

DOI:10.11918/202301018

不同 Pt 与 Ni 质量比的 Pt-Ni 复合电极析氢性能实验

孙金栋, 贾欣欣, 刘 阳, 王昊锋, 苏虹茜

(北京建筑大学 环境与能源工程学院, 北京 100044)

摘 要: 为降低 PEM 制氢 Pt 电极成本, 采用电化学沉积法制备以泡沫镍为基材微量 Pt 沉积的 Pt-Ni 复合电极。采用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、X 射线光谱仪对制备的 Pt-Ni 复合电极进行表征, 采用电化学工作站和 PEM 电解池对 Pt 与 Ni 质量比分别为 1:7、1:11、1:12、1:14 和 1:23 的 5 种不同复合电极及泡沫镍电极的析氢性能进行电化学对比分析实验和 PEM 制氢对比实验。结果表明: 以泡沫镍为基材, 采用电化学沉积法制备的 Pt-Ni 复合电极性能稳定, 沉积 Pt 质量的多少对 Pt-Ni 复合电极的析氢性能有较大影响; 存在一个最佳 Pt 与 Ni 质量比, 实验条件下的最佳 Pt 与 Ni 质量比为 1:12, 沉积 Pt 量过多和过少都会使其析氢性能降低, 过多造成的 Pt 沉积堆叠相比较少对析氢性能的影响更加明显。在制备微量 Pt 沉积的 Pt-Ni 复合电极时, 要坚持以最佳 Pt 与 Ni 质量比为基准和沉积 Pt 量“宁少毋多”的原则, 实际工程应用中应避免“沉积 Pt 量越多电极性能越好”的误区。

关键词: 最佳 Pt 与 Ni 质量比; Pt-Ni 复合电极; 析氢性能; 电化学分析实验; 电解池实验; 泡沫镍

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2024)02-0141-10

Experimental hydrogen precipitation performance of Pt-Ni composite electrodes with different Pt/Ni mass ratios

SUN Jindong, JIA Xinxin, LIU Yang, WANG Haofeng, SU Hongqian

(School of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of
Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: To reduce the cost of Pt electrode for hydrogen production by PEM electrolysis, the Pt-Ni composite electrode was prepared by electrochemical deposition method using nickel foam as substrate. The prepared Pt-Ni composite electrode was characterized by scanning electron microscope, X-ray diffractometer, and X-ray spectrometer. The hydrogen evolution property of five composite electrodes with different Pt/Ni mass ratios of 1:7, 1:11, 1:12, 1:14 and 1:23 were carried out by electrochemical workstation and PEM electrolytic cell. The experimental results show that the Pt-Ni composite electrode prepared by the electrochemical deposition method with nickel foam as the substrate has stable properties, and the amount of deposited Pt has a great influence on the hydrogen evolution property of the Pt-Ni composite electrode. There is an optimal Pt/Ni mass ratio and the best Pt/Ni mass ratio under experimental conditions is $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$. With either too much or too little Pt deposition, the hydrogen evolution property will be reduced, and the impact of too much Pt deposition stacking on the hydrogen evolution property will be more obvious. In the preparation of Pt-Ni composite electrodes with trace Pt deposition, the principle that the best Pt/Ni mass ratio should be used as a benchmark and the amount of Pt deposited should be "less rather than more" should be kept, while the misconception of "the more Pt deposited the better the electrode property" should be avoided in practical engineering applications.

Keywords: optimum Pt/Ni mass ratio; Pt-Ni composite electrode; hydrogen evolution property; electrochemical analysis experiments; electrolytic cell experiments; nickel foam

在各种制氢方法中, 质子交换膜电解池 (polymer exchange membrane electrolytic cell, PEM) 制氢因其独特的优势逐渐成为重要的研究方向^[1]。PEM 制氢过程中, 阴极析氢过电位和阳极析氧过电位的存在, 导致制氢效率降低。有研究表明, 铂金属

具有低的析氢过电位和良好的化学稳定性, 可以提高 PEM 制氢效率, 是 PEM 制氢中适宜的析氢催化剂^[2-3]。然而, 铂金属的高成本和稀缺性影响了其在 PEM 制氢中广泛应用^[4-6]。

当前, 研究人员在替代贵金属的廉价析氢催化

收稿日期: 2023-01-06; 录用日期: 2023-03-15; 网络首发日期: 2023-06-12

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms2/detail/23.1235.T.20230609.1629.002.html>

作者简介: 孙金栋 (1969—), 男, 高级实验师

通信作者: 孙金栋, sunjindong@bucea.edu.cn

剂或低载贵金属复合析氢催化剂方面开展了大量工作^[7-9]。由于 Ni、Co 和 Mo 等过渡金属表现出的催化活性和稳定性,成为替代铂金属的重要探索方向^[10]。其中,众多镍基复合析氢催化剂表现出较好的析氢性能^[11-14],但依然没有摆脱制备工艺复杂和材料成本高的问题。Pt-Ni 复合电极的制备方法多样^[15-16],众多研究表明,镍基表面沉积金属铂可以提高电催化活性^[17-18],但是对于沉积 Pt 量的影响关注度不够。以 Pt-Ni 为基底的三元或多元催化剂的研究也较多,但催化性能改善效果不大且制备工艺复杂^[19-21]。

Pt-Ni 复合电极的制备方法和沉积 Pt 量的多少不仅影响电极性能,也影响电极成本。常用制备方法有涂抹法、溶胶-凝胶法、原位生长法、电化学沉积法^[22-26],相比其他方法,电化学沉积法操作简单、沉积量易控制、沉积纯度高、沉积样品稳定、能充分发挥合金的催化活性^[27-28]。本实验采用电化学沉积法以泡沫镍(NF)为基材制备微量 Pt 沉积的 Pt-Ni 复合电极,为快速制备高效、低成本的制氢阴极电极提供了一种可行策略。本文同时采用电化学性能对比分析和 PEM 制氢对比实验对不同 Pt 与 Ni 质量比的复合电极析氢性能进行研究,并和表征分析相互印证,提出最佳 Pt 与 Ni 质量比的概念,分析了沉积 Pt 量过多和过少对制氢性能的影响,为实际应用中 Pt-Ni 复合电极制备时最佳 Pt 与 Ni 质量比的选择提供依据和指导。

1 实 验

1.1 材料和仪器设备

材料:Ⅱ级高纯水;二氯四氨合铂 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$,质量分数为 98%,上海麦克林生化科技有限公司;泡沫镍(NF),规格为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 0.3\text{ mm}$,孔径 0.23 mm ,昆山隆圣宝电子材料有限公司;异丙醇溶液(分析纯),天津福晨化学试剂有限公司;体积分数为 5%的 H_2SO_4 溶液(自配制)。

设备:可调稳压电源、电镀槽、超声清洗机、真空干燥箱、PEM 电解实验装置(Nafion117 质子交换膜;阳极为 NF 电极,阴极为制备电极,反应面积 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$;反应电解液为纯水)。

仪器:日立 Regulus8100 型扫描电子显微镜(SEM);日本 SmartLab 型 X 射线衍射仪(XRD);英国 Thermo Scientific TM ESCALAB 250Xi 型 X 射线光谱仪(XPS);上海辰华 CHI660E 电化学工作站;梅特勒 MS105 电子精密天平(精度为 0.01 mg)。

1.2 Pt-Ni 复合电极的制备

1) 基材预处理。实验选用 NF 作为基材,将基

材 NF 置于丙酮溶液中超声清洗 10 min ,去除残留有机物;用体积分数为 10% 的 HCl 溶液超声清洗 15 min ,去除氧化物和污染;置于纯水中超声清洗 15 min ;再放入真空干燥箱 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 120 min ;后用电子精密天平称质量、记录。

2) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液制备。基材 NF 质量确定,根据不同的 Pt 与 Ni 质量比得到理论沉积 Pt 的质量,从而确定 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 质量(mg)。用电子精密天平称取不同质量 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 粉末,然后分别溶于 15 mL 纯水中,得到不同质量浓度 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液。

3) 电化学沉积法制备 Pt-Ni 复合电极。NF 作阴极,铂片作阳极, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液作为电解质溶液;根据文献[29]设置沉积温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,电流密度为 $60\text{ mA}/\text{cm}^2$,沉积 120 min 得到 Pt-Ni 复合电极。将制备的 Pt-Ni 复合电极用纯水冲洗,然后放入真空干燥箱在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 120 min ,用电子精密天平称质量、记录,计算实际 Pt 沉积量,并与理论沉积 Pt 量对比,差值不应超过 0.01 mg 。通过电化学沉积法制备了 Pt 与 Ni 质量比分别为 1:7、1:11、1:12、1:14、1:23 的 5 种 Pt-Ni 复合电极。由于 Pt 沉积到 NF 基材表面,实验过程中能够明显观察到 Pt-Ni 复合电极表面失去了原 NF 表面的金属光泽。

4) Pt-Ni 复合电极沉积效果稳定性测定。设置微型水泵用纯水对制备的 Pt-Ni 复合电极持续冲刷 300 min ,然后进行真空干燥、称质量、记录,上述过程重复 3 次;3 次称质量数据与初始 Pt-Ni 复合电极称质量数据相比不应超过 0.01 mg 。实验测定表明,Pt 晶稳定负载于 NF 基材上,水流冲刷不会造成沉积的 Pt 流失,通过化学沉积法制备的 Pt-Ni 复合电极质量稳定性较好。

电化学沉积法制备 Pt-Ni 复合电极实验装置示意图如图 1 所示,制备的 Pt-Ni 复合电极实物如图 2 所示。

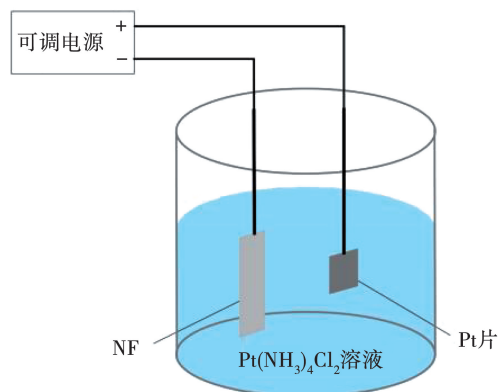


图 1 电沉积实验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of electrodeposition experimental device



图 2 Pt-Ni 复合电极

Fig.2 Pt-Ni composite electrode

1.3 表征分析

在 20 kV 加速电压下扫描电子显微镜对所得 Pt-Ni 复合电极的结构和形貌进行表征,观察镀层表面的形貌和镀层元素组成;采用 X 射线衍射法获得 Pt-Ni 复合电极的物相组成和晶体结构;采用 XPS 进行元素价态分析,工作功率为 150 W,样品在真空条件下通过能量为 100 eV(调查扫描)或 50 eV(高分辨率扫描)进行测试,采用污染碳的 C1s 在 284.8 eV 处的结合能进行校准。

1.4 析氢性能实验

1) 电化学分析实验。采用辰华 CHI660E 电化学工作站进行阴极极化曲线、电化学阻抗和电催化活性比表面积测定,工作电极为 Pt-Ni 复合电极,辅

助电极为铂丝,参比电极为 Ag/AgCl,电解液为体积分数为 5% H₂SO₄ 溶液。阴极极化曲线测定时,扫描速度为 30 mV/s^[30]。电催化活性比表面积测定时,测试电位范围为 0.55 ~ 0.65 V,不同扫速设置为 40、60、80、100、120 mV/s。

2) PEM 制氢实验。PEM 电解池阳极为 NF 电极,阴极分别为 NF 电极、5 种不同 Pt 与 Ni 质量比的 Pt-Ni 复合电极,进行不同阴极电极制氢性能对比实验。实验温度为 60 ℃,电流密度为 32.5 ~ 250.0 mA/cm²,分析复合催化剂的析氢催化性能。PEM 制氢实验系统如图 3 所示,PEM 电解装置结构示意图如图 4 所示。

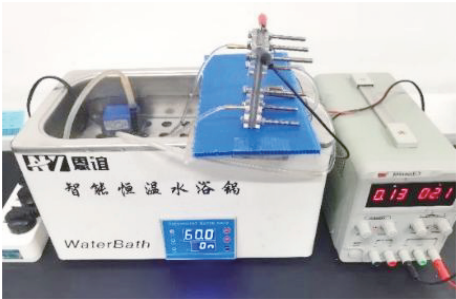
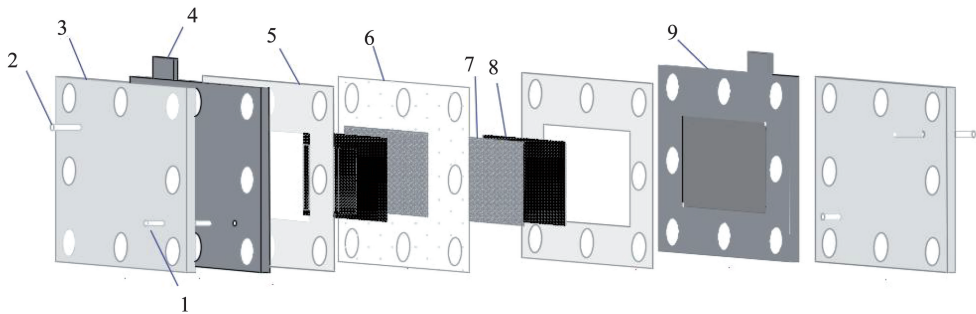


图 3 PEM 制氢实验系统

Fig.3 Diagram of PEM hydrogen production experimental system



1—进水口; 2—排气口; 3—保护板; 4—接线柱; 5—密封垫片; 6—质子交换膜; 7—催化电极; 8—扩散层; 9—接触电极板

图 4 PEM 电解装置组装示意

Fig.4 PEM electrolysis device assembly diagram

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

2.1.1 NF 电极、Pt-Ni 复合电极 (m(Pt): m(Ni) = 1: 12) SEM 图对比

NF 电极的 SEM 图如图 5(a) ~ (c) 所示, Pt-Ni 复合电极的 SEM 图如图 5(d) ~ (f) 所示。可以看出,电沉积后的 Pt-Ni 复合电极与 NF 电极存在明显差别, NF 表面平整, 沉积 Pt 后形成的 Pt-Ni 复合电

极表面相对粗糙, 光泽度明显降低。由图 5(a)、(d) 和 (b)、(e) 清晰看出, NF 骨架相互连接交叠多层网状结构, 内部空隙大, 为气体、液体提供良好的传输通道。图 5(b)、(e) 和 (c)、(f) 的对比看出, NF 表面被 Pt 均匀覆盖, 表明 Pt 晶体在 NF 表面沉积的均匀性较好。NF 交叠网状结构为沉积 Pt 金属提供更多沉积位点, Pt-Ni 复合电极网状骨架促进活性物质与电解液更好接触, 有利于析氢催化反应的进行^[31]。

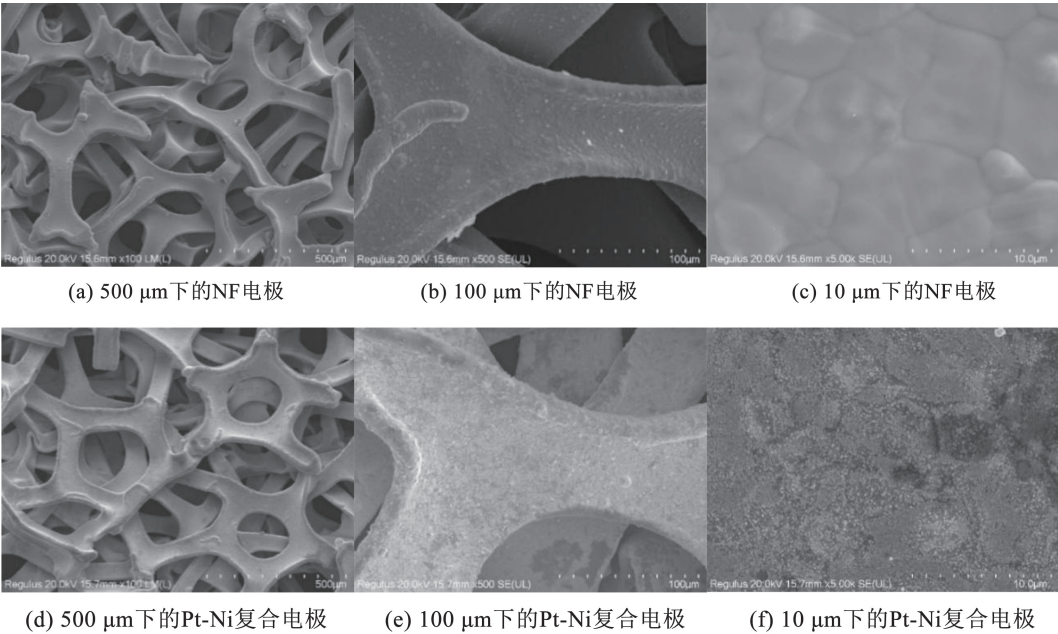


图 5 NF 和 NF 表面载 Pt 的 SEM 图对比

Fig. 5 Comparison of SEM images of NF and NF surface-loaded Pt

2.1.2 不同 Pt 与 Ni 质量比的 Pt-Ni 复合电极 SEM 图对比

$m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:23$ 、 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 和 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 3 种 Pt-Ni 复合电极的 SEM 图如图 6 所示。可以看出,当 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:23$ 时,NF 表面没有被 Pt 完全覆盖,沉积 Pt 晶体之间存在明显空隙;图 6(b) 显示,当 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 时,NF 表面被 Pt 完全覆盖, Pt 晶体间不再有明显空隙;图 6(c) 显示,当 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 时 Pt 晶体之间空隙更不明显,同时表现出明显的 Pt 晶

体堆叠。

Pt-Ni 复合电极表面 Pt 沉积状态影响制氢效果,2.4、2.5 和 2.6 节实验数据将给予证明。由于 Pt 晶体在 NF 表面沉积,形成的 Pt-Ni 复合电极比表面积相对增大,Pt 催化位点增多,电解水时氢气覆盖的面积增加,对制氢性能有强化作用^[32]。但是,当 Pt 晶发生堆叠时,Pt 沉积厚度增加,导致 NF 孔径减小及复合电极的阻抗增大,均对制氢性能产生阻碍作用。

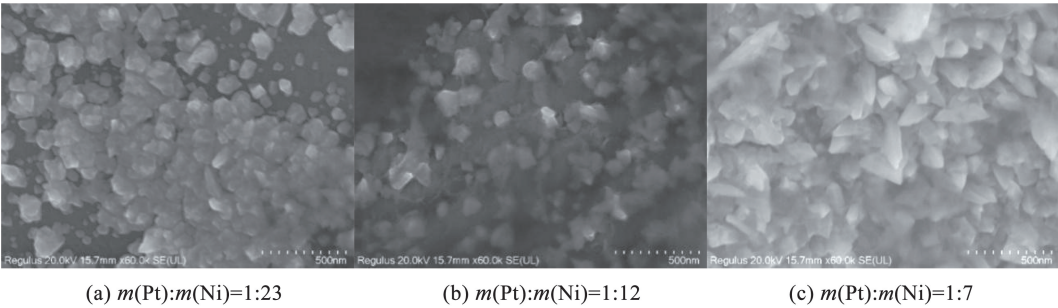


图 6 3 种不同 Pt 与 Ni 质量比 Pt-Ni 复合电极 SEM 图对比

Fig. 6 SEM comparison of three Pt-Ni composite electrodes with different mass ratios of Pt/Ni

2.2 XRD 分析

NF 电极、Pt 电极和 Pt-Ni 复合电极($m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$) 的 XRD 谱图见图 7。NF 电极在 44.56° 、 52.78° 和 76.42° 处出现衍射峰,Pt 电极在 40.12° 、 46.54° 、 67.84° 和 81.64° 处出现衍射峰,电化学沉积制备的 Pt-Ni 复合电极同时显现出 Ni 和 Pt 的相似特征峰。因此,可推断通过电化学沉积法实现电解质溶液中 Pt 离子在 NF 表面沉积。

Pt-Ni 复合电极仅表现出 Ni 和 Pt 的相似特征峰,而没有其他衍射峰出现,这表明电化学沉积过程中在 NF 表面上仅有 Pt 沉积而没有其他物质生成。Pt-Ni 复合电极的衍射峰表现出 Ni 峰强、Pt 峰弱的特征,是因为复合电极中 Ni 质量高、Pt 质量低,Pt 特征峰明显弱化^[26,33],符合以泡沫镍(NF)为基材制备微量 Pt 沉积实验特征。

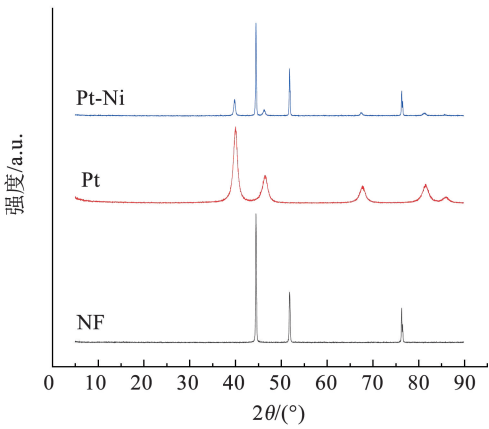


图7 NF、Pt 和 Pt-Ni 复合电极的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD spectra of NF, Pt, and Pt-Ni composite electrodes

2.3 XPS 分析

NF 电极、Pt-Ni 复合电极 ($m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$) 的 XPS 能谱图如图 8 所示。图 8(a) 为 NF 电极和 Pt-Ni 复合电极试样中 C、O、Ni 和 Pt 4 种元素的宽扫描 XPS 光谱。Pt-Ni 复合电极不仅表现出 NF 电极的 C、O、Ni 特征峰, 还表现出 Pt 的特征峰, 表明通过电化学沉积 Pt 稳定沉积在 NF 表面。

图 8(b) 为 NF 电极和 Pt-Ni 复合电极试样中 C1s 峰拟合分析。两个试样都在 283.8、285.4、287.2 eV 处拟合出 3 个明显的峰, 分别对应 C—C 键、C—O 键和 C=O 键。其中, 283.8 eV 处峰值远大于 285.4、287.2 eV 处峰值, 这表明试样中以 C—C 键为主, C—O 键和 C=O 键占比不大, 因为 C—O 键和 C=O 键来源于样品表面被氧化, 数量较少。

图 8(c) 为 NF 电极和 Pt-Ni 复合电极试样的 Ni2p 光谱图。NF 电极在 853.7、871.7 eV 处出现 Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 特征峰, 而 Pt-Ni 复合电极在 854.6、872.3 eV 处出现 Ni2p_{3/2} 和 Ni2p_{1/2} 特征峰。Pt-Ni 复合电极的特征峰相比 NF 电极的特征峰发生偏移, 是因为在 NF 表面沉积 Pt 后, Pt 对 Ni 原子电子结构调制优化, 增强了金属间的协同催化作用^[34]。

图 8(d) 为 NF 电极和 Pt-Ni 复合电极试样的 Pt4f 光谱图。NF 电极没有出现 Pt 峰, Pt-Ni 复合电极在 70.1、73.7 eV 处出现 Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2} 特征峰, Pt-Ni 复合电极上沉积的 Pt 为零价金属 Pt。

XPS 分析结果表明, NF 电极和 Pt-Ni 复合电极样品的差别主要是结合键的数量, 结合键的种类没有发生变化。

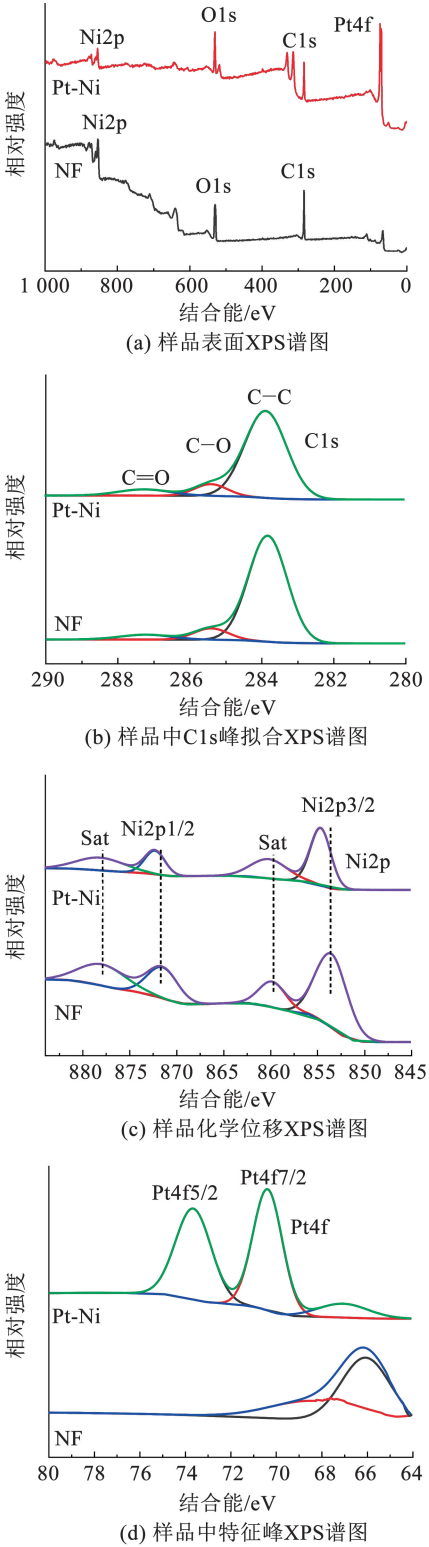


图8 NF 和 Pt-Ni 复合电极 XPS 分析图

Fig. 8 XPS analysis of nickel foam and Pt-Ni composite electrode

2.4 析氢电极阴极极化曲线的测定

NF 电极和 5 种 Pt-Ni 复合电极的阴极极化曲线和 Tafel 曲线如图 9 所示, 不同析氢电极的极化数据对比见表 1。在相同电流密度时, 析氢电位越低, 析氢活性越高, 电催化性能越好^[35]。图 9 和表 1 均显示, 在电流密度为 -0.4 mA/cm^2 时, 各电极析氢电

位的大小顺序为($m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$)>($m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:11$)>($m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:14$)>($m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:23$)>($m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$)>NF,表明NF电极的析氢催化活性较小,沉积Pt后的复合电极析氢催化活性明显提升;不同Pt质量复合电极在同一电流密度下的析氢电位相差较大; $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 时的Pt-Ni复合电极,起始过电位和Tafel斜率都最小,电催化析氢活性最佳。

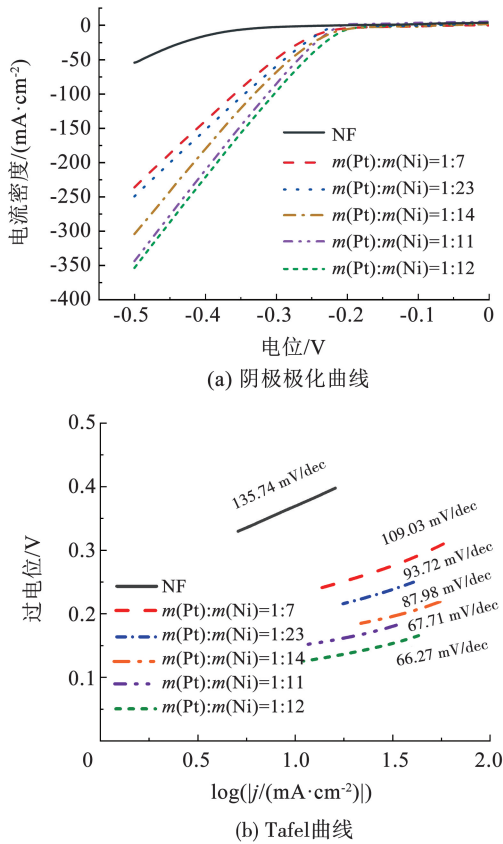


图 9 NF 电极和 5 种复合电极阴极极化曲线和 Tafel 曲线

Fig. 9 Cathodic polarization curves of NF electrode and five composite electrodes and corresponding Tafel curves

表 1 不同析氢电极的极化数据对比

Tab. 1 Comparison of polarization data of different hydrogen evolution electrodes

电极类型	$E = -0.4 \text{ V}$ 时的 析氢电流密度 $j/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$j = -50 \text{ mA/cm}^2$ 时的析氢电位 E/V	Tafel 斜率/ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)
$m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$	-140.17	-0.302	109.03
$m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:11$	-211.86	-0.270	67.71
$m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$	-222.47	-0.258	66.27
$m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:14$	-181.21	-0.280	87.98
$m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:23$	-153.19	-0.290	93.72
NF	-15.89	-0.490	135.74
S-np-Ni ₁₄ Cu ₁₄		-0.300	80.30 ^[36]
1.6Pt/Mo _x C _y		-2.800	74.00 ^[37]

复合电极最佳Pt与Ni质量比为1:12,沉积Pt的质量增大或减小,复合电极的催化活性都降低。对比 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 和 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:23$ 的数据可以看出, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:23$ 的复合电极催化性能优于 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$,表明Pt与Ni质量比过大催化性能降低得更明显。由于沉积Pt量越多,Pt在电极表面堆叠越严重,Pt层厚度越大,导致阻抗增大,析氢电位增大,催化活性降低。

2.5 电化学阻抗分析

NF电极、5种Pt-Ni复合电极的电化学阻抗曲线如图10所示,图10(b)为图10(a)电化学阻抗曲线局部放大。图10(a)中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为反应电阻, C_{PE} 为相应的电容原件,与电极表面粗糙度有关。电极的反应电阻 R_{ct} 用容抗弧直径表征,其直径越小,电荷转移电阻越小,析氢催化性能越好,反应越容易发生。图10显示,不同Pt、Ni质量比对应的阻抗谱都是圆弧状, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 复合电极阻抗最小,析氢性能最佳; $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 复合电极阻抗最大,析氢性能最差。

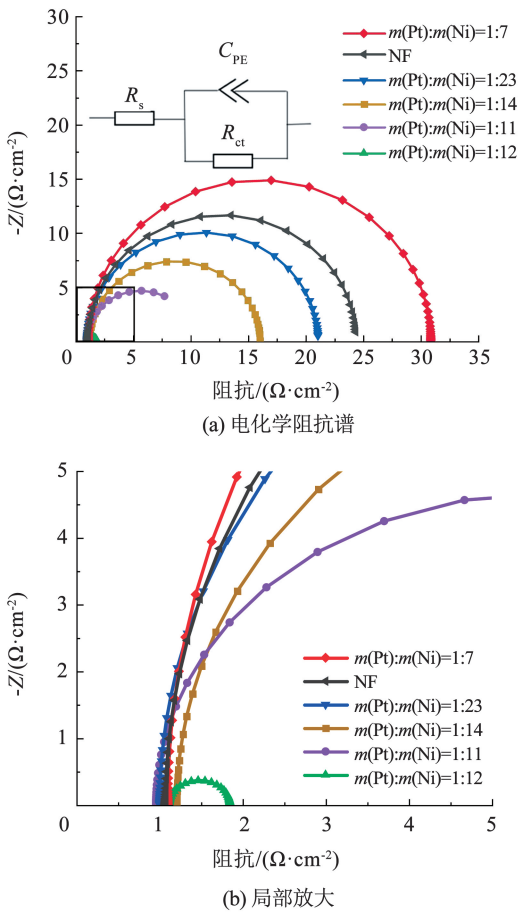


图 10 电化学阻抗谱

Fig. 10 Electrochemical impedance spectra

2.6 电化学比表面积分析

NF 电极和 5 种 Pt-Ni 复合电极在不同扫速下的

循环伏安曲线如图 11 所示,计算对应双电层电容曲线如图 12 所示。电化学活性比表面积与双电层电容成正比,电化学双电层电容越大,催化剂材料的电化学活性比表面积越大,电催化活性越高。图 12 显示, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 复合电极的双电层电容最

大,表明其比表面积最大,电催化析氢性能最优; $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 复合电极的双电层电容最小,甚至低于 NF 电极,表明沉积 Pt 量过多造成 Pt 晶堆叠时,比表面积反而减小,电催化析氢性能降低。

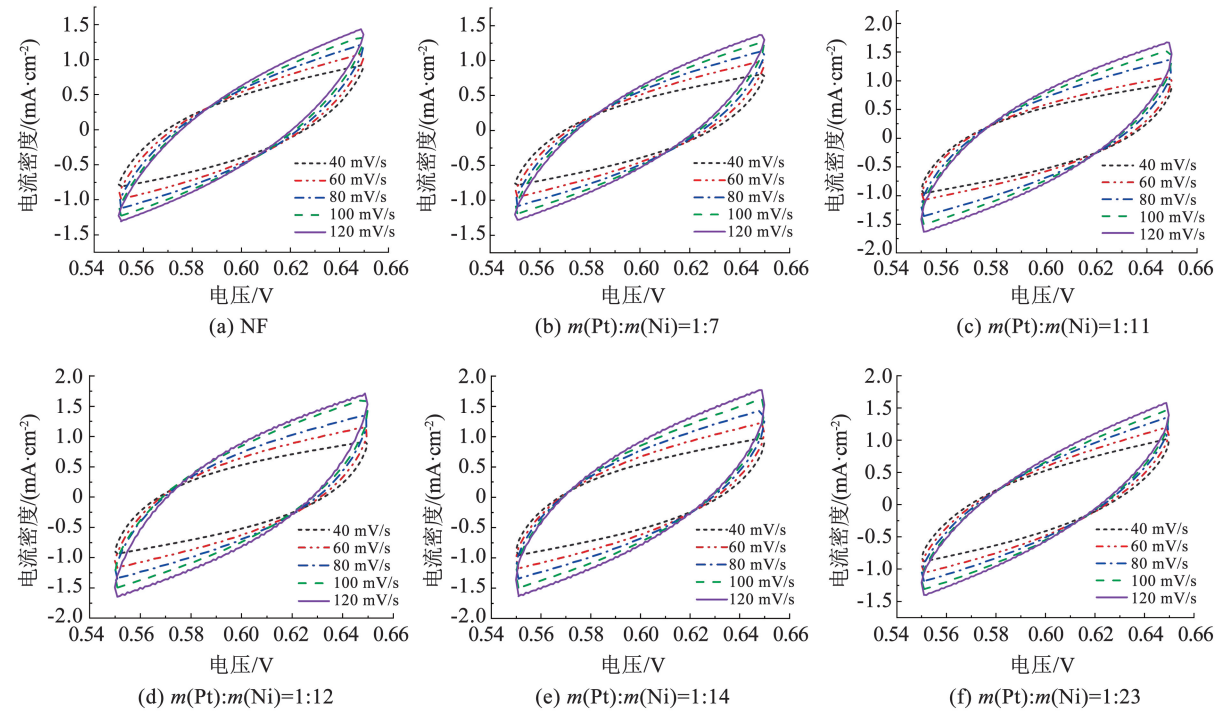


图 11 不同扫描速率下的 CV 曲线
Fig. 11 CV curves at different scanning rates

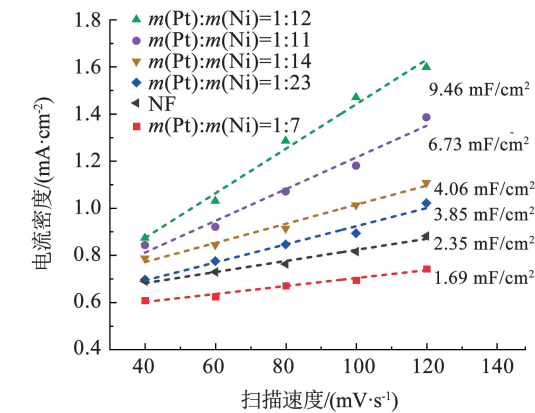


图 12 不同催化电极的双电层电容曲线
Fig. 12 Double-layer capacitance curves of different catalytic electrodes

2.7 PEM 制氢实验分析

PEM 电解制氢性能的评价指标有电解水制氢效率、单位面积产氢量、单位氢气耗电量等^[38]。制氢效率(η_{H})反映 PEM 制氢实验的能源利用效率,见式(1)。 η_{H} 越大,PEM 制氢电解池运行效率越高。

$$\eta_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{H}} V_{\text{H}} Q_{\text{H}}}{3.6 \times 10^6 UI}$$

(1)

式中: ρ_{H} 为氢气密度,取 0.089 9 g/L; V_{H} 为单位时间 PEM 制氢量, mL/h; Q_{H} 为氢气燃烧热值,取 142.5 kJ/g; U 为 PEM 制氢时的电压, V; I 为 PEM 制氢时的电流, A。

单位面积产氢量(v_{H})反映 PEM 制氢实验单位时间单位反应面积的制氢能力, mL/(h·cm²),即

$$v_{\text{H}} = \frac{V_{\text{H}}}{A}$$

(2)

式中 A 为 PEM 反应面积,取 2×2 cm²。

单位氢气耗电量(W_{H})反映 PEM 制备单位体积氢气时耗电量的大小, kWh/m³,即

$$W_{\text{H}} = \frac{10^3 UI}{V_{\text{H}}}$$

(3)

图 13 为 NF 电极和 5 种 Pt-Ni 复合电极制氢效率随电流密度变化的曲线。各电极制氢效率随电流密度增大而降低,其中, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 复合电极下降幅度相比其他电极更缓慢。在相同电流密度时, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 复合电极制氢效率最高,说明制备以 NF 为基材微量 Pt 沉积的 Pt-Ni 复合电极最佳 Pt 与 Ni 质量比为 1:12。

$m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 复合电极制氢效率低于

NF 电极,实验印证前节相关分析,尽管 Pt 具有优异的催化性能,但沉积 Pt 量过多产生 Pt 堆叠,导致阻抗增大、比表面积减小、孔隙减小,致使制氢效率降低。沉积 Pt 量过多产生 Pt 晶堆叠对制氢效率的实际影响更为明显,因此,工程应用要避免进入“沉积 Pt 量越多电极性能越好”的认识误区,应坚持以最佳 Pt 与 Ni 质量比为基准“宁少毋多”的原则,既提高了制氢效率,又降低 Pt 消耗成本。

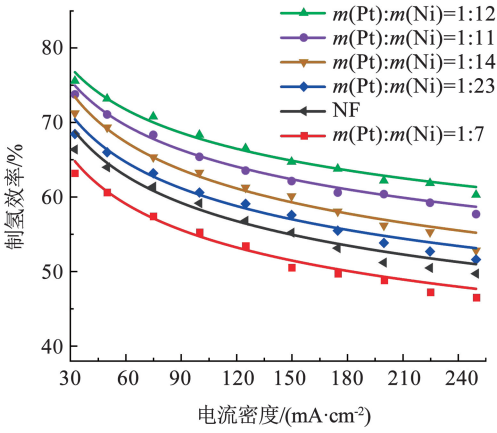


图 13 制氢效率变化曲线

Fig. 13 Hydrogen production efficiency change curve

NF 电极和 5 种 Pt-Ni 复合电极的单位体积氢气耗电量随电流密度变化曲线如图 14 所示。各电极的单位体积氢气耗电量随电流密度增大而增大, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 复合电极的增长幅度相比其他电极更小。在相同电流密度时, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 耗电量最小, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 最大且大于 NF, 由于沉积 Pt 量过多引起电极阻抗增大, 导致电解水耗电量增大。

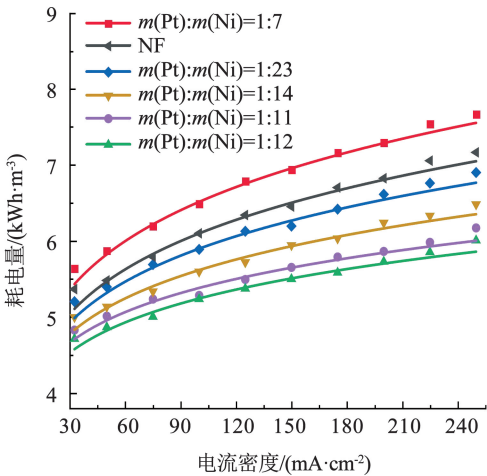


图 14 单位体积氢气耗电量变化曲线

Fig. 14 Variation curve of power consumption per unit change volume of hydrogen

图 15 为 NF 电极和 5 种 Pt-Ni 复合电极的单位

面积产氢量随电流密度变化曲线。各电极的单位面积产氢量均随着电流密度增大而增大;在相同电流密度时, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 复合电极的单位面积产氢量最大, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 复合电极的单位面积产氢量最小;也表明沉积适量 Pt 对制氢起到促进作用,而沉积过量 Pt 对制氢起到抑制作用。

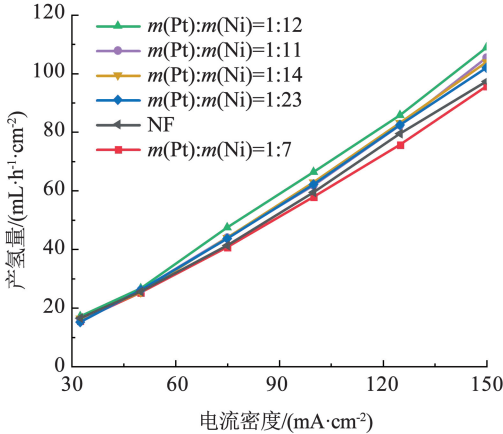


图 15 单位面积产氢量变化曲线

Fig. 15 Variation curve of hydrogen production per unit area

图 16 为 NF 电极和 5 种 Pt-Ni 复合电极的电解槽极化曲线。电解槽的工作电压随电流密度增大而升高,电流密度越大电解电压增长越缓^[39]。在相同的电流密度时,不同电极的槽间电压不同, $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:7$ 复合电极的电解电压最大,表明不同 Pt 与 Ni 质量比对电解槽电压产生影响,沉积 Pt 量过多引起电极阻抗增大,导致电解电压增大。

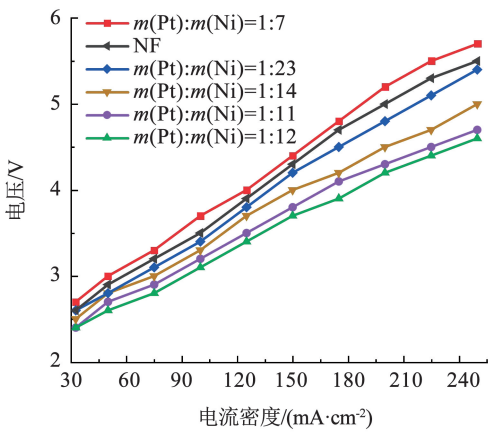


图 16 不同电极 PEM 电解槽的极化曲线

Fig. 16 Polarization curves of PEM electrolyzer at different electrodes

3 结 论

1) 采用电化学沉积法制备的 Pt-Ni 复合电极的电极性能稳定可靠。

2) 电化学分析和 PEM 制氢实验皆表明,以 NF

为基材制备微量Pt沉积的Pt-Ni复合电极时,存在一个最佳Pt与Ni质量比,本实验条件下的最佳Pt与Ni质量比为 $m(\text{Pt}):m(\text{Ni})=1:12$ 。

3)制备微量Pt沉积的Pt-Ni复合电极时,并不是Pt沉积量越多复合电极性能越好,超过最佳沉积Pt量时,随着Pt质量增大,阻抗和析氢电位随之增大,催化性能降低,对制氢产生的抑制作用愈加明显,因此,在匹配不好最佳Pt与Ni质量比时,要坚持沉积Pt量“宁少毋多”的原则。

参考文献

- [1] MARCELO C, DAVID L F, MERGEL J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (12): 4901. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151
- [2] 马晓峰, 张舒涵, 何勇, 等. 制氢技术的研究现状与应用展望[J]. *太阳能学报*, 2022, 43(6): 420
MA Xiaofeng, ZHANG Shuhan, HE Yong, et al. Research status and application prospect of hydrogen production technology[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2022, 43 (6): 420. DOI: 10.19912/j.02540096.tynxb.2022-0360
- [3] ALI E. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42 (16): 11053. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.125
- [4] LAGARTEIRA T, DELGADO S, FEMANDES C, et al. The role of Pt loading on reduced graphene oxide support in the polyol synthesis of catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45 (40): 20594. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.022
- [5] TIWARI J, SULTAN S, ZHANG Yuming, et al. Multicomponent electrocatalyst with ultralow Pt loading and high hydrogen evolution activity[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(9). DOI:10.1038/s41560-018-0209-x
- [6] DIRK H, MALIKAH N, CORINNA H, et al. Overview: state-of-the-art commercial membranes for anion exchange membrane water electrolysis[J]. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*, 2021, 18(2). DOI:10.1115/1.4047963
- [7] SHAMS A, FAISAL K, ZHANG Yahui, et al. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46 (63): 32284. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.06.191
- [8] MARC L, JARED M, OLAG K, et al. Stability and activity of non-noble-metal-based catalysts toward the hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 56(33): 9767. DOI:10.1002/ange.201704021
- [9] FATEMEH D, GERALDIN R C, JANI S, et al. Designing of low Pt electrocatalyst through immobilization on metal@C support for efficient hydrogen evolution reaction in acidic media[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 896: 115076. DOI:10.1016/J.JELECHEM.2021.115076
- [10] ZHOU Fei, ZHOU Yang, JIANG Min, et al. Ni-based aligned plate intermetallic nanostructures as effective catalysts for hydrogen evolution reaction [J]. *Materials Letters*, 2020, 272: 27831. DOI:10.1016/j.matlet.2020.127831
- [11] SONG D, HONG D, KWON Y, et al. Highly porous Ni-P electrode synthesized by an ultrafast electrodeposition process for efficient overall water electrolysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(24): 12069. DOI:10.1039/D0TA03739G
- [12] 张杰, 赵煜, 武爱莲, 等. $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料: 一种高效的析氢电催化剂(英文)[J]. *燃料化学学报*, 2021, 49(2): 198
ZHANG Jie, ZHAO Yu, WU Ailian, et al. $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(2): 198
- [13] 李宁, 丁大勇, 黎德育. 非晶态 Ni-Co-P 膜层在碱性介质中的电催化析氢性能[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005(9): 25
LI Ning, DING Dayong, LI Deyu. Electrocatalytic hydrogen evolution of amorphous Ni-Co-P films in alkaline media[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2005(9): 25
- [14] TOGHRAEI A, SHAHRABI T, BARATI G. Electrodeposition of self-supported Ni-Mo-P film on Ni foam as an affordable and high-performance electrocatalyst toward hydrogen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 335: 135643. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.135643
- [15] ROSADO G, VERDE Y, MUNIZ V, et al. Catalytic activity of Pt-Ni nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes for the oxygen reduction reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(48): 23260. DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.07.098
- [16] ARTUR J, ZBIGNIEW Z. Nickel electrode precursor covered by Pt, Ni and Pt/Ni layers using sol-gel method [J]. *Solid State Phenomena*, 2015, 227: 275. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.227
- [17] CRESPO M, MENESES E, TORRES H, et al. Kinetics of hydrogen evolution reaction on stabilized Ni, Pt and Ni-Pt nanoparticles obtained by an organometallic approach [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (6): 4798. DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.12.109
- [18] EILER K, SURINACH S, SORT J, et al. Mesoporous Ni-rich Ni-Pt thin films: electrodeposition, characterization and performance toward hydrogen evolution reaction in acidic media[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118597. DOI:10.1016/j.apcatb.2020.118597
- [19] STYNEN L, MORIO C, STEVE B, et al. Oxygen reduction reaction at binary and ternary nanocatalysts based on Pt, Ni and Au [J]. *ECS Meeting Abstracts*, 2015, 182: 131. DOI:10.1149/ma2016-02/38/2444
- [20] LIN Rui, LU Che, SHEN Dandan, et al. High durability of Pt-Ni-Ir/C ternary catalyst of PEMFC by stepwise reduction synthesis[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 330: 135251. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135251
- [21] LI Zhenxing, YU Chengcheng, KANG Yikun, et al. Ultra-small hollow ternary alloy nanoparticles for efficient hydrogen evolution reaction[J]. *National Science Review*, 2021, 8(7): 180. DOI: 10.1093/NSR/NWAA204
- [22] PREEYA U, PINIT K, YINIT P, et al. One pot sol-gel synthesis of Pt-Ni/TiO₂ with high CO₂ methanation catalytic activity at low temperature[J]. *Applied Catalysis A, General*, 2022, 641. DOI: 10.1016/J.APCATA.2022.118670
- [23] BOGUSLAW P, TOMASZ M. Cathodic evolution of hydrogen on

- platinum-modified nickel foam catalyst[J]. *Electrocatalysis*, 2016, 7(2). DOI:10.1007/s12678-015-0290-x
- [24] KANEYUKI T, KOZO S, JHON L, et al. Designed synthesis of highly catalytic Ni-Pt nanoparticles for fuel cell applications[J]. *SN Applied Sciences*, 2019, 1(1). DOI:10.1007/s42452-018-0133-5
- [25] ERMETE A. The oxygen reduction on Pt-Ni and Pt-Ni-M catalysts for low-temperature acidic fuel cells: a review[J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(12): 3747. DOI:10.1002/er.4134
- [26] 顾大明, 杨丹丹, 李加展, 等. 四氧化三钴-铂/石墨烯空气电池阴极材料[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(10): 35
GU Daming, YANG Dandan, LI Jiazhao. Co_3O_4 -Pt/graphene as air cathode catalyst for lithium-air battery[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2015, 47(10): 35
- [27] BOGUSLAW P, TOMASZ M. Cathodic evolution of hydrogen on platinum-modified nickel foam catalyst[J]. *Electrocatalysis*, 2016, 7(2). DOI:10.1007/s12678-015-0290-x
- [28] 姚育栋, 王中华, 林志彬, 等. Pt-Ir 共沉积电位对电解氨水制氢的性能影响[J]. *化工学报*, 2020, 71(8): 3780
YAO Yudong, WANG Zhonghua, LIN Zhibin, et al. Effect of Pt-Ir co-deposition potential on hydrogen production by electrolytic ammonia[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2020, 71(8): 3780
- [29] 张振兴. 以泡沫 Ni 为基底的复合电极在 SPE 电解水制氢中的应用研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2022
ZHANG Zhenxing. Study on the application of composite electrode with foam Ni as substrate in SPE electrolytic water hydrogen production[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2022
- [30] YANG Yufang, ZHU Xun, ZHANG Bodong, et al. Electrocatalytic properties of porous Ni-Co-WC composite electrode toward hydrogen evolution reaction in acid medium[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(36): 19771. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.088
- [31] WANG Tuo, WU Huimin, FENG Chuanqi, et al. Ni, N-codoped NiMoO_4 grown on 3D nickel foam as bifunctional electrocatalysts for hydrogen production in urea-water electrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 391. DOI:10.1016/J.ELECTACTA.2021.138931
- [32] TAMASAUSKAITE L, ZABIELAITE A, BALCIUNAITE A, et al. Deposition of Pt nanoparticles on Ni foam via galvanic displacement[J]. *ECS Transactions*, 2016, 72(21). DOI: 10.1149/2.0601702jes
- [33] LIU Ying, LI Zhongshui, XU Shuhong, et al. Synthesis of Pt-Ni (trace)/GNs composite and its bi-functional electrocatalytic properties for MOR and ORR[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 554: 640. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.07.052
- [34] CHEN Jiatang, YIU Yunmui, WANG Zhiqiang, et al. Elucidating the many-body effect and anomalous Pt and Ni core level shifts in X-ray photoelectron spectroscopy of Pt-Ni alloys[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(4): 2313. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b09940
- [35] SAYEED A, CHARLOTTE W, JONATHAN L, et al. Electrochemical synthesis of a multipurpose Pt-Ni catalyst for renewable energy-related electrocatalytic reactions[J]. *ChemElectroChem*, 2020, 7(21): 4369. DOI:10.1002/celec.202001278
- [36] 郑双杰, 马自在, 原荷峰, 等. 自支撑的纳米多孔 Al 掺杂 NiCu-S 电极的制备及其电解水析氢性能研究[J]. *太原理工大学学报*, 2021, 52(1): 29
ZHENG Shuangjie, MA Zizai, YUAN Hefeng, et al. Preparation of self-supported nano-porous Al doped NiCu-S electrode and its hydrogen evolution performance in water electrolysis[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2021, 52(1): 29
- [37] 周燕强, 陈萌, 徐立军, 等. Pt/MoC 的制备及其在电解水析氢反应中的催化性能[J]. *精细化工*, 2018, 35(11): 1921
ZHOU Yanqiang, CHEN Meng, XU Lijun, et al. Preparation of Pt/MoC and its catalytic performance in electrolytic water hydrogen evolution reaction[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(11): 1921
- [38] YANG Zhi, LIN Jianjun, ZHANG Hai, et al. A new direct coupling method for photovoltaic module-pem electrolyzer stack for hydrogen production[J]. *Fuel Cells*, 2018, 18(4): 543. DOI: 10.1002/fuce.201700206
- [39] 刘晓天, 尹永利, 李明宇, 等. 新型低成本 PEM 水电解槽的研制与测试[J]. *航天医学与医学工程*, 2020, 33(4): 350
LIU Xiaotian, YIN Yongli, LI Mingyu, et al. Development and testing of a new low cost PEM water electrolyzer[J]. *Aerospace Medicine and Medical Engineering*, 2020, 33(4): 350

(编辑 刘 彤)