

Ti-Cu 层合电极的电解水析氢性能

孙 伟¹, 杨金城¹, 毛婉君¹, 杨明翰¹, 温 静¹, 邵诗琪¹, 李晓杰²

(1. 大连理工大学 海洋科学与技术学院, 辽宁 盘锦 124221)

(2. 工业装备结构分析国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 目前通过使用粘接剂将催化剂粘接到基体上成为电解水析氢电极的主流制备方式, 但粘接剂本身电阻较大且粘接强度低, 易脱落。金属 Pt 是目前公认的最好的析氢金属电极, 但其昂贵的价格限制了工业上大规模的使用。通过爆炸焊接技术将析气过电位低, 稳定性好和强度高的钛与导电性优异的铜结合, 构筑出一种自支撑钛-铜层合电极。电化学测试表明: 相对于单一金属电极, 钛-铜层合电极在 1 mol/L KOH 溶液中表现出良好的电解水析氢(HER)性能和导电性, 且稳定性优异, 在电流密度为 10 mA cm⁻², 测试时间为 20 000 s 的稳定性测试中电位起伏只有 0.05 V。电解水析氢量测量实验结果中同样能够验证在实际工作中, 钛-铜层合电极具备更优异的析氢性能。利用工作中产生的凹凸不平和富含孔洞的表面形貌暴露出更多的活性位点和电化学活性表面积, 使得层合电极的 HER 性能在长时间工作中不会降低, 还略有提高, 这在电极材料有效制备且降低成本方面, 具有广阔的工程应用前景。

关键词: 爆炸焊接; 层合电极; 碱性电解水制氢; 催化活性; 稳定性

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1963-07

因为燃烧无污染, 质量能量密度大的原因, 氢气成为备受关注新能源之一^[1], 电解水成为制备高纯度氢气的重要方法之一^[2]。而近期氯碱工业的迅速发展带来了严重的污染问题, 碱性电解水技术不仅能够制备氢气, 也能够实现化学碱的回收, 因此碱性电解水制备氢气技术成为当今的热点。电极材料的催化活性是目前制约碱性电解水的主要因素之一, 将粉末状的催化剂通过使用粘结剂与基体结合是当下制备催化活性材料最普遍的方式之一^[3-4], 然而粘结剂本身的导电性较差, 且会屏蔽很多活性位点, 另外, 由于催化剂和基底材料之间存在强应力和附着力低的问题^[5-6], 导致该方法制备的电极在组装和工作过程中非常容易脱落, 不但大大缩短电极的使用寿命, 还会污染电解液。

爆炸焊接通过压力焊和熔化焊耦合方式将不同性能的 2 种及以上金属焊接复合, 得到的层合材料不仅能够继续保持材料原有的特性, 而且综合了多组原金属的物理、化学、力学性能, 具有单一金属无法比拟的综合性能^[7]。金属 Pt 是目前公认最好的析氢金属电极^[8], 然而其高昂的价格极大地限制了

其应用, 且贵金属在长时间电解水过程中稳定性会降低^[9], 因此寻求析氢性能好, 稳定性好且价格低廉的代替金属成为解决该问题的关键。金属钛因其优秀的耐腐蚀性、较低的析气过电位、强度高和尺寸稳定的特点成为电化学工业的热点电极材料, 但是其较高的电阻率成为钛作为电极材料的主要限制因素。本研究从电极材料的组成结构入手, 加入导电性好且价格低廉的铜, 尝试使用爆炸焊接方法复合制备的钛-铜层合金属电极, 兼具钛的稳定性和耐腐蚀性和铜优秀的导电性。此外, 利用电解水过程中铜表面产生的腐蚀坑洞形貌提高了活性位点暴露比, 进一步提升电解水析氢性能和稳定性^[10-11], 同时降低了生产成本和能耗。该层合电极材料在 1 mol/L 的 KOH 溶液中相对于单一金属电极表现出优秀的催化活性, 较快的反应速率和优秀的稳定性, 因此为电极材料提供了一种可选择的、有价值的制备方法, 具有一定的发展前景。

1 实 验

实验使用的原始材料为 T2 紫铜和 TA2 钛, 利用爆炸焊接复合, 实验过程详细介绍可查询文献

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金(12072067, 11702058)

作者简介: 孙 伟, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 大连理工大学海洋科学与技术学院, 辽宁 盘锦 124221, 电话: 0427-2631888, E-mail: sunw911@dlut.edu.cn

[12]。将爆炸焊接制备完成的层合板材切割成尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2.7\text{ mm}$ 的试样后使用导电胶将工作面（层合界面）的背面与铜导线连接，待其凝固后使用金相镶嵌料对其进行镶样，将待测工作面依次使用 150#、800#、1200#、1500#、3000# 的 SiC 金相砂纸进行打磨后，使用高纯氧化铬抛光粉与丝绒、植绒抛光布配合进行抛光。

使用光学金相显微镜（莱卡 DMi8A）观察电极的金相和界面结合情况；使用扫描电镜 COXEM-30 观察稳定性测试前后样品表面的微观形貌变化；使用莱卡体视显微镜对经过稳定性测试后的样品进行腐蚀深度测量。

电化学测试均在上海辰华 CHI660E 电化学工作站上进行。使用标准三电极体系进行电化学测试，制备好的电极样品作为工作电极，汞-氧化汞电极为参比电极，铂丝电极为对电极，电解液使用 1 mol/L 的 KOH 溶液。

电解水析氢性能使用线性扫描伏安法(LSV)测试，扫描速率为 10 mV s^{-1} ，扫描电压为 $0\sim 1.6\text{ V vs. RHE}$ ；将 LSV 测试所得的数据进行处理从而得到电极各自的塔菲尔斜率曲线，具体方法为：将 LSV 测试得到的电位值通过换算得到的相对于可逆氢电极的电位值 ($E_{\text{RHE}}=E_{\text{Hg}/\text{HgO}}+0.0591\text{pH}+0.095$) 作为曲线的纵坐标，电流密度经过 \log 变换作为横坐标，然后选择曲线的线性区间，再线性拟合得到直线的斜率即为塔菲尔斜率，进而得到塔菲尔斜率曲线；使用固定电流密度 (10 mA cm^{-2}) 下计时电位曲线研究电极的稳定性；使用 CV 扫描法计算层合电极的双电层电容 C_{dl} ，因为该值与电极的电化学活性面积(ECSA)成正比，因此可以通过此方法间接得到层合电极活性面积的大小。测试时先确定非法拉第反应区间，测试不同扫速下的 CV 曲线，然后以扫描速率作为横坐标，该区间中间电位对应的电流密度差 ΔJ 的二分之一作为纵坐标，线性拟合后得到直线的斜率即为电极各自的 C_{dl} 值，该值与电极的活性面积成正比。

为了更直观地评测钛-铜层合电极和单一纯金属电极在实际工作中的析氢速率，使用直流电源、H 型电解槽、导气管和有刻度的容器对三者相同恒电压和时间下的析氢量进行了测量。H 型电解槽中间使用 N117 杜邦质子交换膜，阴极反应瓶口处均用密封胶将其密封，以确保生成的氢气全部只从导气管中流出。将 3 种电极作为阴极，铂丝电极作为阳极，直流电源的电压均恒设置为 20 V ，由于阴极反应室上方和导气管中都有气体，需要产生一定

量氢气使得气压达到一定数值后才能在氢气测量装置处出现气泡以测量，所以在导气管末端出现气泡时才开始计时 5 min 。

2 结果与讨论

2.1 层合电极的界面结合

图 1a、1b 分别是使用金相显微镜和扫描电镜得到的层合电极工作界面图像。从图 1a 中可以看出 2 个界面均呈现明显且均匀，规律的波浪状，界面结合良好。相邻两波浪波峰之间的距离为 $70\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ，不同层结合界面的波浪以及同一层结合界面的不同波浪之间的波幅有略微差距，但是大小都在 $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 之间。爆炸焊接技术获得的层合电极由于其波浪状界面，使得其结合强度高于平直界面，且小波状界面的结合强度要优于相同材料下大波状界面的结合强度，从而降低其工作时脱落的风险。同时可以在图 1b 的 SEM 照片中看出 Ti 和 Cu 2 种材料的界面结合紧密，未存在明显的裂纹和孔洞等缺陷。

为更准确直观地观察和分析结合界面的成分、厚度和元素的扩散、分布规律，通过使用 SEM 和 EDS 能谱仪对结合界面单个波浪进行线扫描和面扫描。EDS 线扫描和面扫描结果分别如图 2a、2b 所示，可以看出钛和铜之间有轻微扩散，扩散层的厚度大概为 $6\text{ }\mu\text{m}$ ，该区域的形成原因是钛和铜在爆炸焊接制备过程中产生的高温高压下，引起了结合界面处元素扩散和转移，结合界面适当的元素扩散能够有效地提高界面结合强度^[13]，因此爆炸焊接制备的层合电极实现了机械结合和冶金结合 2 种结合方式。

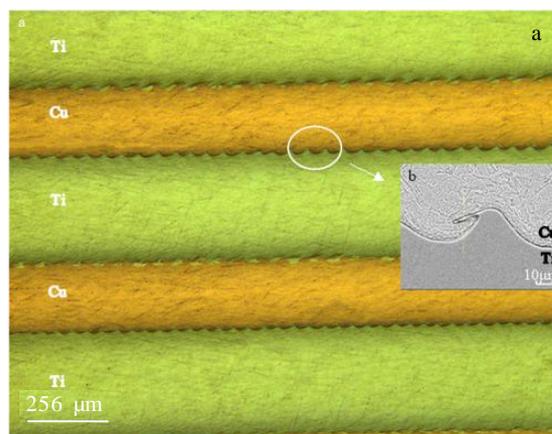


图 1 Ti-Cu 层合电极微观形貌金相和 SEM 照片
Fig.1 Metallographic (a) and SEM (b) images of Ti-Cu laminated electrodes

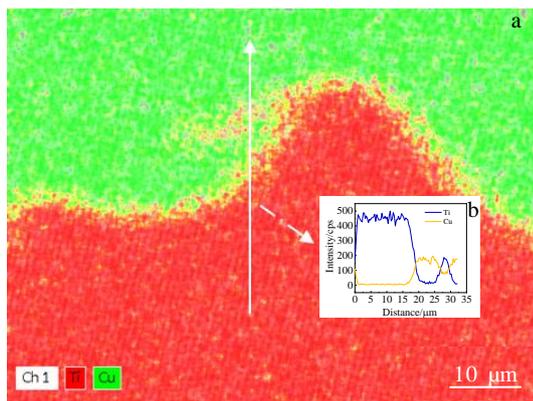


图 2 Ti-Cu 层合电极 EDS 线扫描和面扫描分析

Fig.2 EDS mapping (a) and line scan (b) analysis of Ti-Cu laminated electrode

2.2 层合电极在电解水析氢中的电化学性能

使用电化学工作站在传统标准三电极体系下测试相同体积、工作面积的纯铜、纯钛、钛-铜 HER 性能, 结果如图 3a 所示, 可以看出在 1 mol/L KOH 碱性电解液中, 当电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, 钛-铜层合电极的过电位和纯铜接近, 其中钛-铜层合电极的过电位为 0.547 V , 纯铜电极的过电位为 0.424 V , 纯钛电极的过电位最大, 达到 0.782 mV , 几乎不具备析氢的能力。但是当电流密度增大时, 钛-铜层合电极的过电位逐渐成为三者中最小的, 且其优势随着电流密度的增加而愈加明显。当过电位为 1.4 V 时, 纯钛电极的电流密度只有 72 mA cm^{-2} , 纯铜电极的电流密度为 255 mA cm^{-2} , 而钛-铜层合电极的电流密度则达到 679 mA cm^{-2} , 分别是纯钛和纯铜的 21.4 倍和 6.5 倍。由此可知三者碱性电解析氢反应中, 钛-铜层合电极的催化活性最好。钛中加入了导电性更好的铜, 是导致催化活性升高的主要原因^[14]。同样, 纯钛的导电性差, 这是催化能力弱的原因, 且纯钛的析氢反应催化活性最差, 在过电位达到 1.45 V 时曲线出现严重的波动甚至震荡现象。相比之下, 纯铜和钛-铜层合电极并未出现严重的震荡现象, 只有细微的波动, 在 LSV 曲线中表现为轻微的不平滑, 这是反应过程中产生气泡的缘故^[15], 是正常的实验现象, 且钛-铜层合电极曲线出现不平滑现象时的过电位更大, 这也说明钛-铜层合电极的稳定性是三者中最好的。对比结果表明钛-铜层合电极在降低析氢过电位的同时, 提高了电极的工作稳定性和持久性。

为进一步研究纯铜、纯钛和钛-铜层合电极的析氢反应速率和催化反应的动力学过程, 分析出各电

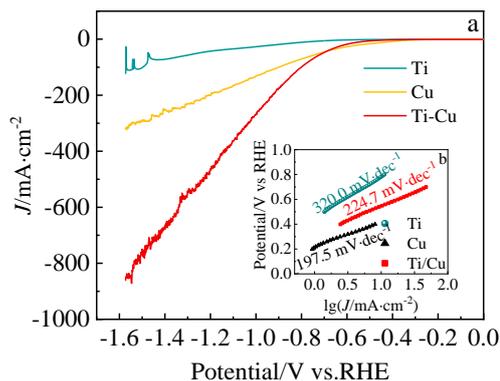


图 3 3 种材料在 1.0 mol/L KOH 溶液中的线性扫描伏安 LSV 和 Tafel 斜率

Fig.3 Linear scanning voltammetry (LSV) plots (a) and Tafel slope plots (b) for three materials in 1.0 mol/L KOH solution

极的塔菲尔 (Tafel) 曲线图 ($\lg|j| \sim \eta$)。一般来说, 塔菲尔曲线的斜率能够间接反映出电极的催化性能, 斜率越小, 反应阻力越小, 越有利于反应动力学, 材料的 HER 反应动力学速率越高^[16-17]。由图 3b 可以看出, 3 种电极材料中, 纯钛的塔菲尔斜率最大, 为 320 mV dec^{-1} , 钛-铜层合电极和纯铜电极非常接近, 分别为 224.7 、 $197.5 \text{ mV dec}^{-1}$ 。这得益于钛-铜层合电极中加入了导电性更出色的铜, 使得电极中电子转移速度得以明显提升^[18], 从而使得相对于纯钛, 钛-铜层合电极反应动力学速率得到 45% 的提升。

用 CV 扫描法计算得到了各个电极材料的双电层电容 C_{dl} 以间接得到其电化学活性表面积^[19]。从图 4d 中可以看出, 3 种电极材料的电流密度都随着扫速的增加而增加, 表现出不同大小的双电层电容, 其中钛-铜的 C_{dl} 值最大, 为 $7.05 \times 10^{-4} \text{ mF cm}^{-2}$, 纯铜与纯钛电极的 C_{dl} 值相近, 仅分别为 1.08×10^{-4} 和 $3.30 \times 10^{-5} \text{ mF cm}^{-2}$, 可见钛-铜层合电极相对于纯铜和纯钛电极, 其电化学活性面积有了显著提高, 间接表明其 ECSA 是三者中最大的, 有利于 HER 性能的提高^[20]。

为进一步评估 3 种电极材料的电催化效率, 在实际工程使用中, 除电极材料本身的催化活性十分重要外, 电极的稳定性和寿命同样能够影响生产的成本和效率, 所以电极材料的稳定性也是评价材料性能的重要指标^[21]。使用计时电流法测试 3 种电极材料的稳定性, 3 种材料的电流密度均设置为 10 mA cm^{-2} , 测试时间均为 $20\,000 \text{ s}$ 。从图 5 中可以看出, 纯钛电极在测试开始不久后电位迅速上升, 上升幅度达到 6 V 左右, 测试进行大概 2300 s 后开始稳定, 一直

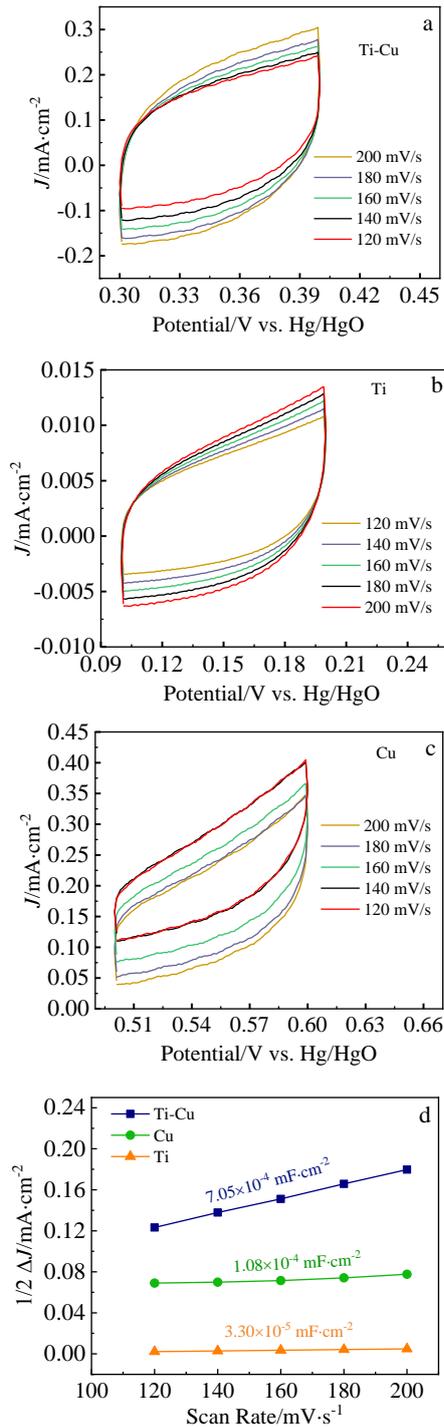


图 4 Ti-Cu、Ti、Cu 在不同扫速下的伏安分析 (CV) 曲线和双层电容曲线图

Fig.4 Voltammetric (CV) curves (a-c) and double layer capacitance curves (d) at different sweep rates

持续到 20 000 s 测试结束时电位幅度一直维持在 1 V 以内, 这是因为钛在电解液中通电后表面迅速生成一层致密、稳定且电阻率极高的钝化膜, 从而使得施加电位迅速升高且逐渐稳定并维持在较高的

电位上; 纯铜的电位变化幅度在 2 V 之内, 但是前段变化频率高, 在曲线上表现为震荡严重, 12 000 s 后趋于平稳。3 种电极材料中钛-铜层合电极的稳定性最好, 20 000 s 的测试中, 曲线一直平稳, 变化幅度在 0.05 V 以内, 是纯铜的 1/40, 是纯钛的 1/120。说明钛-铜层合电极在该电流密度下能够保持其催化性能不降低。

2.3 钛-铜层合电极稳定性测试前后性能对比分析

为更直观全面地分析 Ti-Cu 层合电极工作前后性能变化原因, 对经过稳定性测试后的电极进行了微观形貌、腐蚀情况分析 and 电化学性能对比。图 6 为 Ti-Cu 层合电极经过电流密度为 $10 mA \cdot cm^{-2}$, 时间均为 20 000 s 的稳定性测试后的 SEM 微观形貌。可以看出, Ti 层由于其优秀的耐腐蚀性, 未见明显的变化, 这是由于 Ti 表面极易生成一层致密的钝化膜将其与电解液分隔开^[22], 从而使得腐蚀反应难以进行; 而 Cu 层表面则出现非常多且明显的腐蚀坑洞, 漩涡处腐蚀情况更为严重, 漩涡内部的 Cu 已经被大部分腐蚀 (图 7b)。从图 7b 可以看出稳定性测试后, 距离

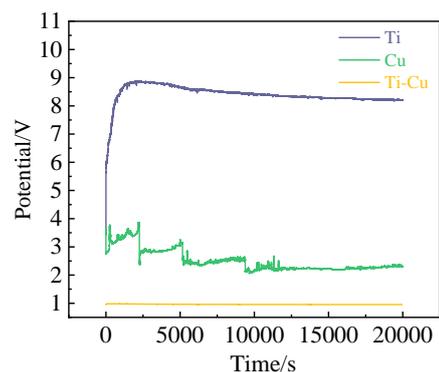


图 5 Ti-Cu、Ti、Cu 在 1.0 mol/L KOH 溶液中的稳定性
Fig.5 Stability of Ti-Cu, Ti, Cu in 1.0 mol/L KOH solution

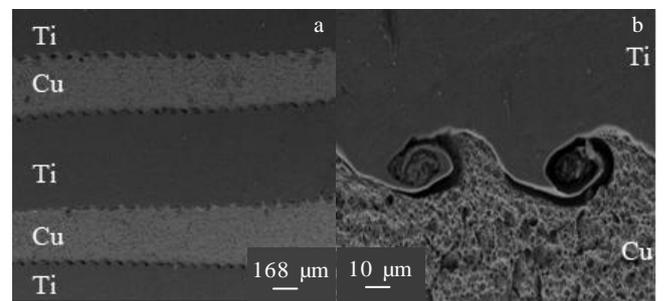


图 6 Ti-Cu 层合电极稳定性测试后微观形貌低倍和高倍 SEM 照片

Fig.6 Low magnification (a) and high magnification (b) SEM images of Ti-Cu laminated electrode after stability testing

Ti-Cu 结合界面较远的 Cu 部分被腐蚀深度约为 8 μm , 而靠近结合界面处的 Cu 被腐蚀的深度更大, 为 12 μm , 这是由于钛和铜存在电位差, 二者连接且置于电解液中时形成腐蚀电池, 在此电偶对中, 铜作为阳极, 失电子发生氧化反应, 被腐蚀^[23], 而钛虽然本身电位也较负 ($E_{\text{Ti}/\text{Ti}^{2+}} = -1.63 + 0.0293 [\text{Ti}^{2+}]$ vs. V_{SHE}), 但是其表面能够迅速形成一层致密且稳定的钝化膜将其与电解液阻隔开, 从而作为阴极, 发生还原反应^[24]. 因此钛表面的钝化膜对腐蚀反应有双重影响, 一方面, 钝化膜的腐蚀电位比钛本身更负, 增加了与电偶对另一方即铜之间的电位差, 增加了电偶腐蚀反应进行的趋向; 另一方面, 钛表面的钝化膜由于导电性非常差, 使得电子转移受阻, 阻碍还原反应的进行, 从而延缓了腐蚀反应的速率^[25]. 由于发生腐蚀反应时的电子转移距离更短, 因此在电偶对连接处的腐蚀速率更高, 该处发生的腐蚀情况相对于距离爆炸焊接界面较远的部分更为严重, 使得原本较为平滑的电极表面在通电后变得凹凸不平且具有非常多孔洞, 而这也增加了电极的表面积, 为 HER 反应提供高的活性面积和高的活性位点暴露比和利用率^[26], 使得析氢反应具有更多的场合。在使用 CV 扫描法间接获得活性比表面积测试中也证实了该结论, 从图 8b 中可以看出经过稳定性测试后的钛-铜层合电极的双电层电容 C_{dl} 为 $8.27 \times 10^{-4} \text{ mF cm}^{-2}$, 比测试前增加了 17.3%。从图 9a 中也能够看出经过稳定性测试后的钛-铜层合电极在 LSV 的测试中也有了明显的性能提升, 当电流的密度为 10 mA cm^{-2} 时的过电位只有 0.421 V, 比测试前的 0.547 V 降低了 23%。在图 9b 中可以看到

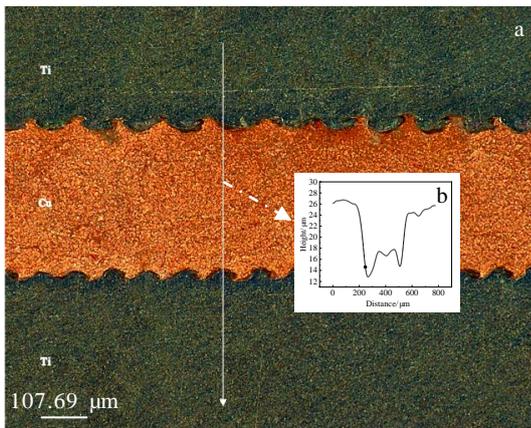


图 7 Ti-Cu 层合电极稳定性测试后体视显微镜微观形貌及腐蚀深度
Fig.7 Morphology of Ti-Cu laminated electrode after stability test (a) and corrosion depth (b)

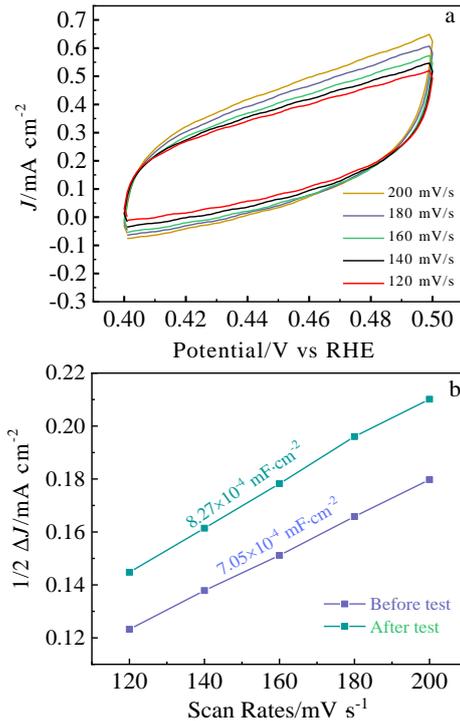


图 8 Ti-Cu 层合电极稳定性测试后在不同扫速下的伏安 (CV) 曲线和测试前后双电层电容曲线
Fig.8 Voltammetric analysis (CV) curves at different sweep rates after Ti-Cu laminated electrode stability test (a) and double layer capacitance curves before and after the test (b)

测试前后, 钛-铜层合电极的塔菲尔斜率变化不大, 只增加了 2%。说明钛-铜层合电极在实际电解水析氢反应中比单一电极拥有更好的性能, 且具有明显的稳定性优势^[27], 能够在实际工作中保持稳定甚至更高的催化活性。

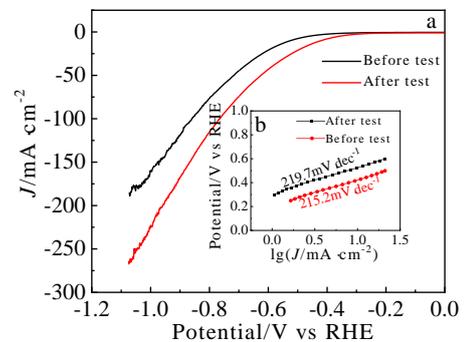


图 9 Ti-Cu 层合电极稳定性测试前后 LSV、塔菲尔斜率对比
Fig.9 Comparison of LSV (a) and Tafel slope (b) before and after stability test of Ti-Cu laminated electrode

2.4 电解制氢实验结果分析

从碱性电解水析氢量测量实验中可以看出,纯钛电极表面在通电后迅速出现气泡,但是出气量很低,可以忽略,这是因为施加电压为 20 V 时,钛表面迅速形成一层导电性极差的钝化膜,使得反应难以进行。在相同时间和相同电压下(5 min, 20 V),纯铜和钛铜层合电极的氢气生成量分别为 12.5 和 17.5 mL。该结果直观验证了钛铜层合电极在电解水制氢中拥有比单一金属纯铜、纯钛更优异的析氢性能。

本工作提供的电极性能优良、价格低廉、工艺简单,为探索电解水制氢电极的设计构建提供了新的思路 and 方向。

3 结论

1) LSV 测试显示,当过电位为 1.4 V 时,钛-铜层合电极的电流密度在三者中最大,达到 679 mA cm^{-2} ,表现出优异的电催化析氢性能,其原因在于钛-铜层合电极的电活性比面积是纯铜的 6.5 倍,是纯钛的 21.4 倍,为 HER 析氢反应提供更多的反应场合和活性位点。

2) 计时电位法稳定性测试显示,钛-铜层合电极表现出非常优异的稳定性。在设置电流密度为 10 mA cm^{-2} ,测试时间 20 000 s 期间,钛-铜层合电极的电位起伏仅不到 0.05 V,是纯铜电极的 1/40,纯钛电极的 1/120。稳定性测试后,钛-铜层合电极的 HER 催化活性具有较明显的提升, 10 mA cm^{-2} 时的过电位比稳定性测试前降低了 23%。

3) 电解水析氢量测试实验中钛铜层合电极在 20 V 恒电压下电解 5 min 后的析氢量为 17.5 mL,纯铜为 12.5 mL,纯钛由于高电压下表面生成的钝化膜导致析氢量极少以致未有效测量到析氢量。

参考文献 References

- [1] Wu Kaiyao, Meng Yuying, Xu Jincheng *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2020, 188: 135
- [2] Wang Xingyi(王星懿), Wang Yu(王玉), Sheng Minqi(盛敏奇). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2019, 38(17): 942
- [3] Li H, Xu S M, Yan H *et al.* *Small*[J], 2018, 14(19): e1800367
- [4] Tong Shanshan(佟珊珊), Wang Xuejing(王雪靖), Li Qingchuan(李庆川) *et al.* *Chinese Journal of Analytical Chemistry*(分析化学)[J], 2016, 44(9): 1447
- [5] Zou X, Chen F, Deng M *et al.* *J Colloid Interface Sci*[J], 2022, 614: 617
- [6] Wang Y J, Qiao J, Baker R *et al.* *Chem Soc Rev*[J], 2013, 42(13): 5768
- [7] Zhou Shenggang(周生刚), Wang Tao(王涛), Sun Lida(孙丽达). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(10): 15
- [8] Sun Tao, Zhang Guoqiang, Xu Dong *et al.* *Materials Today Energy*[J], 2019, 12: 215
- [9] Wang Rongyue, Xu Caixia, Bi Xuanxuan *et al.* *Energy Environ Sci*[J], 2012, 5(1): 5281
- [10] Bae S Y, Jeon I Y, Mahmood J *et al.* *Chemistry*[J], 2018, 24(69): 18 158
- [11] Xiong Q, Wang Y, Liu P F *et al.* *Adv Mater*[J], 2018, 30(29): 1 801 450
- [12] Hokamoto Kazuyuki, Nakata Kazuhiro, Mori Akihisa *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 472(1-2): 507
- [13] Cosas Fernandes João P, Federico Carlos E, Lentzen Esther *et al.* *Polymer Testing*[J], 2023(1): 121
- [14] Liu Chao, Zhao Guangyu, Sun Kening. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(52): 30 646
- [15] Naquet P, Kerr E W, Vickers S D *et al.* *Prog Lipid Res*[J], 2020, 78: 101 028
- [16] Liao Fan, Shen Wen, Sun Yuyang *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2018, 6(11): 15 238
- [17] Shi Jialun(施嘉伦), Sheng Minqi(盛敏奇), Ma Kaiwen(马凯文). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2021, 40(7): 501
- [18] Zhang Tong, Wu Mengying, Yan Dongyang *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 43: 103
- [19] Castelo-Quibén Jesica, Abdelwahab Abdalla, Pérez-Cadenas Mar ía *et al.* *Journal of CO2 Utilization*[J], 2018, 24: 240
- [20] Zeng Qingle(曾庆乐), Liu Xiaochao(刘小超), Liu Chao(刘超) *et al.* *Acta Materiae Compositae Sinica*(复合材料学报)[J], 2021, 38(11): 3764
- [21] Zhang Wei, Li Daohao, Zhang Longzhou *et al.* *Journal of Energy Chemistry*[J], 2019, 39: 39
- [22] Xia Hongbo(夏鸿博), Wang Shaogang(王少刚), Ben Haifeng(贲海峰). *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*(石油化工腐蚀与防护)[J], 2014, 31(1): 6
- [23] Wei Huan, Hou Lifeng, Cui Yanchao *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2018, 28(4): 669
- [24] Chen Yunfei(陈云飞). *Research on Corrosion Behavior*

- and Antifouling Performance of Titanium-Galvanic Couple*(钛-铜电偶对的腐蚀行为及防污性能研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2018
- [25] Zhao Pingping(赵平平), Song Yingwei(宋影伟), Dong Kaihui(董凯辉) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2022, 32(6): 1529
- [26] Rong Jian(荣坚). *Studies on the Preparation and Electrocatalytic Performance of Metal-Organic Framework and Their Derivative*(金属有机框架及其衍生复合材料的制备与电催化性能研究)[D]. Nanjing: Jiangsu University, 2021
- [27] Huang Wenfang(黄文芳), Zhu Peixian(竺培显), Yang Xiuqin(杨秀琴) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1844

Hydrogen Precipitation Performance of Ti-Cu Laminated Electrodes in Electrolytic Water

Sun Wei¹, Yang Jincheng¹, Mao Wanjun¹, Yang Minghan¹, Wen Jing¹, Shao Shiqi¹, Li Xiaojie²

(1. School of Ocean Science and Technology, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China)

(2. State Key Laboratory of Structural Analysis of Industrial Equipment, Dalian 116024, China)

Abstract: Currently, bonding the catalyst to the substrate by adhesive is the mainstream way to prepare electrodes for hydrogen precipitation in electrolytic water, but the adhesive itself has a high resistance and low bonding strength, and is easy to fall off. Metal Pt is currently recognized as the best metal electrode for hydrogen precipitation, but its expensive price limits the industrial use on a large scale. A self-supporting titanium-copper laminate electrode was constructed by combining titanium, which has low overpotential for gas precipitation, good stability and high strength, with copper, which has excellent electrical conductivity, through explosion welding technology. Electrochemical tests show that the laminated electrode exhibits good electrolytic hydrogen precipitation (HER) performance and conductivity and excellent stability in 1 mol/L KOH solution with a potential fluctuation of only 0.05 V at a current density of 10 mA cm⁻² and a stability test time of 20 000 s. The uneven and porous surface morphology produced during operation can be used to expose more electrodes. The experimental results of hydrogen precipitation measurement in electrolytic water also verify the superior hydrogen precipitation performance of titanium-copper laminated electrodes in practice. The surface morphology exposes more active sites and electrochemically active surface area, so that the HER performance of the laminated electrode will not decrease and even slightly improves during long-time operation, which provides an effective and cost-reducing direction for electrode material preparation and has a broad engineering application prospect.

Keywords: explosion welding; laminated electrodes; alkaline electrolytic hydrogen production; catalytic activity; stability

Corresponding author: Sun Wei, Ph. D., Associate Professor, School of Ocean Science and Technology, Dalian University of Technology, Panjin 124221, P. R. China, Tel: 0086-427-2631888, E-mail: sunw911@dlut.edu.cn