

Ni-Ru-Ir 氧化物阴极涂层的析氢活性

付银辉*, 黎学明, 李武林, 张 君

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400030)

摘要: 应用热分解氧化法制备 Ni-Ru-Ir 氧化物活性阴极. 循环伏安、Tafel 曲线及计时电流测试表明, 在 90 °C、30% (by mass) 的 NaOH 溶液中, 电流密度 $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下, Ru: Ir 质量比为 1: 1 的 Ni-Ru-Ir 氧化物电极的析氢过电位比 Ni 电极低 300 mV; 表面粗糙度是 Ni 网电极的 32 倍; 交换电流密度是 Ni 网电极的 4 倍; 其析氢性能显然远优于 Ni 网电极, 有望应用于氯碱工业以期降低能耗.

关键词: 氯碱工业; 热分解氧化法; 能耗; 析氢活性

中图分类号: TQ114.2

文献标识码: A

氯碱工业是耗能大户, 主要是电解槽槽压过高. 为了降低槽压, 氯碱工业采用离子膜电解槽及 DSA 阳极, 效果明显. 但这却使阴极析氢过电位过高的问题显得更加突出, 因而研究制备与开发低析氢活性阴极已成为氯碱工业降低能耗、提高氯碱企业经济效益的主要方面.

目前, 氯碱工业上主要使用的是 Ni 网电极. 为了进一步降低 Ni 网电极的析氢过电位, 在 Ni 网基体上沉积钌氧化物而形成活性阴极得到人们广泛关注^[1-2], 其中以热分解法制备钌氧化物活性阴极最为成熟, 有望广泛应用于氯碱工业^[3]. 研究发现, IrO₂ 涂层具有符合电解盐水要求极好的综合电化学性能^[4-5], 而 RuO₂ 则具有良好的析氢活性以及良好的化学稳定性^[6-7]. Ru、Ir、Ni 属同族元素, 性质差别较小, Ni 基体上涂覆 Ru、Ir 二元金属氧化物涂层得到的电极整体稳定性好^[8]. 本文应用热分解法制备 Ni-Ru-Ir 氧化物活性阴极, 考察析氢性能以及涂覆液钌铱配比对该电极性能的影响.

1 实验部分

1.1 药品与仪器

37.5% RuCl₃ · xH₂O、54.5% IrCl₄ · xH₂O、99.9% 正丁醇、99.9% 异丙醇(上海晶纯试剂有限公司). 以上试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水.

AL204 电子天平(上海梅特勒-托利多仪器

公司), 可编程箱式高温炉 SGM3817. B (洛阳西格玛仪器制造公司), 电化学测试使用 CHI-660B 电化学工作站(上海辰华).

1.2 Ni-Ru-Ir 氧化物电极制备

取氯碱工厂车间常用的纯 Ni 网, 经砸直、粗化、除油、酸蚀、超声波水洗、干燥后备用. 涂覆液为经盐酸酸化的三氯化钌和四氯化铱的混合醇溶液; 涂覆次数为 4 ~ 10 次; 每次涂覆之后烘干焙烧; 焙烧温度 400 ~ 500 °C; 焙烧时间 5 ~ 15 min; 冷却后处理即得 Ni-Ru-Ir 氧化物活性阴极.

1.3 表面粗糙度及析氢性能测试

三电极体系, 研究电极分别为基体 Ni 网电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极. 电解液为 30% NaOH (by mass, 下同) 溶液. 测量温度 90 °C. 循环伏安法测定极化曲线, 在扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电位区间 $-0.6 \sim -1.8 \text{ V}$ 下, 以小幅度 ($\Delta\varphi \leq 10 \text{ mV}$) 恒电位方波测定阴极极化电流 ~ 时间变化, 计算活性阴极的真实表面积及粗糙度.

2 结果与讨论

2.1 Ni 网电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极析氢性能对比

图 1 为工业用纯 Ni 网电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极在 90 °C、30% 的 NaOH 溶液中的阴极极化曲

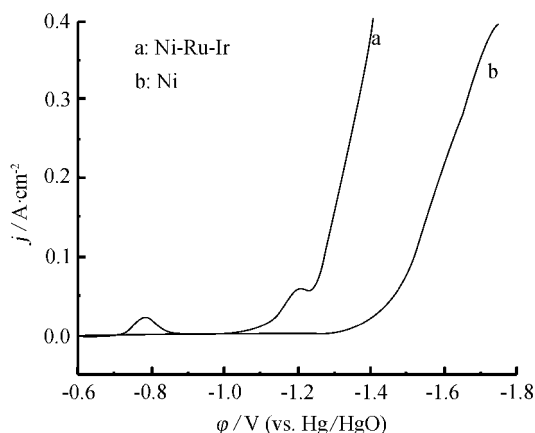


图1 Ni网电极和Ni-Ru-Ir氧化物电极阴极极化曲线

Fig. 1 Cathodic polarization curves of the Nickel electrode and Ni-Ru-Ir oxide electrode

线.可以看出,在整个电流密度测试范围内 Ni-Ru-Ir 氧化物电极析氢性能都优于 Ni 网电极,电流密度为 $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,纯 Ni 电极的极化过电位为 1.669 V ,而 Ni-Ru-Ir 氧化物电极的极化过电位仅为 1.367 V ,比前者正移了 300 mV .这说明 Ni-Ru-Ir 氧化物电极具有非常高的析氢催化活性,可用于离子膜电解槽以降低槽电压.

2.2 不同 Ru、Ir 质量比的 Ni-Ru-Ir 氧化物电极的析氢性能比较

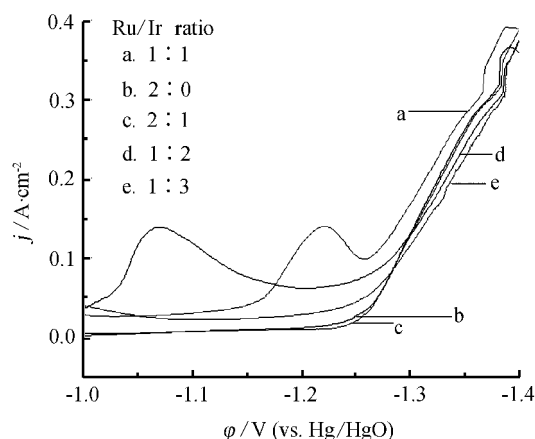


图2 不同 Ru、Ir 质量比的 Ni-Ru-Ir 氧化物电极阴极极化曲线

Fig. 2 Cathodic polarization curves of the Ni-Ru-Ir oxide electrode with different Ru/Ir ratios

图2为使用不同 Ru、Ir 质量比(钌含量不变)的涂覆液制备的 Ni-Ru-Ir 氧化物电极在 90°C 、 30% NaOH 溶液中的阴极极化曲线.其中,以 Ru、Ir 质量比为 $1:1$ 的 Ni-Ru-Ir 氧化物电极析氢过电

位最低,表现出 Ni-Ru-Ir 氧化物电极优良的析氢性能.这是因为 RuO_2 和 IrO_2 同属金红石型结构,离子半径相近.在 Ru、Ir 适当的比例范围内,互相之间能够形成稳定的固溶体.但若 Ir 含量过高又将导致 IrO_2 的偏析,使涂层表面反而出现了 RuO_2 的富集.由于 RuO_2 的富集, Ni-Ru-Ir 氧化物电极又会与电解液中生成的氧相互作用生成 RuO_4 ,从而降低了析氢活性.

2.3 Ni 网基体表面形成 Ni-Ru-Ir 氧化物涂层前后的粗糙度变化

图3、4分别为以开路电位为平衡电位,应用计时电流法测定 Ni-Ru-Ir 复合电极和 Ni 电极的 $j \sim t$ 响应曲线,方波幅度为 10 mV .

由图可见,以上两电极的 $j \sim t$ 曲线末端电流

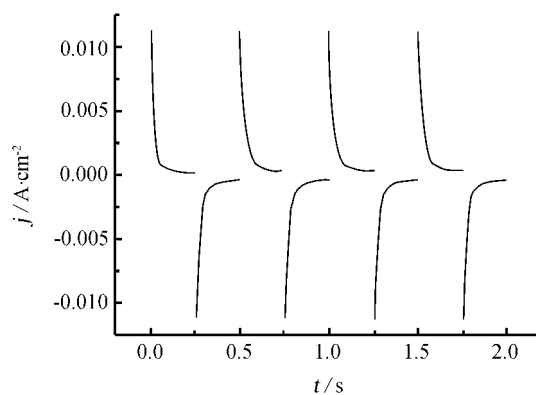
图3 Ni-Ru-Ir 氧化物电极在氯碱工业电解液中方波电流~时间($j \sim t$)曲线

Fig. 3 Square wave curves of the Ni-Ru-Ir oxide electrode in electrolysis used in the chlor-alkali industry

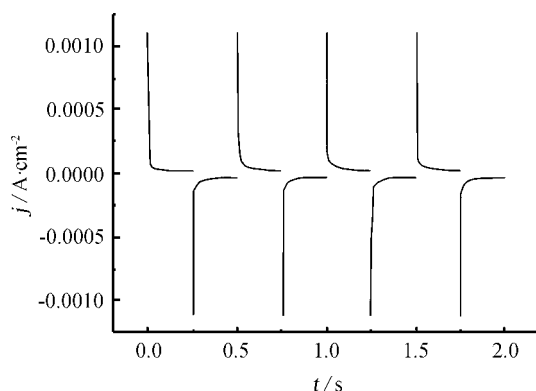
图4 Ni网电极在氯碱工业电解液中方波电流~时间($j \sim t$)曲线

Fig. 4 Square wave curves of the bare Ni mesh in electrolysis used in chlor-alkali industry

均趋于零,因此可认为电极基本上处于理想极化区.流过电极的电流都用于双电层充电,据 $C_d = dQ/d\varphi$,可得电极的微分电容.已知纯汞电极的双电层电容值为 $20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,以此为基准计算电极的真实表面积,有 $S_{\text{真}} = C_d/20 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$,表面粗糙度 $r_{\text{粗糙}} = S_{\text{真}}/S_{\text{表}}$,结果如表 1 所列.可见,Ni-Ru-Ir 氧化物电极的表面粗糙度比 Ni 网电极增加了约 31 倍.

表 1 Ni 电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极的电极参数

Tab. 1 Parameters of the Ni electrode and Ni-Ru-Ir oxide electrode

Electrode	$C_d/\mu\text{F}$	$S_{\text{真}}/\text{cm}^2$	$r_{\text{粗糙}}$
Ni-Ru-Ir oxide	2984.6	149.23	149.23
Ni	92.3	4.66	4.66

2.3 Ni 网基体及 Ni-Ru-Ir 氧化物涂层的 Tafel 参数比较

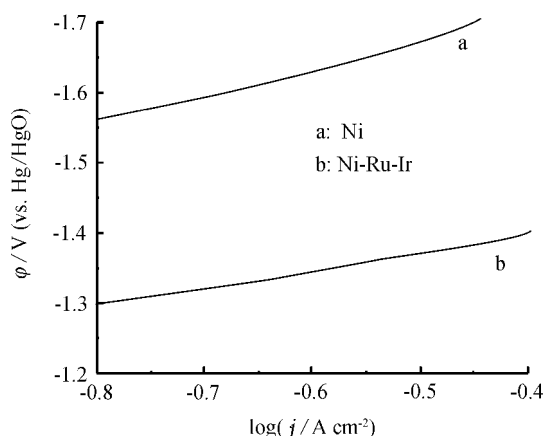


图 5 Ni 网电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极在高过电位下的 Tafel 直线

Fig. 5 Tafel polts of the Nickel electrode and Ni-Ru-Ir oxide electrode at high overpotentials

图 5 示出 Ni 基体和 Ni-Ru-Ir 氧化物涂层电极

在氯碱工业用电解液中的 Tafel 曲线(仅截取 $\varphi \sim \log j$ 曲线中高过电位的线性极化区).与 Ni 网电极相比,Ni-Ru-Ir 氧化物电极析氢过电位明显下降.据 $\eta = a + b \log |j|$,可分别求出上述反应的动力学参数 a b j_0 ,即

$$a = -b \log j_0, b = \frac{2.3RT}{\beta F}$$

$$\text{或 } \log j_0 = -\frac{a}{b}$$

式中 β 为对称系数 j_0 为交换电流密度.

交换电流密度表示平衡电位下,氧化态离子和还原态离子在电极/溶液界面的交换速率.其值直接反映电极的可逆性.交流电流密度大,反应易于进行,电极反应的可逆性也大,即该电极体系不容易极化.反之,则电极反应的可逆性差,电极容易极化.即如表 2 所列,Ni-Ru-Ir 氧化物电极的析氢过电位明显低于 Ni 电极,其交换电流密度 j_0 约是 Ni 网电极的 4 倍, j_0 值的增大意味着材料的析氢催化活性提高,电极不易极化.这种高的催化活性与材料的结构及金属间的协同作用有关.另外,Ni-Ru-Ir 复合电极的 a 值比 Ni 网电极约大 300 mV,由此可见 Ni-Ru-Ir 氧化物电极的析氢性能明显优于 Ni 网电极.

3 结 论

由 Ru、Ir 质量比为 1: 1 制备的 Ni-Ru-Ir 氧化物电极在氯碱工业电解液中(30% NaOH),电解温度为 90 ℃,0.3 A·cm⁻² 电流密度下的析氢过电位最低,比 Ni 网电极的低 300 mV.表面粗糙度是 Ni 网电极的 32 倍;在氯碱工业电解条件下,交换电流密度是 Ni 网电极的 4 倍.可见该氧化物电极的析氢性能远优于 Ni 网电极,有望应用于氯碱工业电解,降低槽电压.

参考文献(References):

[1] Antonio A L ,Bargioni C ,Luciano I ,et al. EIS study of

表 2 Ni 电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极析氢反应的动力学参数

Tab. 2 Kinetic parameters of the Ni electrode and Ni-Ru-Ir oxide electrode for hydrogen evolution

Electrode	a/V	b/V	$j_0/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta/\text{V}(j = 300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	1.81	0.309	1.58×10^{-6}	1.669
Ni-Ru-Ir oxide	1.49	0.285	6.3×10^{-6}	1.367

- the service life of activated cathodes for the hydrogen evolution reaction in the chlor-alkali membrane cell process[J]. *Electrochimica Acta* ,2008 ,53(25) : 7410-7416.
- [2] Chiaki Iwakura ,Masashi Tanaka ,Shuji Nakamatsu ,et al. Electrochemical properties of Ni/(Ni + RuO₂) active cathodes for hydrogen evolution in chlor-alkali electrolysis[J]. *Electrochimica Acta* ,1995 ,40(8) : 977-982.
- [3] Shibli S M A ,Dilimon V S. Development of TiO₂-supported nano-RuO₂-incorporated catalytic nickel coating for hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* ,2008 ,33(4) : 1104-1111.
- [4] Xu Li-kun ,Xin Yonglei ,Wang Juntao. A comparative study on IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium electrodes prepared with different methods[J]. *Electrochimica Acta* ,2008 ,54(6) : 1820-1825.
- [5] JI Lei(稽雷) ,WANG Jun-tao(王均涛) ,LIU Wen-bin(刘文斌) ,et al. The effect of Ru: Sn on properties of Ru-Ir-Sn oxide anode coatings[J]. *Electrochemistry (电化学)* ,2008 ,14(3) : 263-267.
- [6] Lourdes Vázquez-Gómez ,Sandro Cattarin ,Paolo Guerriero. Preparation and electrochemical characterization of Ni + RuO₂ composite cathodes of large effective area[J]. *Electrochimica Acta* ,2007 ,52(28) : 8055-8063.
- [7] Pani V ,Dekanski A ,Milonji S ,et al. The influence of the aging time of RuO₂ and TiO₂ sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure[J]. *Electrochimica Acta* ,2000 ,46(2/3) : 415-421.
- [8] Zeng Yi ,Chen Kangning ,Wu Wei ,et al. Effect of IrO₂ loading on RuO₂-IrO₂-TiO₂ anodes: A study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction[J]. *Ceramics International* ,2007 ,33(6) : 1087-1091.

Hydrogen Evolution Reaction Activity of Ni-Ru-Ir Oxide Cathode Coating

FU Yin-hui^{*} , LI Xue-ming , LI Wu-lin , ZHANG Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Chongqing University ,Chongqing 400030 ,China)

Abstract: The Ni-Ru-Ir electrode coating was fabricated by thermal decomposition and oxidation. Electrochemical properties of Ni-Ru-Ir electrode coating and pure nickel cathode in the 30% NaOH solutions at 90 °C(conditions of the industrial electrolysis) have been investigated by cyclic voltammetry ,Tafel curves and chronoamperometry. The results show that the Ni-Ru-Ir oxide electrode coating exhibited high catalytic activity. At the current density of 0.3 A · cm⁻² ,the lowest hydrogen evolution overpotential of Ni-Ru-Ir oxide electrode coating was about 300 mV lower than Ni. The roughness and exchange current density of Ni-Ru-Ir electrode coating were 32 and 4 times ,respectively ,larger than those of pure nickel cathode. Hence ,the Ni-Ru-Ir oxide electrode is expected to be able to reduce energy consumption of chlor-alkali industry.

Key words: chlor-alkali industry; thermal decomposition and oxidation; energy consumption; hydrogen evolution reaction activity