

96 电镀会议推荐论文

Co-WC 电极

朱则善* 肖秀峰 刘榕芳 施晶莹

(福建师范大学化学系 福州 350007)

陈衍珍 胡文云

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室 化学系 厦门 361005)

摘要 从钴镀液中添加WC微粒复合电沉积制备Co-WC镀层,WC微粒的加入,加快了阴极电化学反应 Co-WC复合电极在碱性溶液中具有优越的电催化析氢性能,并经受了长期间断电解的试验,电极性能稳定

关键词 Co-WC, 复合电极, 析氢, 电催化

在电解水及氯碱工业中,为了降低能耗,人们一直在努力探索新型廉价优越的电催化析氢材料.在基底金属中掺入第二相固体微粒,形成复合电极材料,基体金属与固体微粒选用范围宽,设备简单,已成为制备电催化材料的一种新途径^[1~6].本文研究了Co-WC复合电极在碱性介质中的析氢特性,在长期间断电解条件下,电极具有良好的电化学稳定性

1 实验

在电热恒温水浴中,镀槽为200 mL烧杯,利用机械搅拌使WC微粒均匀地悬浮于镀液中,阴极材料为低碳钢,阳极为钴块,镀液组成: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (73 g/L) + $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3$ (70 mL/L) 的镀液.恒电流 $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ 制备纯钴电极和Co-WC复合电极

性能测试采用三电极系统,辅助电极为铂片,参比电极为 Hg/HgO 电极(文中所标电位若不作特别说明均相对于此电极),电解液7 mol/L KOH溶液,复合电沉积阴极极化曲线以甘汞电极为参比电极.采用动电位扫描测试,扫描速度5 mV/s

HITACHI S-520型扫描电镜表征电极表面形貌

2 实验结果与讨论

2.1 电沉积和镀层表面形貌

1) 复合电沉积阴极极化曲线

图1是不同WC含量(X, g/L)镀液的阴极极化曲线,从图可见,Co-WC复合镀液曲线斜率($\Delta i/\Delta E$)大于Co镀液的曲线斜率,说明Co-WC的阴极阻抗小于Co的阴极阻抗.因此,添加WC使阴极电化学反应加快

控电流 $i = 1.5 \text{ A/dm}^2$, 钴镀液和复合镀液电沉积电位随时间变化如图 2, 钴镀液沉积电位基本没有变化, 复合镀液沉积电位逐步下降, 这可能与 WC 微粒在电沉积中嵌入镀层中, 增大电极比表面有关 图 2 可粗略反映 WC 微粒的沉积过程

2) 镀层表面形貌

改变镀液 WC 含量电沉积, 镀层表面形貌如图 3, WC 微粒均匀弥散在镀层中, 与纯钴镀层相比, 复合镀层由于 WC 微粒的共沉积而使镀层的晶粒有所细化, 而且随 X 增加, 晶粒越细, 镀层 WC 沉积量随其在镀液中的含量的提高而增加

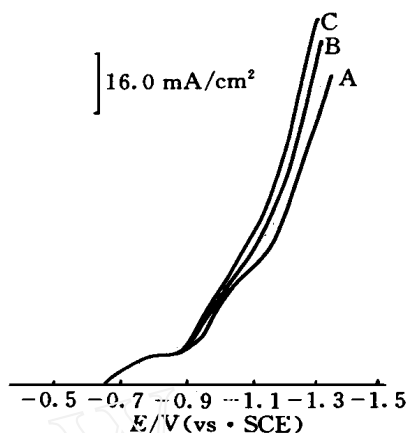


图 1 Co-WC 电极阴极极化曲线

(A) Co (B) Co-WC (X=10) (C) Co-WC (X=50)

Fig 1 The cathodic polarization curves of Co-WC electrode

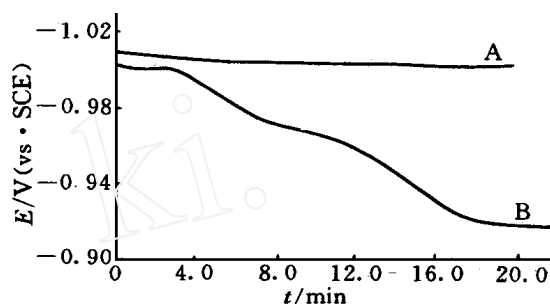


图 2 Co-WC 电沉积电位-时间曲线

(A) Co (B) Co-WC (X=10)

Fig 2 The potential-time curves for Co-WC electrodeposition

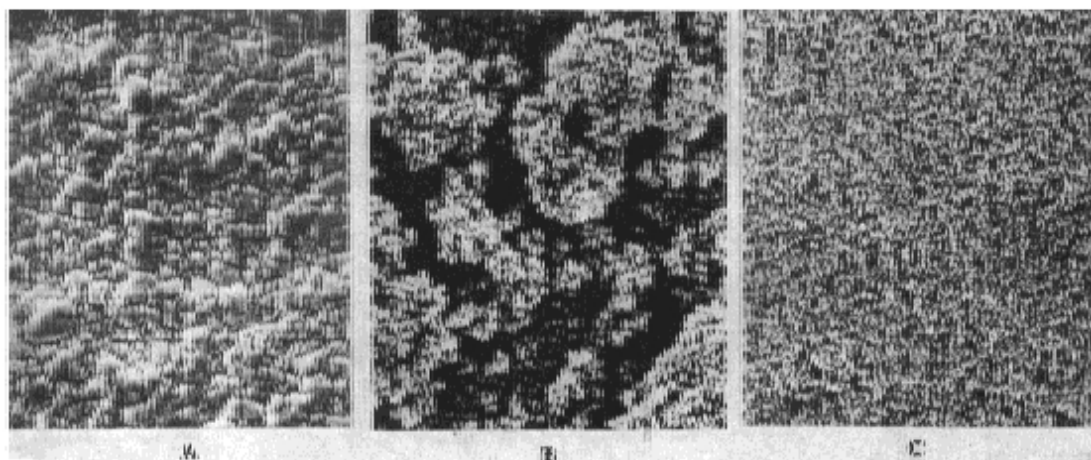


图 3 Co-WC 电极扫描电镜图 (A) 纯 Co (B) Co-WC (X=10) (C) Co-WC (X=50)

Fig 3 SEM micrographs of Co-WC electrode

2 2 电催化析氢性能

1) WC 的含量

研究了不同 WC 微粒含量的 Co-WC 复合电极和纯 Co 电极在 7 mol/L KOH 溶液的阴极极化曲线。纯 Co 电极和复合电极的 Tafel 直线的斜率十分相近 (Co 电极为 132 mV, 复合电极为 135 mV)。这表明两种电极析氢反应机理是相同的。但在相同的过电位下, 复合电极析氢反应速度比纯 Co 电极大得多 (图 4); 当 $\eta = 0.3$ V 时, $i_{x=5} = 0.12$ A/cm², $i_{x=10} = 0.19$ A/cm², $i_{x=20} = 0.25$ A/cm², 纯 Co 电极 $i_{x=0} = 0.04$ A/cm²。计算得到纯 Co 电极和复合电极的交换电流密度分别为 $i_0(x=0) = 1.0 \times 10^{-5}$ A/cm², $i_0(x=10) = 3.6 \times 10^{-5}$ A/cm²。实验中发现, 交换电流密度随镀层 WC 微粒含量增加而增加, 即其析氢电催化活性随 WC 含量的增加而增加。

2) WC 的球磨

WC 微粒经球磨 (20 h) 后, 复合电极析氢电催化性能明显升高。如图 5, 在 $i = 200$ mA/cm²

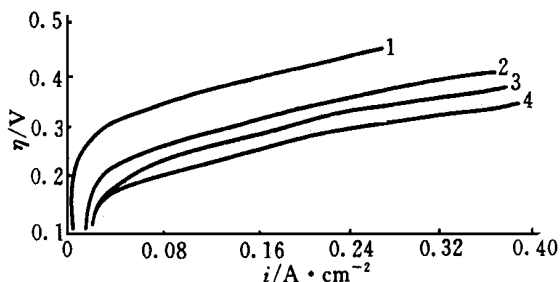


图 4 Co-WC 电极 η - i 曲线

1 Co (X=0) 2 Co-WC (X=5) 3 Co-WC (X=10)
4 Co-WC (X=20)

Fig 4 The η - i curves of Co-WC electrode

电流密度下, 析氢过电位降低约 70 mV。球磨使 WC 微粒细化, 增大电极比表面, 这是提高复合电极析氢性能的有效途径。

2 3 复合电极的稳定性

在 7 mol/L KOH 溶液中, 复合电极经长时间 (360 h) 恒电流 ($i = 200$ mA/cm²) 通断电析氢反应测量 (图 6), 过电位仅增加约 30 mV, 复合电极表现出良好的电化学稳定性和抗停电能力。

3 结 论

- 1) 复合电沉积 Co-WC 电极, WC 微粒的加入, 加快了阴极电化学反应。
- 2) 复合电极析氢电催化活性随镀层

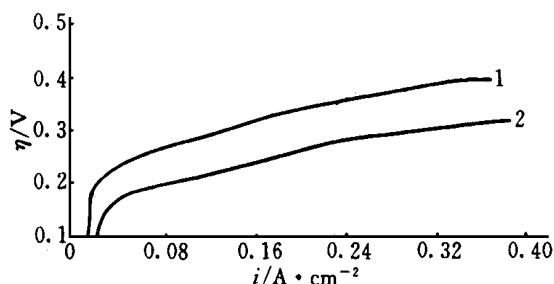


图 5 Co-WC 电极 η - i 曲线

$x=5$, WC 球磨时间: $t=0$ h, $t=20$ h

Fig 5 The η - i curves of Co-WC electrode

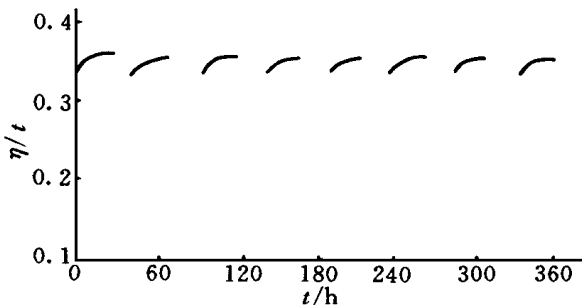


图 6 电极间断电解的 η - i 曲线

Fig 6 The η - i curves of electrode interval electrolyzing

WC 微粒的增加而增加, 球磨使 WC 微粒细化, 增大电极的真实比表面, 提高电极的析氢性能
3) Co-WC 复合电极具有良好的电化学稳定性和抗停电能力

Co-WC Composite Electrode

Zhu Zeshan Xiao Xiufeng Liu Rongfang Shi Jingying

(Fujian Normal Univ. , Fuzhou 350007)

Chen Yanzhen Hu wenyun

(The key lab for phys. chem. of Xiamen Univ. , Chem. , Xiamen 361005)

Abstract Electrodepositing Co-WC composite coatings from cobalt electro-bath including WC particles was studied. WC particles accelerate the cathode reaction of composite electrodeposition. In alkaline solution the electrocatalytic properties of evolving hydrogen were investigated. The results show that the properties of electrode remain superior and stable in a long-term interval electrolyzing experiment.

Key words Co-WC, Composite electrode, Hydrogen evolution, Electrocatalysis

References

- 1 郭鹤桐, 张三元 复合电镀 天津: 天津大学出版社, 1991: 392~ 437
- 2 朱龙章, 刘淑兰 Ni-WC 复合电极在弱酸性介质中的析氢催化性能 物理化学学报, 1994, 10(11): 1 055~ 1 058
- 3 覃奇贤, 郭鹤桐, 朱丽媛 电镀 NiMoS₂ 复合电催化电极的研究 电镀与精饰 1986, 8(3): 3~ 6
- 4 Chiaki Iwakura, Naoji Furudawa, Masashi Tanaka Electrochemical preparation and characterization of Ni/(Ni+ RuO₂) composite coatings as an active cathode for hydrogen evolution *Electrochim. Acta* 1992, 37(4): 757~ 758
- 5 Miao H J, Piron D L Composite-coating electrodes for hydrogen evolution reaction *Electrochim. Acta* 1993, 38(8): 1 079~ 1 085
- 6 Guo H T, Qin O X, Ma L A study of electrodepositing composite catalytic electrodes *Proc. Electrochem. Soc.* 1986, 86(10): 219~ 230