

2010-05-28

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

Yin-hui FU

Xue-ming LI

Wu-lin LI

Jun ZHANG

---

### Recommended Citation

Yin-hui FU, Xue-ming LI, Wu-lin LI, Jun ZHANG. Hydrogen Evolution Reaction Activity of Ni-Ru-Ir Oxide Cathode Coating[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2010 , 16(2): Article 16.

DOI: 10.61558/2993-074X.3344

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol16/iss2/16>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 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<sup>[1-2]</sup>, 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<sup>[3]</sup>. 研究发现, IrO<sub>2</sub> 涂层具有符合电解盐水要求极好的综合电化学性能<sup>[4-5]</sup>, 而 RuO<sub>2</sub> 则具有良好的析氢活性以及良好的化学稳定性<sup>[6-7]</sup>. 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<sup>[8]</sup>. 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% RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O、54.5% IrCl<sub>4</sub> · xH<sub>2</sub>O、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 ~ -1.8 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

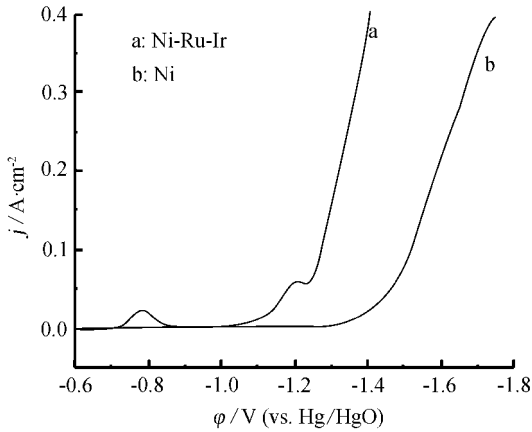


图 1 Ni 网电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极阴极极化曲线  
 Fig. 1 Cathodic polarization curves of the Nickel electrode and Ni-Ru-Ir oxide electrode

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  $1.669 \text{ V}$ , 而 Ni-Ru-Ir 氧化物电极的极化过电位仅为  $1.367 \text{ V}$ , 比前者正移了  $300 \text{ mV}$ . 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

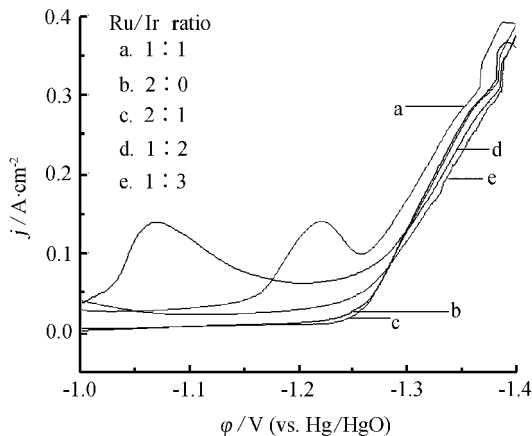


图 2 不同 Ru、Ir 质量比的 Ni-Ru-Ir 氧化物电极阴极极化曲线  
 Fig. 2 Cathodic polarization curves of the Ni-Ru-Ir oxide electrode with different Ru/Ir ratios

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  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $30\% \text{ NaOH}$  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  $\text{RuO}_2$  和  $\text{IrO}_2$  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  $\text{IrO}_2$  的偏析, 使涂层表面反而出现了  $\text{RuO}_2$  的富集. 由于  $\text{RuO}_2$  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  $\text{RuO}_4$ , 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  $10 \text{ mV}$ .

由图可见, 以上两电极的  $j \sim t$  曲线末端电流

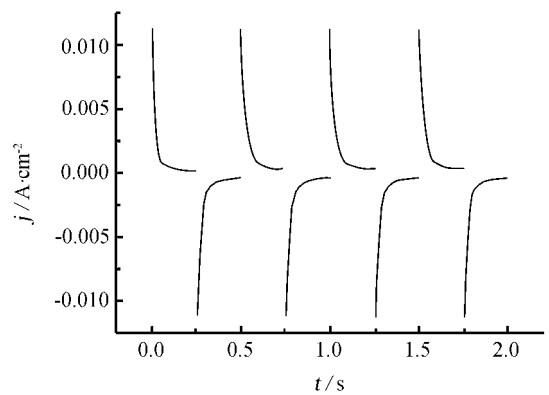


图 3 Ni-Ru-Ir 氧化物电极在氯碱工业电解液中方波电流 ~ 时间 ( $j \sim t$ ) 曲线  
 Fig. 3 Square wave curves of the Ni-Ru-Ir oxide electrode in electrolysis used in the chlor-alkali industry

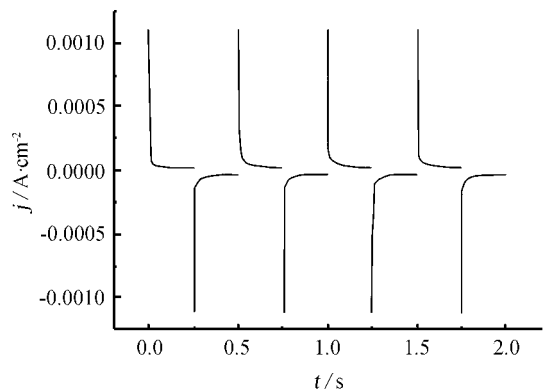


图 4 Ni 网电极在氯碱工业电解液中方波电流 ~ 时间 ( $j \sim t$ ) 曲线  
 Fig. 4 Square wave curves of the bare Ni mesh in electrolysis used in chlor-alkali industry

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  $C_d = dQ/d\phi$ ,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

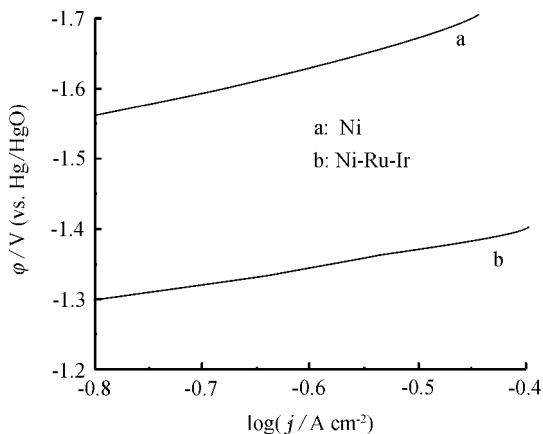


图 5 Ni 网电极和 Ni-Ru-Ir 氧化物电极在高过电位下的 Tafel 直线

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  $\phi \sim \log j$  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  $\beta$  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  $90 \text{ }^\circ\text{C}$   $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  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	$a/\text{V}$	$b/\text{V}$	$j_0/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta/\text{V}(j = 300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ni	1.81	0.309	$1.58 \times 10^{-6}$	1.669
Ni-Ru-Ir oxide	1.49	0.285	$6.3 \times 10^{-6}$	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 + RuO<sub>2</sub>) 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 TiO<sub>2</sub>-supported nano-RuO<sub>2</sub>-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 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 + RuO<sub>2</sub> 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 RuO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> 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 IrO<sub>2</sub> loading on RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 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<sup>\*</sup>, 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<sup>-2</sup>, 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