文章编号: 1007 - 4252(2022) 02 - 0002 - 159 DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0022

金属纤维多孔电极材料电解水产氢性能研究

张 欢,任碧莹,卢广轩,李士玲,颜 俏,贾向坤,葛 鹏*
(西部金属材料股份有限公司,西安 710201)

摘要: 本文研究了钛合金(TC4) 纤维多孔材料(FTC4) 和不锈钢纤维多孔材料(F316LSS) 电极在硫酸、氢氧化钾两种环境中的电解水产氢性能,使用扫描电镜和 X 射线衍射仪分析其形貌和物相的变化规律。结果表明: FTC4 的电阻率为 2.7 mΩ·cm,在硫酸电解质稳定性测试后其表面转变 β 区会部分溶解,并伴随有氧化钛的生成、传荷受阻、析氢性能下降。而在氢氧化钾中,FTC4 具有良好的析氢性能和稳定性,过电势为 538 mV,tafel 数值为264 mV·dec^{-1},双层电容值为6.96 mF·cm^{-2},在长时间测试后物相未发生改变,形貌仍保持原有的台阶状切削痕迹。F316LSS 的电阻率仅为 1.1 mΩ·cm,其在硫酸及氢氧化钾中的析氢性能均优于 FTC4,且在硫酸中析氢活性更好,过电势为 309 mV,tafel 数值为 134 mV·dec^{-1},双层电容值为 10.17 mF·cm^{-2}。F316LSS 有良好的电解水产氢稳定性,有利于大规模应用。

关键词: 金属纤维; 电解水产氢; 金属纤维多孔材料; 钛合金; 不锈钢
中图分类号: TQ343+.2 /TQ116.2+1 **文献标志码:** A

Metal fiber porous material forelectrocatalytic hydrogen evolution

ZHANG Huan, REN Bi-ying, LU Guang-xuan, LI Shi-ling, YAN Qiao, JIA Xiang-kun, GE Peng*
(Western metalmaterials company limited, Xi'an 710201, China)

Abstract: The electrocatalytic hydrogen production performance of the titanium alloy (TC4) metal fiber porous material (FTC4) and the stainless steel metal fiber porous material (F316LSS) in sulfuric acid and potassium hydroxide were studied. The morphology and phase transition were analyzed by scanning electron microscope and X - ray diffractometer. The results show that the resistivity of FTC4 is 2.7 mΩ·cm. After the stability test in sulfuric acid electrolyte, the β-zone on the surface will be partially dissolved, accompanied by the generation of titanium oxide, which reduced FTC4's hydrogen evolution activity. In potassium hydroxide, FTC4 show a better hydrogen evolution activity and stability. The overpotential is 538 mV, the tafel value is 264 mV·dec^{-1} and the double - layer capacitance is 6.96 mF·cm^{-2}. After long-term testing, the phase remains unchanged, FTC4's step-like cutting marks still exist. The resistivity of F316LSS is only 1.1 mΩ·cm. Its hydrogen evolution performance in sulfuric acid and potassium hydroxide is better than FTC4. Its hydrogen evolution performance in sulfuric acid is

收稿日期: 2021-11-30; **修订日期:** 2022-03-23
作者简介: 张 欢(1993-) ,女,硕士,工程师,主要研究方向为电解水产氢 (E-mail: 18792768572@ 163.com) ;
通信作者: 葛 鹏(1976-) ,男,博士,教授,主要研究方向为钛合金 (E-mail: gepeng-1@ 163.com) .

much better, it presents 309 mV for overpotential, 134 mV · dec^{-1} for tafel value and 10.17 mF · cm^{-2} for the double-layer capacitance. F316LSS show a good stability for electrocatalytic hydrogen evolution, which is beneficial to large scale application.

Key words: Metal fiber; Electrocatalytic hydrogen evolution; Metal fiber porous material; Titanium alloy; Stainless steel

0 引言

现代工业的快速发展加剧了能源危机与环境污染问题,绿色清洁能源的开发刻不容缓。"氢经济"具有环保、高效、安全等优点,有望替代传统的石油经济体系[1]。"氢经济"包括可再生资源转发电、电解水产氢、氢燃料电池发电等多个过程[2]。电解水产氢(HER)气体纯度高、原料廉价、技术成熟,是"氢经济"的关键步骤[3-4]。碱性电解水产氢技术成熟,成本低,是目前工业电解水产氢的主要方式。质子交换膜电解水产氢(PEMEC)以其电流密度高、产氢效率高、动态响应速度快等优点被认为是前景良好的电解水产氢技术[5-6]。电解水产氢的理论电压为 1.23 V,受电极活化过电势、电解槽欧姆损耗等实际因素影响,工业电解水电压一般在 1.65~2.2 V 之间[7],能耗较高。通过优化电极结构可降低产氢过电势,降低产氢能耗。

三维结构电极在气泡释放以及传质传荷方面有显著优点,可适用于产氢量大、有高效传质需求的大电流工况[8-9]。金属纤维多孔材料是由堆叠的纤维烧结制备而成,堆叠的纤维通过烧结点连接,相互交错形成了三维孔隙结构。现研究广泛的三维结构电极材料大多以泡沫金属[10]或丝网为基体,没有以金属纤维多孔材料作为电解水产氢电极的相关文献报道。金属纤维多孔材料兼具良好的导电性以及机械性能,有较高的孔隙率,可作为优良的电解水析氢电极。

电解水析氢非贵金属电催化剂主要包括铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钼(Mo)、钛(Ti)以及钨(W)[11]等过渡金属元素。其中铁和镍的价格较低。不锈钢主要成分为铁镍合金,用其作为析氢电极材料可大幅降低电极成本。钛合金(TC4)因其良好的耐蚀性,被认为是 PEMEC 电极的候选材料。

本文以 TC4 纤维多孔材料(FTC4)和 316L 不锈钢纤维多孔材料(F316LSS)作为三维结构电极材料,探究其在酸性及碱性电解液中的电解水析氢性能表现,为工业电解水产氢电极的设计、制备提供了新思路。

1 实验

1.1 材料

TC4 车削纤维: 70 μm,西安菲尔特金属过滤材料股份有限公司产; 316L 不锈钢纤维: 25 μm,西安菲尔特金属过滤材料股份有限公司产。

1.2 仪器与试剂

车削设备,西安菲尔特金属过滤材料有限公司制; 磁力搅拌器,德国 IKA 公司制; DHG-9070(A)鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司制; FA1204C 分析天平,上海精科仪器有限公司制; ZEISS Supra 55 扫描电镜(SEM),德国蔡司公司制; X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 制; CHI600E 电化学工作站,上海辰华制; ST2258C 型四探针,苏州晶格电子有限公司制; 电感耦合等离子体质谱仪(Agilent technologies 7800 ICP-MS),安捷伦科技有限公司制。氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H_2SO_4)、氢氧化钾(KOH)、无水乙醇(CH_3CH_2OH)均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司产。

1.3 试样制备

将 70 μm TC4 车削纤维经气流铺毡、配毡、真空烧结制备成 80%孔隙率的 FTC4。将 25 μm 316L 不锈钢纤维经气流铺毡、配毡、真空烧结制备成 80%孔隙率的 F316LSS。将上述金属纤维多孔材料剪成 1 cm × 3 cm 的样品,放入丙酮超声 30 min,再分别放入水、乙醇浸泡 1 min。再将其放入 1 mol · L^{-1} KOH 中,加热至 50 ℃,保持 15 min 进行脱脂处理,用去离子水冲洗干净后放入烘箱 60 ℃烘干 12 h。

1.4 表征

将金属纤维多孔材料试样剪切成 30 mm × 30 mm × 1 mm 尺寸进行电阻率测试,直线四探针探头间距 2 mm。每个试样进行 3 次电阻率测试,取三

次均值作为有效值。使用 7800 ICP-MS 分析试样的元素含量,使用扫描电镜观察其形貌,使用 X 射线衍射分析仪分析纤维合金的物相。

1.5　电化学测试

电化学测试应用辰华 CHI600E 电化学工作站的三电极测试系统,用饱和甘汞电极作为参比电极,石墨电极作为对电极。金属纤维多孔材料作为工作电极进行实验,浸入面积为 1 cm × 1 cm。电解液为 0.5 mol · L^{-1} H_2SO_4溶液或者 1 M KOH 溶液,测试前用 N_2吹扫 30 min,以排除溶液中 O_2对测试结果的影响。本实验极化曲线的 i-R 校正由电化学工作站自动进行。线性伏安扫描法(LSV)测试扫描速率为 5 mV · s^{-1}。稳定性测试采用计时电位法,在 10 mA · cm^{-2}的电流密度下检测 12 h 内的过电势的变化情况。

2　实验结果与分析

2.1　金属纤维多孔材料的成分分析以及导电性能分析

FTC4 的 ICP 元素成分测试结果显示其元素质量含量为: 89.96% Ti、5.9% Al、3.8% V、0.12% Si、0.05% Fe、0.03% C、0.02% N、0.12% O。

F316LSS 的 ICP 元素成分测试结果显示其元素质量含量为: 68.62% Fe、17.04% Cr、0.57% Mn、2.08% Mo、10.72% Ni、0.03% P、0.54% Si、0.02% C、0.01% S、0.01% N。

导电性是衡量电极材料性能的重要参数之一,电阻率数值与材料导电性能成反比。如表 1 所示,四探针电阻测试结果显示 FTC4 与 F316LSS 的导电性能均优于东丽碳纸,其中 F316LSS 的导电性略优于 FTC4 纤维毡。

表 1　样品电阻率(ρ)

Table 1 Sample electrical resistivity

样品名称	东丽碳纸	FTC4	F316LSS
ρ,mΩ · cm	5.6	2.7	1.1

2.2　H_2SO_4环境中金属纤维多孔材料的电化学活性测试分析

tafel 值和 10 mA · cm^{-2}电流密度的过电势是定量评价电催化剂 HER 活性的参数,较小的过电势代表着高的能量转化效率,tafel 斜率体现电流随过电势增加的快慢,反映了 HER 的固有反应过程。FTC4 以及 F316LSS 在 H_2SO_4中的 LSV 曲线如图 1(a)所示。

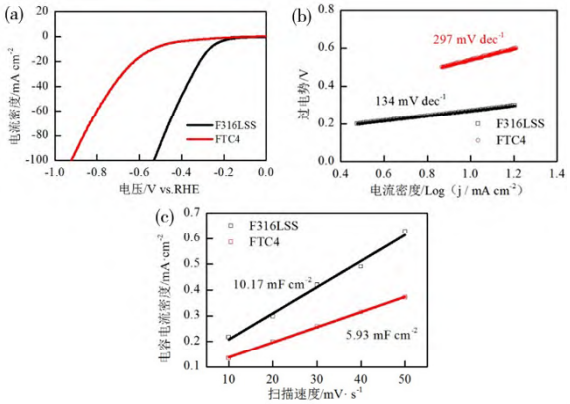

图 1　0.5 M H_2SO_4中 FTC4 和 F316LSS 的电化学活性测试 (a) LSV 曲线; (b) tafel 曲线; (c) 电容电流密度与扫描速度关系图

Fig. 1 HER tests for FTC4 and F316LSS in 0.5 M H_2SO_4 (a) LSV curve; (b) tafel curve; (c) Estimation of double-layer capacitance

FTC4 的过电势为 583 mV,F316LSS 的过电势为 309 mV。F316LSS 的起始过电势最小,能量转化效率高,电解水产氢活性要优于 FTC4。将图 1(a)的极化曲线转化为图 1(b)中的 tafel 图,FTC4 的 tafel 斜率为 292 mV · dec^{-1},这表示其表面吸附氢的能力较弱,电极析氢的决速步骤为吸附过程(即 Volmer 步,迟缓放电步骤)[12-13]。F316LSS 的 tafel 斜率为 134 mV · dec^{-1},仍受限于吸附过程。但相比于 FTC4,F316LSS 在反应中电子传递障碍小,其电流密度随过电压增幅更大,具有更好的电催化动力学。这一结果与电解水析氢的火山型曲线[14]相一致。不锈钢主要成分为 Fe、Ni,其表面氢吸附自由能 ΔG_H均大于 Ti,在吸附过程形成的中间体 H_{ads}与电极表面结合能力较强,加速了吸附速率从而表现出较强的产氢性能。

电催化剂双电层电容值可以有效地反映电化学活性面积的大小。通过线性拟合图 1(c)中电容电流密度与扫速的关系图,得到 FTC4 的双电层电容值为 5.93 mF · cm^{-2},F316LSS 的双层电容值为 10.17 mF · cm^{-2}。这表示 F316LSS 在酸性电解质中

有着更大的电化学活性面积。

稳定性也是评价催化剂电化学产氢性能的重要参数。图 2(a)所示,在稳定性测试中 FTC4 和 F316LSS 驱动 10 mA·cm^{-2}电流密度所需的电压值变化幅度不大,FTC4 甚至略有下降,这展现出了良好的产氢稳定性。二者始终保持为 F316LSS 的过电势小于 FTC4。稳定性测试前后样品的极化曲线如图 2(b)所示,在 12 h 稳定性测试后 FTC4 与 F316LSS 的极化曲线变化不大,进一步证明其具有良好的析氢稳定性。

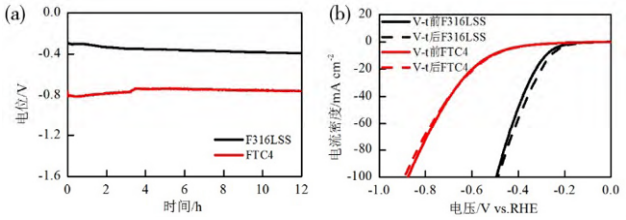

图 2 0.5 M H_2SO_4中 FTC4 和 F316LSS 的稳定性测试(a) *V*–*t* 曲线;(b) 金属纤维多孔材料在 *V*–*t* 测试前后的极化曲线

Fig. 2 Stability test tests for FTC4 and F316LSS in 0.5 M H_2SO_4 (a) *V*–*t* curve; (b) LSV curves of FTC4 and F316LSS before and after stability test

稳定性测试后的 FTC4 表面物象和形貌变化情况如图 3 所示。图 3(a)显示原始 FTC4 主要由密排六方结构 α–Ti[15]和体心立方结构 β–Ti 相[16]组成。稳定性测试后的 FTC4 仍然以 α–Ti 主,但在 2θ 约为 39.7°的 β–Ti 相的衍射峰消失了,而在 2θ 约为 36.3°出现新的衍射峰,对应了 $TiO_{1.04}$相(PDF#43–1295)。这可能是因为 β–Ti 相位于 TC4 合金的转变 β 区,而转变 β 区含较多的次生 α 相与 β 相的界面,在电解质溶液中会被优先腐蚀,露出初生 α 相。

如图 3(b)所示,原始 FTC4 表面粗糙、凹凸不平且丝径粗细不均一。放大图显示 TC4 纤维表面有明显切削凹槽且呈现台阶状痕迹。图 3(c)显示经 12 h 电解水产氢反应后,TC4 纤维表面粗糙度增加。细节图中可以观察到 TC4 纤维表层有局部溶解现象,出现了明显裂口。

稳定性测试后 F316LSS 的 XRD 图谱以及 SEM 形貌表征如图 4 所示。图 4(a)中在 2*θ* 为 43°、51°、75°处的衍射峰均为奥氏体相不锈钢的衍射峰[17],且稳定性测试后,F316LSS 的衍射峰未发生明显变化,衍射峰对应物相仍为 FeCrNi,没有氧化物衍射峰的形成[18],电极稳定性较好。

因不锈钢纤维是由集束拉拔工艺制备,所以其丝径较为均一,约为 24 μm。如图 4(b)所示,原始不锈钢纤维表面较为光滑平整,粗糙程度低。细节图显示不锈钢纤维表面成沟壑状。如图 4(c)所示,稳定性测试后的纤维表面未发生明显变化,没有出现明显的腐蚀坑和裂纹,且不锈钢纤维表面的沟壑状结构依然保留。这表明 F316LSS 在 H_2SO_4电解质中具有良好的析氢稳定性。

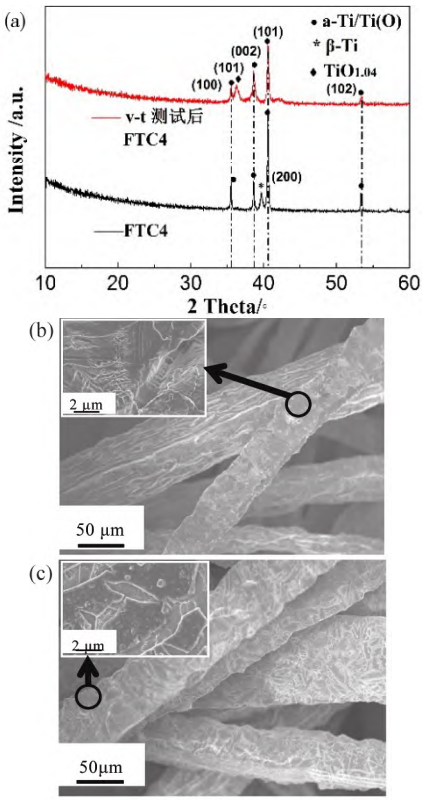

图 3 0.5 M H_2SO_4稳定性测试后的 FTC4 表征(a) 稳定性前后 FTC4 的 XRD 图谱;(b) 稳定性前 FTC4 的 SEM 图谱;(c) 稳定性后 FTC4 的 SEM 图谱

Fig. 3 Characterizations of FTC4 after stability test in 0.5 M H_2SO_4 (a) XRD patterns of FTC4 before and after stability test; (b) SEM images of FTC4 before stability test; (c) SEM images of FTC4 after stability test

2.3 KOH 环境中金属纤维多孔材料的电化学活性测试分析

FTC4 和 F316LSS 在 1 mol·L^{-1} KOH 中的产氢线性伏安曲线如图 5(a)所示,其产氢过电势分别为 538 mV 和 302 mV。

两种材料的产氢活性规律与在酸性电解质中一

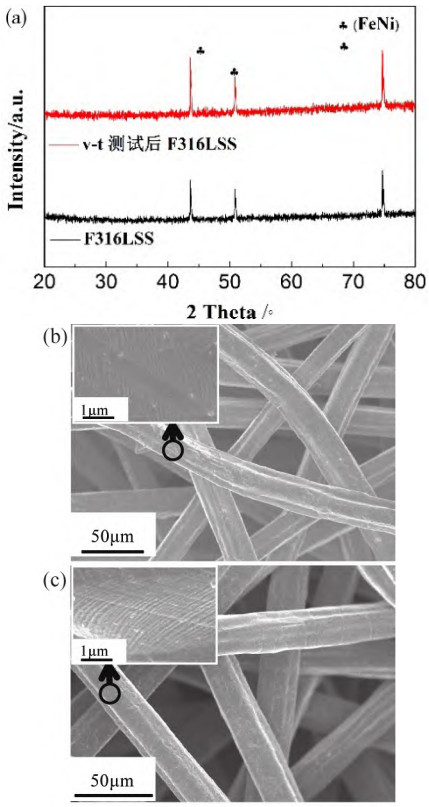

图 4　0.5 M H_2SO_4 稳定性测试后的 F316LSS 表征(a) 稳定性前后 F316LSS 的 XRD 图谱; (b) 稳定性前 F316LSS 的 SEM 图谱; (c) 稳定性后 F316LSS 的 SEM 图谱

Fig. 4 Characterizations of F316LSS after stability test in 0.5 M H_2SO_4 (a) XRD patterns of F316LSS before and after stability test; (b) SEM images of F316LSS before stability test; (c) SEM images of F316SS after stability test

致,均受制于 Volmer 步,其中 F316LSS tafel 值较小为 203 mV · dec^{-1}。相比于 H_2SO_4 环境中,F316LSS 在 KOH 中的析氢活性有所下降,tafel 数值较大。这是由于酸性介质中的 Volmer 反应是通过还原质子形成中间态吸附氢原子,而碱性电解质中可供自由移动的质子数量远小于酸性电解质。碱性 Volmer 反应涉及水的解离,产氢动力学更为缓慢。相反地,FTC4 在 KOH 中的 tafel 值为 264 mV · dec^{-1},略低于在 H_2SO_4 电解质的 tafel 值,双层电容值为 6.96 mF · cm^{-2},略大于在 H_2SO_4 电解质所测数值。这可能是由于 FTC4 在 H_2SO_4 电解质中被氧化,电子传递障碍大,而在 KOH 电解质中 FTC4 有着更好的化学稳定性。

如图 6(c) 所示,FTC4 在稳定性测试后,驱动

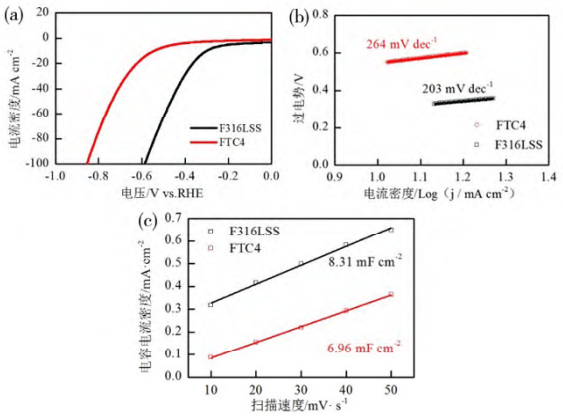

图 5　1 M KOH 中 FTC4 和 F316LSS 的电化学活性测试(a) LSV 曲线; (b) tafel 曲线; (c) 电容电流密度与扫描速度关系图

Fig. 5 HER tests for FTC4 and F316LSS in 1 M KOH (a) LSV curve; (b) tafel curve; (c) Estimation of double-layer capacitance

10 mA · cm^2 电流密度的电压由 552 mV 降至了 416 mV。F316LSS 在稳定性测试后,电压由 307 mV 降至了 272 mV。这表明 FTC4 以及 F316LSS 在碱性电解水析氢中均具有良好的稳定性。

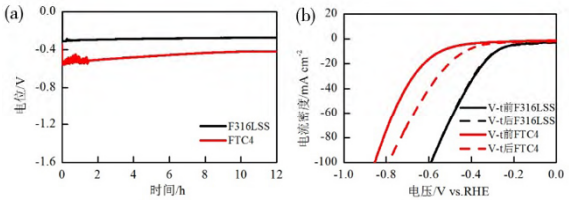

图 6　1 M KOH 中 FTC4 和 F316LSS 的稳定性测试(a) *V*-*t* 曲线; (b) 金属纤维多孔材料在 *V*-*t* 测试前后的极化曲线

Fig. 6 Stability tests for FTC4 and F316LSS in 1 M KOH (a) *V*-*t* curve; (b) LSV curves of FTC4 and F316LSS before and after stability test

如图 7(a) 所示,稳定性测试后的 FTC4 XRD 图谱与原始 FTC4 完全一致。这说明在碱性电解质中,FTC4 具有更好的耐蚀性。如图 7(b) 所示,稳定性测试后的 FTC4 纤维表面未发现裂口以及局部溶解的现象,依然保留着原始的台阶状切削痕迹。

如图 8(a) 所示,F316LSS 在稳定性测试后没有新物质的生成。图 8(b) 所示的稳定性测试后的 F316L 依然保存着沟壑状的表面形貌。因此,FTC4 和 F316LSS 在碱性电解水产氢反应中具有良好的稳定性。

综上所述,无论是在 H_2SO_4 还是 KOH 电解质

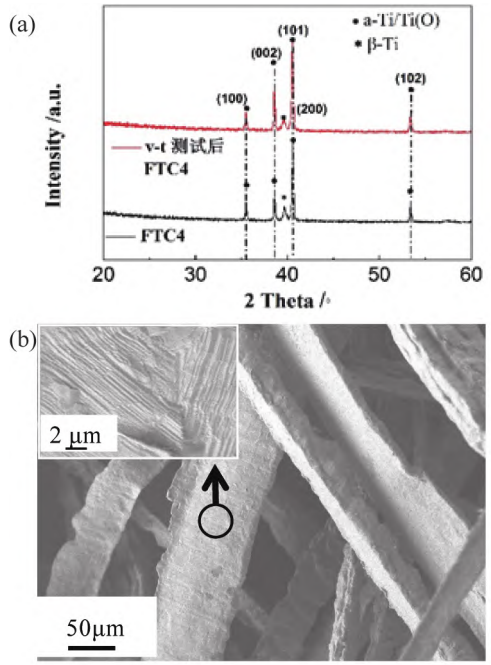

图 7 1 M KOH 稳定性测试后的 FTC4 样品表征(a) 稳定性前后 FTC4 的 XRD 图谱; (b) 稳定性后 FTC4 的 SEM 图谱

Fig. 7 Characterizations of FTC4 after stability test in 1 M KOH (a) XRD patterns of FTC4 before and after stability test; (b) SEM images of FTC4 after stability test

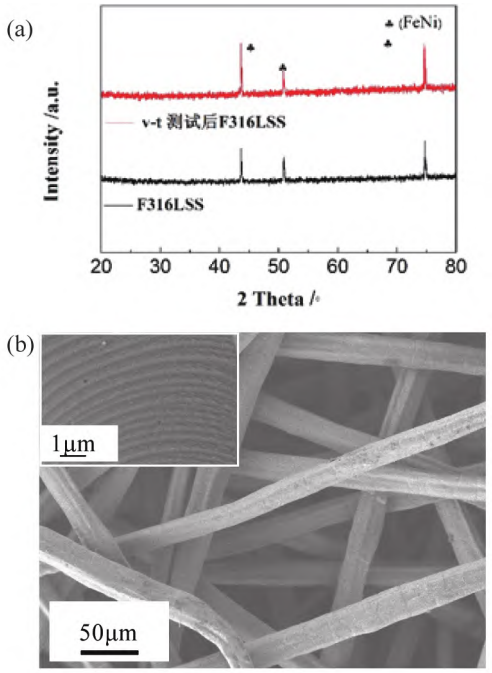

图 8 1 M KOH 稳定性测试后的 F316L 表征(a) 稳定性前后 F316LSS 的 XRD 图谱; (b) 稳定性后 F316LSS 的 SEM 图谱

Fig. 8 Characterizations of F316LSS after stability test in 1 M KOH (a) XRD patterns of F316LSS before and after stability test; (b) SEM images of F316LSS after stability test

中,F316LSS 的电解水析氢性能要显著优于 FTC4,具有良好的工业化应用前景。

3 结论

本文分别研究了 FTC4 和 F316LSS 在 H_2SO_4 以及 KOH 电解质中的电解水析氢性能。研究结果显示:

1) FTC4 和 F316LSS 兼具良好的导电性能以及力学性能适配于工业电解水电极需求;

2) FTC4 以及 F316LSS 在酸性、碱性电解质中的析氢反应均限速于吸附过程。由于在碱性条件下具有更好的化学稳定性,FTC4 在碱性条件下的产氢性能略优于酸性条件。其过电势以及 tafel 值分别为 538 mV、264 mV · dec^{-1}。相反,由于酸性条件可自由移动的质子数量更多,加速了析氢反应的吸附过程,故 F316LSS 在酸性条件下表现出了更好的析氢性能,其过电势以及 tafel 值分别为 309 mV、134 mV · dec^{-1};

3) 此外,FTC4 以及 F316LSS 的表面均为沟壑状的结构,有利于后期进行活性成分的负载,提高催化活性。

参考文献:

[1] Bashir S, 甄 强, 李 榕, 等. 从碳到氢能源: 昨天、今天、明天 [J]. 自然杂志, 2018, 40(6): 34-40.

[2] Dubouis N, Grimaud A. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors [J]. Chemical Science, 2019, 10(40): 9165-9181.

[3] Gong M, Zhou W, Tsai M C, et al. Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 1-6.

[4] Zhang Z, Wu Y, Zhang D. Potentiostatic electrodeposition of cost-effective and efficient Ni - Fe electrocatalysts on Ni foam for the alkaline hydrogen evolution reaction [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(3): 1425-1434.

[5] Kumar SS, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis-A review [J]. Materials Science for Energy Technologies, 2019, 2(3): 442-454..

[6] Correa G, Marocco P, Muñoz P, et al. Pressurized PEM water electrolysis: Dynamic modelling focusing on the cathode side [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(7): 4315-4327.

[7] 王　璐, 牟佳琪, 侯建平, 等. 电解水制氢的电极选择问题研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(s1): 512-515.

[8] Mou Q, Xu Z, Wang G, et al. A bimetal hierarchical layer structure MOF grown on Ni foam as a bifunctional catalyst for the OER and HER [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, 8(11): 2889-2899.

[9] Jia L, Du G, Han D, et al. Ni_3S_2/Cu - NiCo LDH heterostructure nanosheet arrays on Ni foam for electrocatalytic overall water splitting [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(48): 27639-27650.

[10] Liu H, Ma X, Rao Y, et al. Heteromorphic $NiCo_2S_4$/Ni_3S_2/Ni foam as a self-standing electrode for hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(13): 10890-10897.

[11] 周　琦, 冯基伟, 李志洋, 等. 纳米多孔 Ni-Co 电极的制备及其电催化析氢性能 [J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(6): 1-5.

[12] Conway B, Tilak B. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution andoxidation of H_2, and the role of chemisorbed H [J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(22-23): 3571-3594.

[13] Gomez M J, Franceschini E A, Lacconi G I. Ni and Ni_xCo_y alloys electrodeposited on stainless steel AISI 316L for hydrogen evolution reaction [J]. Electrocatalysis, 2018, 9(4): 459-470.

[14] Trasatti S. Work function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals III: Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions [J]. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972, 39(1): 163-184.

[15] 曹　磊, 孙　航, 徐铁伟, 等. 热氧化温度对 TC4 钛合金在生理盐水中腐蚀磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2019, 39(4): 396-406.

[16] 刘冀尧, 王文焱, 黄亚博, 等. 添加 Mn 对 Ti-6Al-4V 合金组织与性能的影响 [J]. 金属热处理, 2017, 42(8): 89-92.

[17] 王　军, 刘　莹. 316L 不锈钢钝化膜的耐腐蚀性和血液相容性 [J]. 上海交通大学学报, 2018, 52(5): 593-598.

[18] 刘　威. 不锈钢在酸性介质超临界水氧化中的腐蚀研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2015.