

· 研究简报 ·

## 镍基溅射钨注碳电极的催化性能<sup>①</sup>

张季爽\* 吕瑶姣 李青莲<sup>②</sup>

(湖南大学化学化工系, 环境工程系, 长沙 410082)

沈报恩

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

析氢反应研究涉及到氢能、燃料电池、氯碱工业等的能源开发及节能技术, 并具有重要的理论意义<sup>[1~5]</sup>. 本工作研究了C离子束混合的Ni基溅射钨电极(W+C/Ni)及其析氢催化活性, 尚未见同类报道.

### 1 实验部分

**仪器设备** HDV-7型恒电位仪, PZ45数字电压表, XFD-8A超低频信号发生器, X-Y函数记录仪, SR-双线示波器, JG-PF3B高频溅射仪, MEVVA强流金属离子注入机等.

表面分析采用PHI-630扫描俄歇谱仪和PHI-5100化学分析光电子能谱仪.

实验用试剂均为分析纯.

**电极制备** 用电解镍(99.5%)片作电极基体材料, 将直径8 mm, 厚1 mm的Ni片依次用砂布、0~5#金相砂纸抛光至呈镜面. 用二次蒸馏水、乙醇、丙酮反复清洗. 将处理好的Ni片溅射钨, 镀层厚20~30 nm, 然后在离子注入机中用30 keV的C离子束进行混合, 注入的C离子剂量为 $5 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. 制备好电极焊接导线后用环氧树脂包封, 仅露出工作面.

**电化学测量** 分别对上述电极进行酸、碱介质中的动电位阴极极化, 表面粗糙度、不同温度和pH值下的电化学性能以及电极寿命试验测量. 在电化学测量中以大面积铂为辅助电极. 饱和甘汞电极为参比电极, 电位扫描速度为1 mV/s.

### 2 结果讨论

#### 2.1 电极的电化学性能

电极在制备过程中表面形成氧化膜, 离子注入时, 其活性成分的最大浓度不在表面, 采用阳极溶解, 使电极表面显露活性. 阳极溶解在0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>介质中进行, 溶解电流 $i = 15$

① 本文1994-06-02收到, 1994-09-22收到修改稿; 国家自然科学基金和北京中关村地区联合分析测试中心基金资助项目

② 现在西安213研究所工作

$\text{mA}/\text{cm}^2$ , 电位  $E=1.15\text{V}$ , 以不同溶解时间控制溶解程度. 溶解后在酸、碱介质中进行电化学性能测量, 表 1、表 2 列出所得 Tafel 参数  $a$ 、 $b$  及  $i_0$  值.

表 1 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中不同阳极溶解时间下的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters at various time of anode dissolving in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (24  $^\circ\text{C}$ )

溶解时间(s)	$a(\text{mV})$	$b(\text{mV})$	$i_0(\text{A}/\text{cm}^2)$	$\Delta\eta(\text{mV})$
0	430	109	$10^{-4}$	202
10	405	104	$2.51 \times 10^{-4}$	227
20	360	94	$1.26 \times 10^{-4}$	272
25	370	101	$2.82 \times 10^{-4}$	262
30	400	110	$2.24 \times 10^{-4}$	232
40	500	161	$3.16 \times 10^{-4}$	132
Ni 电极	585	129	$3.3 \times 10^{-5}$	0

表 2 1 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液中不同阳极溶解时间下的电化学参数

Tab. 2 Electrochemical parameters at various time of anode dissolving in 1 mol/L  $\text{NaOH}$  (20  $^\circ\text{C}$ )

溶解时间(s)	$a(\text{mV})$	$b(\text{mV})$	$i_0(\text{A}/\text{cm}^2)$	$\Delta\eta(\text{mV})$
0	440	77	$2.51 \times 10^{-6}$	344
10	400	71.4	$5.61 \times 10^{-6}$	384
30	450	82	$4.47 \times 10^{-6}$	334
40	450	82	$4.47 \times 10^{-6}$	334
50	470	83	$5.0 \times 10^{-6}$	314
Ni 电极	885	133	$3.16 \times 10^{-7}$	0

合金化电极在酸、碱介质中的最佳活性分别出现在溶解 20 s 和 10 s 时, 催化活性随溶解时间的增加而出现先升后降的趋势与注入的离子浓度分布相符. 与纯 Ni 电极相比, 在酸、碱介质中改性电极的析氢反应速率都提高了一个数量级. 析氢过电位的下降 ( $\Delta\eta$ ) 分别为 272 mV 和 384 mV, 显示出良好的析氢电催化活性.

改性电极电催化活性的提高主要是由于在电极表面形成了含有 Ni、W 和 WC 等多元合金的微多相体系及高浓度的 W 和 WC, 它们都是良好的析氢电催化剂. 另外离子束混合所引起的位错、缺陷、偏析等结构变化都极有利于催化活性的提高.

## 2.2 温度对电催化活性的影响

由

$$\log i_0 = \log FK_s - \Delta G^{\circ\ddagger} / 2.3RT \quad (1)$$

可知  $\log i_0 \sim \frac{1}{T}$  存在线性关系, 且

$$\Delta G^{\ddagger} = -2.3R \left( \partial \log i_0 / \partial (1/T) \right) \quad (2)$$

分别以Ni电极和离子束活化电极在0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和1 mol/L NaOH 溶液中测量的  $\log i_0$  对  $1/T$  作图(图1、图2). 按式(2)由直线斜率求得酸性介质中  $\Delta G_{\text{Ni}}^{\ddagger} = 27.7 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G_{\text{W}}^{\ddagger} = 8.61 \text{ kJ/mol}$ ; 碱性介质中  $\Delta G_{\text{Ni}}^{\ddagger} = 134.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta G_{\text{W}}^{\ddagger} = 49.7 \text{ kJ/mol}$ . 可见, 改性的电极具有比Ni电极更低的标准反应活化焓, 从而反应容易进行, 或者说具有较高的电催化活性.

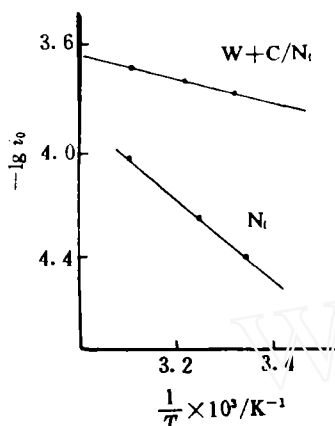


图1 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中Ni-和Ni-W 电极的  $\log i_0 \sim 1/T$  图

Fig. 1 The relationship between  $\log i_0$  and  $1/T$  in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for Ni- and Ni-(W) electrode

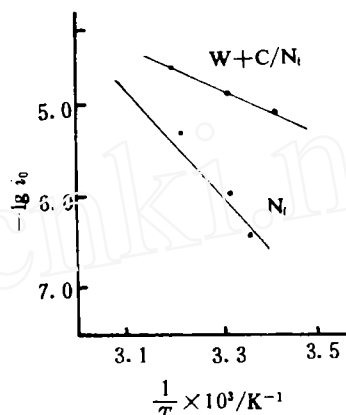


图2 1 mol/L NaOH 溶液中Ni-和Ni-W 电极的  $\log i_0 \sim 1/T$  图

Fig. 2 The relationship between  $\log i_0$  and  $1/T$  in 1 mol/L NaOH, electrode as Fig. 1

### 2.3 电极寿命试验

在高电流密度下(300 mA/cm<sup>2</sup>)对电极进行长时间恒电流电解, 并经受多次通、断电试验, 结果表明在酸、碱介质中, 改性电极均能长时间保持良好的催化活性.

## 3 结 论

用碳离子束改性的Ni基溅射镀W电极具有优良的电催化活性. 在酸碱介质中析氢反应速率均比Ni电极提高一个数量级, 过电位比Ni电极下降( $\Delta\eta$ )225 mV 和485 mV. 其标准反应活化焓也比Ni电极更低. 在酸碱介质中经长时间极化, 始终能保持良好的电催化活性, 当系一种很有应用前景的新电极材料.

## The Catalytic Behavior for Ni-W Electrode Modified by Carbon Ion Beam Implantation

Zhang Jishuang      Lu Yaojiao      Li Qinglian

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Shen Baoen

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

**Abstract** The hydrogen evolution activity in acidic and basic mediums for Ni—W electrode modified by carbon ion beam implantation was investigated. The experimental results show this electrode has superior catalytic activity for the hydrogen evolution reaction than that of the unmodified Ni-electrode. Long period testing of electrolysis under high current density show that this electrode has a longer useful life hence it is a practical electrode material. The temperature effect of electrocatalytic property was also investigated. The experimental regularities are explained on the basis of the formation of surface multialloys of Ni-W-WC.

**Key words** Ion beam implantation, Hydrogen evolution reaction, Electrocatalytic, Ni-W electrode

### References

- 1 Zhang Jishuang et al. Hydrogen evolution reaction on thermomdiffusion treated Ni-implanted Ti electrodes. *Chem. J. Chinese Univ.*, 1990, 6(3):229~230
- 2 张季爽等. 注入镍离子提高钛阴极催化活性的研究. *化学学报*, 1991, 49(5):442~445
- 3 Sergio Trasatti. Electrocatalysis of hydrogen evolution; progress in cathode activation. *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, 1992, (2):1~85
- 4 张季爽等. 离子束修饰析氢电极的研究. *湖南大学学报(自然科学版)*, 1993, 20(3):21~26
- 5 张季爽等. W 离子注入 Ni-Mo 合金电极的析氢性能. *化学学报*, 1994, 52:489~491
- 6 Zhang Jishuang et al. Studies on ion-beam modified hydrogen evolution electrodes. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1994, 10(2):68~71
- 7 张季爽等. 电沉积镍钨注钨电极的析氢反应. *应用化学*, 1993, 10(5):92~94