

# 氢在活性共沉积 Pt/Co 电极上的析出

郑秋容 (无锡轻工大学, 无锡, 214036)

黄海涛 (University of ST Andrews, ST Andrews, Fife KY16 9ST, UK.)

沈培康 (厦门大学, 厦门, 361005)

**摘要** 研究了在用活性沉积方法制备的 Pt/Co 电极上的析氢反应。在室温下负载量为  $10\text{mg}/\text{cm}^2$  的 Pt/Co 在  $7\text{mol}/\text{L}$  KOH 溶液中以  $1\text{A}/\text{cm}^2$  电流密度析氢的过电位小于  $150\text{mV}$ 。初步研究发现 Pt/Co 电极用表面薄层 Nafion 膜修饰能大大提高其使用稳定性。

**主题词** 氢过电位; 电极; 铂; 钴

**中图分类号** O646.541

## 0 前 言

析氢反应是电化学工业中最基本的一种反应,也是耗电最大的一种反应。降低能量的消耗关键要降低析氢反应的过电位。析氢反应在固体电极上是一种非均相吸附反应,其反应速度极大地依赖于电极的物理性质。因此,开发高性能析氢电极的方法除了选择高交换电流密度,低塔菲尔斜率的材料外,还要优化电极的结构和增加比表面积。

镍基电极是研究得最为广泛的一种析氢材料,它在碱性溶液中有很高的稳定性,而且价格相对比较便宜。但是,镍对析氢反应具有中等过电位。铂虽具有最高的活性,但它的昂贵价格限制了它的实际应用。因而,利用尽量少的铂制备成多孔高比表面电极是一种切实可行的方法。

利用活性电沉积技术(即在沉积过程中不断通氧气,使氧参与还原并沉积形成氢氧化物)所制备的钴电极具有比表面积非常大,孔隙率很高,由大小不同的孔组成交错网络结构<sup>[1,2]</sup>。作者主要利用这一技术沉积,用铂修饰的钴电极,旨在进一步提高钴电极在碱性溶液中析氢反应的性能。

## 1 实 验

Pt/Co 用活性电沉积方法制备在面积为  $0.5\text{cm}^2$  的 60 目镍网上,沉积前镍网在稀盐酸中用超声波清洗 20min,然后用蒸馏水冲洗、干燥。以钴片(99.5%)为阳极,在不同铂氯酸浓

收稿日期: 1995 06 17

度的  $0.25\text{mol/L CoCl}_2$  的溶液中,以  $20\text{mA/cm}^2$  的电流密度,并以  $100\text{ml/min}$  的速度连续通氧气,在室温下进行沉积。

Pt/Co 电极对析氢反应的性能以恒电位方式在  $7\text{mol/L KOH}$  溶液中,分别在  $18\text{C}$  和  $80\text{C}$  下表征。电解池以铂作辅助电极,  $\text{Hg/HgO}$  为参比电极。鲁金毛细管尖端与研究电极之间的欧姆降用断电流法进行校正。所用化学药品均是分析纯,溶液用二次去离子水配制。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Pt/Co 电极在碱性溶液中的循环伏安特性

图 1 表示新鲜制备的 Co 和 Pt/Co 电极在  $7\text{mol/L KOH}$  溶液中的循环伏安图。扫描速度为  $5\text{mV/S}$ , 电位选择在析氢和析氧之间。两种电极分别在  $0.25\text{mol/L CoCl}_2$  和  $0.25$

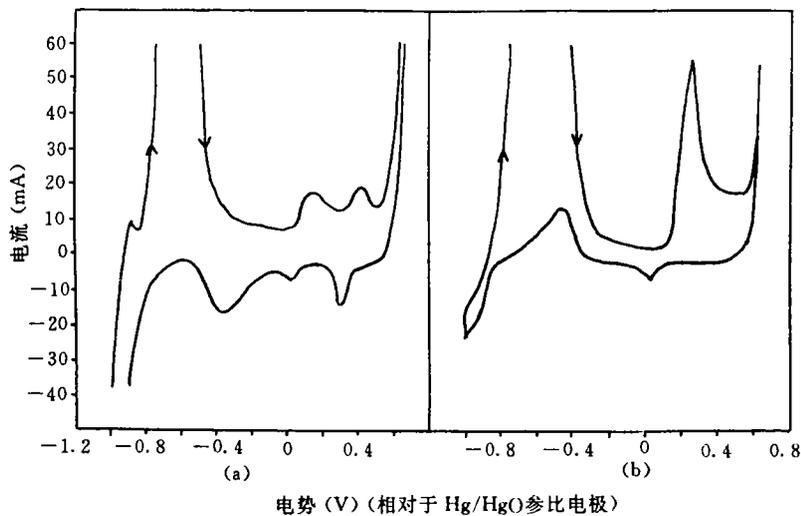


图 1 活性电极循环伏安图

(a) 活性电沉积 Pt/Co 电极 (b) 活性电沉积 Co 电极

( $7\text{mol/L KOH}$  溶液中的循环伏安图。扫描速度为  $5\text{mV/s}$ , 温度  $18\text{C}$ )

$\text{mol/L CoCl}_2 + 1\text{mmol/L}$  铂氯酸溶液中以  $20\text{mA/cm}^2$  恒电流并以  $100\text{ml/min}$  通氧气沉积  $30\text{min}$ 。扫描前电极在  $-0.93\text{V}$  (相对于  $\text{Hg/HgO}$  参比电极) 预极化  $0.5\text{h}$ 。钴电极显示在  $-0.55\text{V}$  和  $0.26\text{V}$  有两个阳极峰(图 1b), 这分别属于吸附态  $\text{Co(OH)}$  形成的氢氧化钴层和  $\text{Co(OH)}_2$  的进一步氧化<sup>[3]</sup>。当电位扫描至  $0.6\text{V}$  时, 析氧开始, 在约  $0.04\text{V}$  处的阴极峰与  $0.26\text{V}$  的阳极峰有关。对于 Pt/Co 电极(图 1a)第二个峰从  $0.26\text{V}$  移到约  $0.15\text{V}$  处, 而且在  $0.4\text{V}/0.3\text{V}$  处有一对氧化还原峰, 这对峰在铂黑电极上同样观察到<sup>[4,5]</sup>, 解释各异, 本文不在此过多阐述。根据能斯特公式计算  $\text{PtO/Pt}$  对在  $7\text{mol/L KOH}$  溶液中的电位为  $0.056\text{V}$ 。因此, 在  $0.15\text{V}$  处的峰可能是 Pt 和  $\text{Co(OH)}_2$  氧化峰的重叠, 峰值的降低是因为 Pt/Co 电极的负载量低于纯 Co 电极, 从图上还可看到, 在 Pt/Co 电极上析氢较早开始, 表明活性的明显提高。

### 2.2 Pt/Co 电极的析氢性能

Pt/Co 电极(电极沉积物的总重量为  $10\text{mg/cm}^2$ )及活性电沉积 Co 电极( $13.6\text{mg/cm}^2$ )

在室温下的稳态析氢性能见图 2。很明显, Pt/Co 电极的活性比 Co 电极要高得多。文献[3]报道, 活性电沉积 Co 电极(93mg/cm<sup>2</sup>) 在与本实验相同条件下当电流密度为 1A/cm<sup>2</sup> 的析氢过电位为 0.362V。而 Pt/Co 电极(10mg/cm<sup>2</sup>) 只有 0.148V。图 3 比较了在含不同铂氯酸浓度溶液中制备的 Pt/Co 电极分别在 18 C 和 80 C 下以 300mA/cm<sup>2</sup> 恒电流析氢时的过电位。最好的数据在 80 C 时析氢过电位仅 80mV, 明显优于在铂电极上的数据(50 C 为 0.32V, 100 C 为 0.16V)<sup>[4]</sup>。

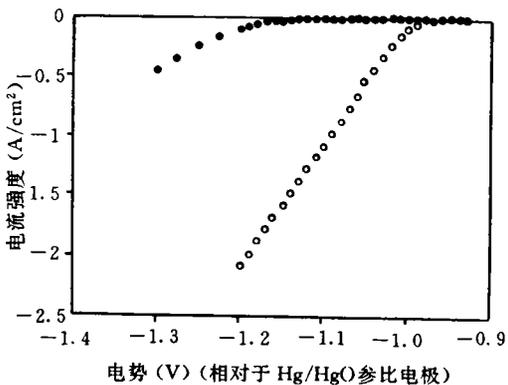


图 2 氢在活性电极上析出的极化曲线

1 Co 电极(0mmol/L Pt) 2 Pt/Co 电极(2.5mmol/L Pt)  
(Pt/Co 电极在含 0.25mmol/L 铂氯酸溶液中制备)

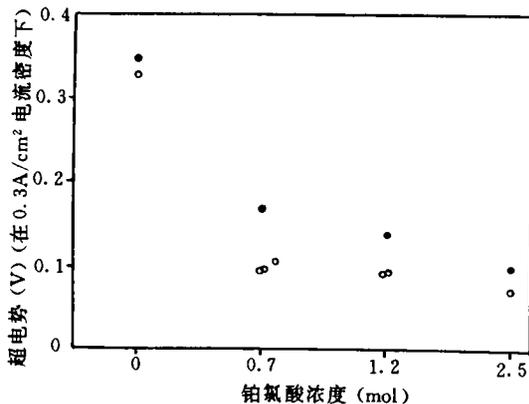


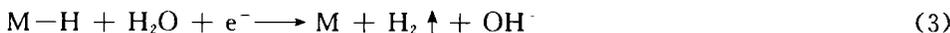
图 3 电极的析氢超电势比较

● 18 C □ 80 C  
(7mol/L KOH 溶液)

图 4 为活性电沉积 Co 电极和 Pt/Co 电极在 18 C 时的典型塔菲尔曲线。纯 Co 电极的塔菲尔曲线显示单一线性区, 斜率为 69mV, 与报道的数据相当<sup>[3]</sup>。析氢反应在各种不同电极上表现为不同的塔菲尔斜率、交换电流及 pH 依赖性, 这是由于析氢反应包含有特征吸附的中间物。对于周期表中第八族金属和铂系金属电极, 有两种反应机理已被接受。其中 Volmer-Tafel 机理认为析氢反应由氢的电化学吸附步骤和化学脱附步骤所组成:



式中 M 代表固体金属原子。而 Volmer-Heyrovsky 机理认为在氢的电化学吸附步骤(1)后接着是氢的电化学脱附:



反应机理取决于 M-H 键的强度。Trasatti<sup>[6]</sup>提出铂系金属具有中等强度的 M-H 键和高交换电流密度; 而铁系金属具有较低的 M-H 键强度和中等交换电流密度。铁系金属在碱性溶液中的典型塔菲尔斜率为 100~130mV<sup>[7,8]</sup>, 表明步骤(1)是速度决定步骤。在活性电沉积 Co 电极上斜率变小的原因可能是由于其高比表面积, 对于气体析出反应, 多孔电极结构是非常有意义的。因为交换电流密度可以随电极比表面积的增加而提高。

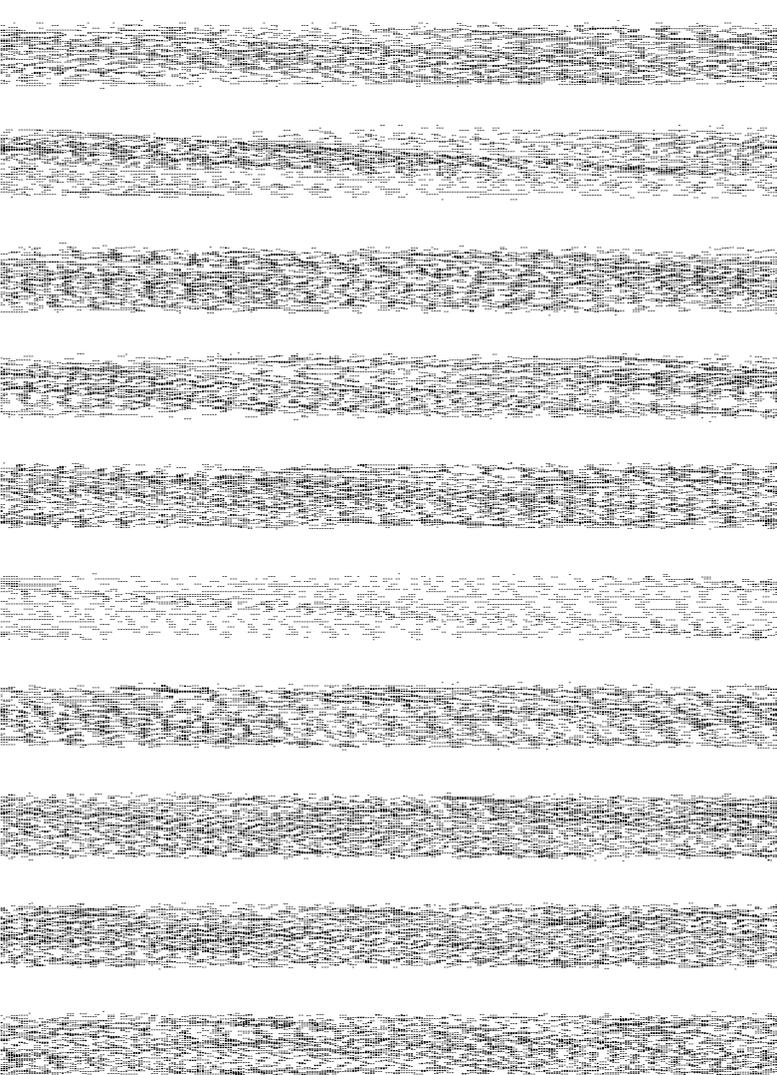
然而, 在 Pt/Co 电极上显示两个线性区, 低电位区的斜率为 21mV, 高电位区为 113mV。Tilak 等人<sup>[7]</sup>观察到铂电极在 15%NaOH/17%NaOH 溶液中(95 C) 也呈现两个线性区, 斜率分别为 65mV 和 170mV, 表明步骤(3)为速度决定步骤。Pt/Co 电极的塔菲尔斜率特别低, 说明微量铂的存在进一步增加了活性电沉积 Co 电极的催化活性, 而且活性电沉积得到的高比表面积使得催化剂的利用率大大提高。



电子扫描显微惰性电沉积的

(b) Pt/Cd(a) Co 电极

织集状聚体在电沉积过程中  
能起到的作用是使沉积物  
在电极表面形成均匀的沉积  
层而不发生枝晶生长现象  
同时还能使沉积物具有较高的



饰后的电极,内阻有所增加。在同样的电流密度下极化,其欧姆降显然略高一点。

### 3 结 论

利用活性电沉积技术可以制备含有微量铂、具有高催化活性的 Pt/Co 电极,主要是这种方法制备的电极具有大小孔洞,结构合理的高比表面积,使少量共沉积的铂得到充分利用,同时铂的存在也提高了其催化活性。

从实际应用考虑,电极的寿命长短是非常重要的指标。利用薄层 Nafion 膜对电极表面修饰大大减少了电极的衰变性能,这为提高电极稳定性提供了新的途径。

#### 参 考 文 献

- 1 Tseung A C C, Jiang S P, Chen Y Z, et al. *Sci. Letters*, 1990, 9:1294
- 2 Jiang S P, Chen Y Z, You J K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:3374
- 3 Jiang S P, Tseung A C C. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138:1216
- 4 Ogata Y, Koide H, Yasuda M Y, et al. *Proc. of the Symposium on Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes*, 1989, 89(10):185
- 5 Kannan A M, Shukla A K, Sathyanarayana S. *Bull. Electrochem.*, 1990, 6:273
- 6 Trasatti S, *Electroanal J. chem.*, 1972, 39:163
- 7 Tilak B V, Ramamurthy A C, Conway B E. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sei.)*, 1986, 97:395
- 8 Miles M H, Kissel G, Lu P W T, et al. *J. Electrochem. Chem.*, 1976, 123:332
- 9 Jiang S P, Tseung A C C. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:3381
- 10 Jiang S P, Tseung A C C. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137:3387
- 11 Bidan G, Ehui B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 1568
- 12 Shen P K, Tseung A C C. *J. Mater. Chem.*, 1992, 2:497

## Hydrogen Evolution on Reactively Co-deposited Pt/Co Electrodes

Zheng Qiurong (Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

Huang Haitao (University of St Andrews, St Andrews, Fife KY16 9ST, UK.)

Shen Peikang (Xiamen University, Xiamen, Fujian, 361005)

**Abstract** The hydrogen evolution on reactively co-deposited Pt/Co electrodes in 7mol/L KOH solution has been studied. For a reactively co-deposited Pt/Co electrode (loading: 10mg/cm<sup>2</sup>), the measured over-potential for hydrogen evolution was less than 150mV at room temperature and 1A/cm<sup>2</sup> current density. Preliminary study showed that and the modification of Pt/Co electrode by a thin Nafion film on the surface can greatly increase the operating life of the electrode.

**Subject-words** Hydrogen overpotential; Electrodes; Platinum; Cobalt