性。

基于 Brewer-Engel 价键理论, 当电极表面同时具有成对的 d 电子轨道和半空的 d 电子轨道, 这样才能在于析氢催化反应中表现出更好的电子传递, 以及 H 原子的吸附和脱附, Ni 原子的价电子层中拥有 2 个成对的 d 电子, Cr 原子的价电子层中具有 5 个半充满 d 电子轨道, 当 Cr、Ni 形成合金时可形成“协同效应”, 当 Cr 原子和

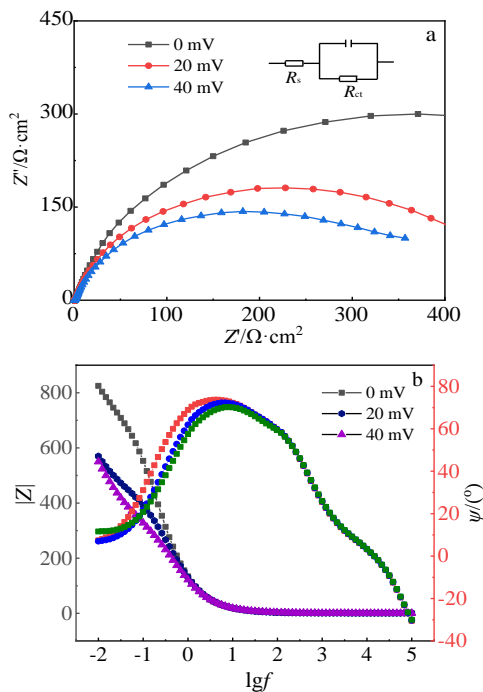


图 6 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的电化学阻抗图谱

Fig.6 EIS results of the porous Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode materials: (a) the Nyquist diagram and (b) the Bode diagram

表 3 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料模拟计算后电化学阻抗值

Table 3 EIS fitting parameters of the porous Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode materials

Overpotential/mV	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{ct}/\Omega \text{ cm}^2$	CPE/F
0	0.821	632	0.0008
20	0.825	414.2	0.00075
40	0.822	361.4	0.00074

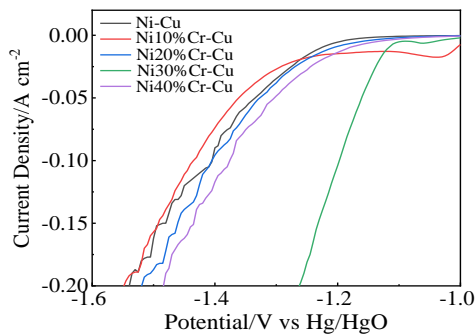


图 7 不同 Cr 含量电极材料的线性极化曲线

Fig.7 Linear polarization curves of electrode materials with different Cr contents

Ni 原子按照一定比例形成合金,可使电极材料表现出最好的催化析氢性能。在催化析氢过程中,电负性高的 Cr 原子使电子由电负性较低的 Ni 向 Cr 转移,即合金电极材料中 Cr 形成 M-H 吸附键,Ni 具有很好的解吸附能力,随着 Cr 原子含量的逐渐增加,吸附作用与解吸附作用逐渐达到平衡,两者产生的“协同效应”将会逐渐增强,随着 Cr 原子含量的持续增加,Ni 原子含量的持续减少,吸附作用持续增强,而解吸附作用持续减弱,两者之间的平衡会逐渐消失,这时两者产生的“协同效应”将会受阻,因此电极材料的催化析氢能力会逐渐减弱^[13]。

2.3.2 温度对析氢性能的影响

图 8 所示为不同温度下 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料在 6 mol/L KOH 溶液中析氢催化活性的线性极化 (LSV) 曲线。如图所示,在不同温度下, Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的线性极化 (LSV) 曲线都呈现出相似的斜率,随着温度的升高,其析氢过电位在逐渐降低,交换电流密度逐渐增大,并且 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的析氢过电位降低程度越来越小。由图可以清晰地发现随着温度的升高,电极材料的电催化活性在不断得到提升。由式 (5)

$$\varphi_H = \varphi_H^0 - 2.303RT \cdot \text{pH} / nF - \eta \quad (5)$$

式(5)中, φ_H^0 为所有参加反应的组分都处于标准状态时的电动势, R 为理想气体常数, T 为温度, n 为电极反应中电子的计量系数, F 为法拉第常数, pH 为酸碱度, η 为对电极相对于标准电极的电动势。

可知,当温度上升时使电极材料的析氢过电位有变负的趋势,但是温度升高降低了溶液的粘度,加快了氢离子的热运动,这样有利于本体溶液中的 H^+ 向双电层传质,减小了溶液的浓度差极化,使析氢过电位降低。由

于温度升高引起溶液的浓度差极化减小的程度较大,因此,2项抵消的结果使极化曲线向右移动^[14]。

2.3.3 溶液浓度对析氢性能的影响

图 9 所示为不同浓度 KOH 下 Ni30%Cr-Cu 电极材料析氢催化活性的线性极化曲线。由图所示,在 6 mol/L KOH 溶液中的电流密度显著高于在 1 mol/L KOH 溶液中的电流密度,并且在氢释放过程中具有较小的过电位。在氢气释放过程中, H_2O 分子和 OH^- 竞争性地吸附在电极表面上,当电极处于高浓度 OH^- 溶液中时,析氢反应会更加剧烈。因此, Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料在 6 mol/L KOH 溶液中表现出更好的析氢性能。这是由于 KOH 溶液的电导率随溶液浓度的增加而增强^[15],从而 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料在 6 mol/L KOH 溶液中表现出更好的析氢性能。

2.4 电极材料的电催化稳定性

图 10 所示为 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料在 0.05 A/cm², 25 °C 的 6 mol/L KOH 溶液中的开路电位曲线。由图可以看出, Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料在 0.02 V 左

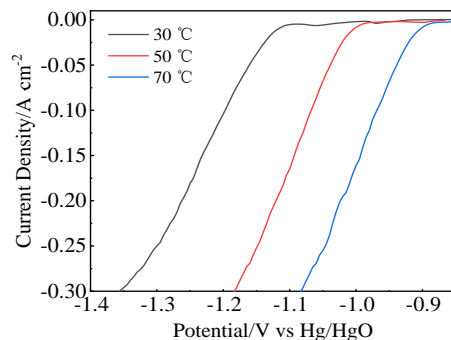


图 8 不同温度下电极材料的极化曲线

Fig.8 Polarization curves of electrode materials at different temperatures

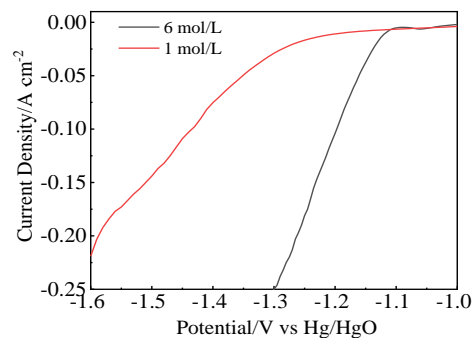


图 9 不同浓度 KOH 下电极材料的极化曲线

Fig.9 Polarization curves of electrode materials in different solution concentrations of KOH

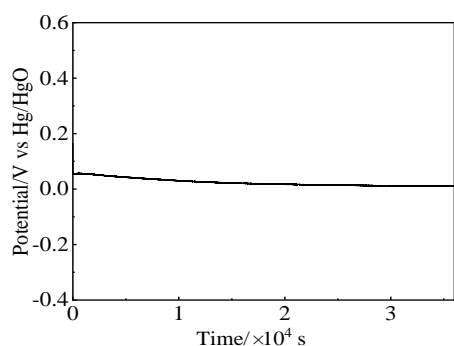
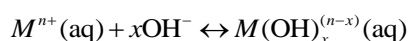
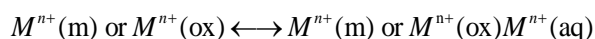


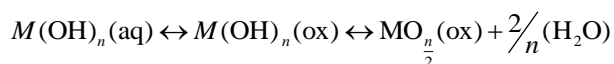
图 10 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的开路电位曲线

Fig.10 Open circuit voltage of Ni-Cr-Cu ternary alloy electrode material

右达到稳定,且一直保持在 0.02 V 左右。Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料表面可能会有钝化膜的形成,其反应如下^[16]:



(where $x=1,2,3,\dots,n+1$)



式中, (m)、(aq)、(ox) 分别为金属, 溶液以及固体氧化物。Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料电位 (η) 由 0.05 V 移动至 0.02 V, 经过 36 000 s 连续电解, 其析氢电位仅移动了 0.03 V, 并且 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的计时电位曲线一直较为稳定, 表明其具有优异的电极稳定性。另外, 长时间的 LSV 测试结果显示 Ni30%Cr-Cu 电极材料可在 914 s 内析出 51 mL 的氢气体积, 电流效率达到了 88.6%, 显示出该材料具有良好的催化效率。

3 结论

1) 采用活化反应烧结法制备了 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料, 并较为系统地研究了 Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料的表面形貌、析氢性能以及析氢机理。

2) Ni-Cr-Cu 三元合金电极材的表面形貌是一种由微米级孔洞组成的多孔结构, 孔洞结构分布相对均匀且元素分布也比较均匀, 形成了较好的三元合金。

3) 室温条件下 Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料在 6 mol/L KOH 的溶液中具有优异的析氢性能。Ni30%Cr-Cu 三元合金电极材料的析氢过电位为仅有 -0.13 V (vs

RHE), 交换电流密度为 112 mA/cm²。相比之下, Ni-Cu 二元合金析氢过电位为 -0.31 V (vs RHE), 交换电流密度为 23 mA/cm²。Ni-Cr-Cu 三元合金电极材料析氢性能的提升来源于 Cr 元素的添加, 并且适当调节 Cr 元素的含量可以增强其析氢性能。上述研究结果对于后续电极材料的研究具有一定的影响。

参考文献 References

- [1] Chu S, Majumdar A. *Nature*[J], 2012, 488(7411): 294
- [2] Du Jingjing(杜晶晶), Li Na(李娜), Xu Jianxiong(许建雄) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2015, 46(9): 9001
- [3] Wang S L, Zhang Y. *Acta Physico-Chimica Sinica*[J], 2011, 27(6): 1417
- [4] Duan Qianhua(段钱花), Wang Senlin(王森林), Wang Lipin(王丽品). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2013, 29(1): 123
- [5] Li Xiaobo(李小波), Zhang Ping(张平). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2010, 24(3): 102
- [6] Xu Zhihua(徐志花), Xu Yu(徐瑜), Yan Chaoxiong(严朝雄) *et al. Micronanoelectronic Technology*(微纳电子技术)[J], 2012, 49(3): 192
- [7] Zhao S N, Huang J, Liu Y *et al. J Mater Chem A*[J], 2017, 5(8): 4207
- [8] Wang Y, Xu F, Jin H *et al. Advanced Materials*[J], 2019, 29(14): 1 605 838
- [9] Don Hongxing, Liu Qiuping, He Yuehui *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(2): 184
- [10] Pan Lihua(潘丽华). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2011
- [11] Yu L P, Lei T, Nan B *et al. Energy*[J], 2016, 97(15): 498
- [12] Qu Yindong(屈银东). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016
- [13] Xiao Y F, Liu Y, Tang Z *et al. RSC Advances*[J], 2016, 56(6): 51 096
- [14] Li X D, Yang J S, Feng X D *et al. Materials Research Express*[J], 2020(7): 1
- [15] Mclean G F, Niet T, Prince-Richard S *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2002, 27(5): 507
- [16] Guo Hetong(郭鹤桐), Qin Qixian(覃奇贤). *Electrochemistry Tutorial*(电化学教程)[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 330

Preparation of Ni-Cr-Cu Alloy Membrane Electrode and Its Hydrogen Evolution Performance

Li Xide, Cao Dehua, Feng Xingdong, Zhang Chuo, Zou Haoran, Li Bin, Li Juying, Xiong Lieqiang, Zheng Xiao,
Yang Junsheng

(Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: Ni-Cr-Cu ternary alloys electrode materials were prepared by activation reaction sintering method with tinplate, Ni powder and Cr powder as raw materials. The phase, constitute morphology and element component of the electrode were characterized by XRD, SEM, EDS. The electrocatalytic hydrogen evolution performance of alloy electrode materials was investigated by cyclic voltammetry curve, linear polarization curve, potentiodynamic polarization curve, electrochemical impedance spectrum. The results show that the Ni-Cr-Cu ternary alloy film electrode has excellent hydrogen evolution performance, and the content of Cr can improve the hydrogen evolution catalytic activity. At room temperature, the catalytic activity of hydrogen evolution of Ni30wt%Cr-Cu ternary alloy electrode material in 6 mol/L KOH solution is the strongest, the hydrogen evolution overpotential is only -0.13 V (vs RHE), the potential is -0.145 V (vs RHE) as the exchange current density of 10 mA/cm², and the open circuit potential (η) of the electrode material is from 0.05 V to 0.02 V after 36 000 s, which only increases by 0.03 V, indicating that the hydrogen evolution electrode has good chemical stability.

Key words: Ni-Cr-Cu; preparation; hydrogen evolution; hydrogen evolution mechanism; electrochemistry

Corresponding author: Yang Junsheng, Ph. D., School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, P. R. China,
E-mail: yangjunsheng2008@163.com