

电沉积制备 Co/W 催化剂及其电催化析氢性能的研究

张霄轩, 高宇, 刘颖慧, 孙雪姣*
(内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

摘要:以泡沫镍(NF)为基底,通过电沉积法制备了Co/W@NF催化剂。对样品进行了X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、电化学阻抗谱(EIS)、循环伏安(CV)、线性伏安(LSV)等表征,并测试了其在恒电流密度下的循环稳定性。结果表明,电沉积合成的Co/W@NF催化剂表面具有疏松多孔的三维网络结构和纳米线状微观形貌。在碱性环境中,表现出卓越的电催化性能,在10 mA/cm²的电流密度下,过电位仅为174 mV, Tafel斜率为189 mV/dec,具有更快的析氢反应动力学,表现出优异的电催化析氢性能。

关键词:析氢反应;非贵金属催化剂;电催化;双金属

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)06-0184-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.06.031

Preparation of Co/W catalyst by electrodeposition and study on its performance in electrocatalytic hydrogen evolution

ZHANG Xiao-xuan, GAO Yu, LIU Ying-hui, SUN Xue-jiao*

(Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract:Co/W@NF catalyst is fabricated via electrodeposition method with a foam nickel as substrate, and characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), and linear sweep voltammetry (LSV). Additionally, its cyclic stability is evaluated under constant current density. The findings reveal that Co/W@NF catalyst synthesized through electrodeposition method possesses a loose porous three-dimensional network structure and exhibits a nanowire-like microscopic morphology on its surface. In an alkaline environment, Co/W@NF catalyst demonstrates exceptional electrocatalytic performance, presenting an overpotential of merely 174 mV and a Tafel slope of 189 mV·dec⁻¹ at a current density of 10 mA·cm⁻². It also displays a fast hydrogen evolution reaction kinetics and showcases an outstanding catalytic hydrogen evolution performance.

Key words:hydrogen evolution reaction; non-precious metal catalyst; electrocatalysis; bimetal

近年来,随着不可再生能源的不断消耗,不仅导致了废气排放量的增加,也使得大气中的温室气体(CO₂)含量急剧上升,这将加剧温室效应和一系列潜在自然灾害的发生,因此开发可持续清洁能源迫在眉睫^[1-3]。

太阳能、核能、风能等可再生能源具有广泛的应用前景,有望替代传统化石燃料。然而,这些绿色能源容易受气候和地理条件制约,呈现出间歇性和不稳定性,导致其能量供应连续性面临挑战,从而限制其持续发展。氢气以其来源广泛、质量较轻、高能量密度、多样的储存方式和清洁、环保、无污染的特点被认为是替代化石能源的潜力能源之一^[4-6],是目

前研究的热点。

氢能是一种无碳能源,以其高能量密度和无污染的副产品而被视为未来能源中具有前景的能源媒介^[7]。目前主要采用蒸气重整、煤气化、石油气化、天然气制氢等方法获得氢气。上述方法以消耗传统化石能源为主,易造成环境污染等问题,而电解水制氢经济高效、清洁环保,是最理想的制氢方法之一。碱性条件下的析氢反应(HER)对设备损害小、可实现性强、发展空间大、易规模化^[8]。但是阴极发生的HER面临着能耗高、效率低等问题,因此研发高效、稳定性好及低成本的HER催化剂是解决该问题的关键^[9]。

收稿日期:2024-08-05;修回日期:2025-04-08

基金项目:内蒙古科技大学基本科研业务费专项资金资助(2023QNJS062)

作者简介:张霄轩(2002-),女,本科,研究方向为非贵金属催化剂的制备,15313607753@163.com;孙雪姣(1989-),女,硕士,讲师,研究方向为高效储能技术,通讯联系人,sunxuejiaoyjs@163.com。

目前,大多数的电催化反应都依赖于 Pt 基贵金属材料,由于贵金属成本高、储存量低,严重地限制了其在电化学反应进程中的使用^[10-11],开发廉价、高活性和耐用的电催化剂仍面临着巨大挑战。Co、Ni 和 Fe 为代表的过渡金属,凭借其卓越的氧化还原性能、丰富的资源储存量以及经济实惠的成本,展现出巨大的潜力^[12]。

本文以泡沫镍(NF)为基底通过电沉积法制备了 Co/W 双金属催化剂(Co/W@NF),主要研究双金属的协同作用对催化性能的影响。电化学实验结果显示,与未经处理的 NF 相比,Co/W@NF 催化剂的 HER 性能有显著提升。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{AR}]$, 国药集团化学试剂有限公司; 钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4, \text{GR}]$, 上海阿达玛斯化学试剂有限公司; 氢氧化钾(KOH, AR), 阿拉丁化学试剂有限公司; 盐酸(HCl, GR), 成都科隆化学品有限公司; 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2, \text{AR}$), 天津福晨化学试剂有限公司; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{AR}$), 天津化学试剂三厂; NF(昆山安苏电子科技有限公司)。

电子天平(FA 1004 型), 上海秋佐科学仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9076A 型), 上海精宏实验设备有限公司; 电化学工作站(CHI 760E 型), 上海辰华仪器有限公司; 超声波清洗器(KQ-250DE 型), 昆山市超声仪器有限公司; 磁力搅拌器(LC-MS-M1 型), 力辰科技; 管式炉(GSL-1500X 型), 合肥科晶材料技术有限公司; X-射线衍射仪(XRD, MiniFlex-600 型), 日本理学(Rigaku)仪器有限公司; 场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Gemini Sigma 300VP 型), 德国卡尔·蔡司股份公司。

1.2 实验方法

1.2.1 NF 的处理

将 NF 按照 $1 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的尺寸进行剪裁, 将剪裁好的 NF 在 3 mol/L 的 HCl 溶液中超声振荡 5 min 去除表面杂质, 再用乙醇、去离子水冲洗至 pH 中性, 然后将其放入电热恒温鼓风干燥箱中干燥。

1.2.2 Co/W@NF 的制备

Co/W@NF 催化剂采用电沉积的方法制备, 该过程依赖于电场驱动的电子转移机制, 使溶液中的离子发生氧化还原反应, 在电极表面形成沉积层^[13]。电沉积方法不仅成本低, 还能促进催化剂与

基底间的高效紧密接触。将 $2 \text{ mmol} (\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 和 $4 \text{ mmol} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 40 mL 去离子水中, 采用三电极体系制备催化剂, 其中 Ag/AgCl 电极为参比电极、铂片电极为对电极、活性材料 NF 为工作电极。将 NF 没入电沉积液面以下保证 1 cm^2 的工作面积。在电化学工作站软件中设置 -1.2 V 恒定电压模式, 将电沉积时间设定为 800 s 。待电沉积结束后, 将样品用去离子水进行润洗后, 放置于鼓风干燥箱中, 得到双金属催化剂 Co/W@NF。

1.2.3 分析方法

利用 XRD 对 Co/W@NF 催化剂的晶体结构进行分析; 利用 SEM 对 Co/W@NF 催化剂的微观结构进行分析; 利用电化学工作站对 Co/W@NF 催化剂的电化学性能进行分析。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图谱。可以发现, 制备的双金属催化剂的特征峰与 W 和 Co 的衍射峰相对应, 表明成功制得 Co/W@NF 催化剂。

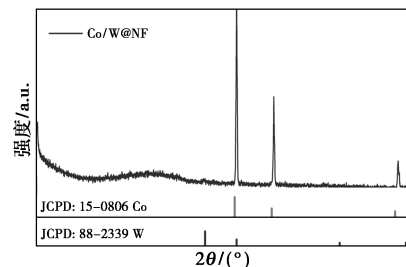
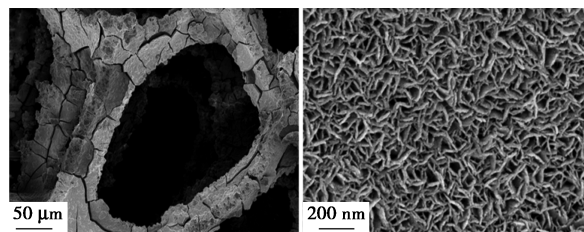


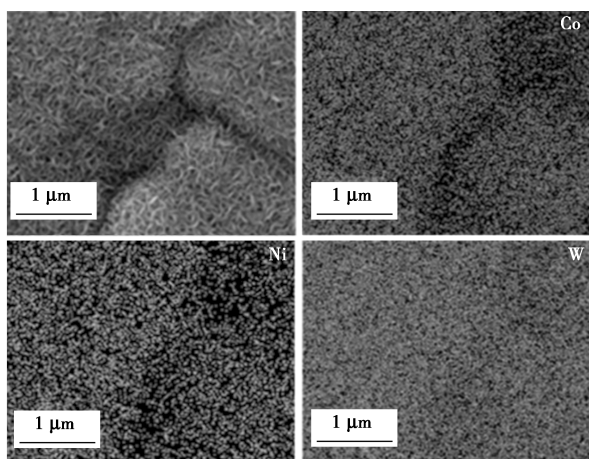
图 1 Co/W@NF 催化剂的 XRD 图

2.1.2 SEM 分析

对生成的 Co/W@NF 催化剂进行 SEM 形貌表征。从图 2(a) 可以看出, Co/W@NF 催化剂的微观形貌呈现纳米线状, 数根纳米线紧密排列在一起, 形成表面疏松多孔的三维网络结构。从图 2(b) 可以看出, 合成催化剂中存在 Co、W 元素, 且均匀分布, 说明 Co、W 均匀沉积在 NF 表面。



(a) SEM 图



(b) Mapping 元素分布图

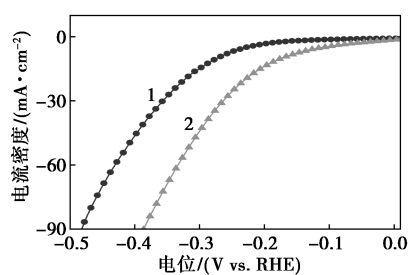
图 2 Co/W@NF 催化剂的 SEM 图和 Mapping 元素分布图

2.2 电化学性能测试

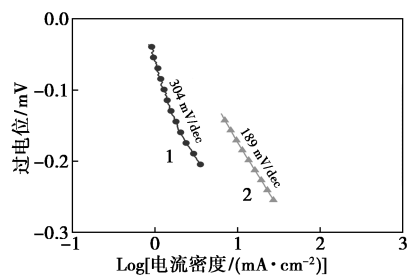
为评估样品的电催化活性,实验采用三电极体系分别对 NF 和 Co/W@NF 催化剂进行了电化学测试,在 1 mol/L KOH 溶液中,以 5 mV/s 的扫描速率进行了 LSV 测试。

由图 3(a)可知,电流密度为 10 mA/cm² 时,NF 的过电位为 273 mV,Co/W@NF 催化剂的过电位为 174 mV。Co/W@NF 催化剂具有较低过电位,表明制得的 Co/W@NF 催化剂具有更为优异的催化析氢性能,在 HER 过程中具有更低的电能消耗。

图 3(b)所示的是 Tafel 曲线。由图 3(b)可以看出,Co/W@NF 催化剂的 Tafel 斜率远小于 NF 的



(a) LSV 曲线



(b) Tafel 图

1—NF;2—Co/W@NF

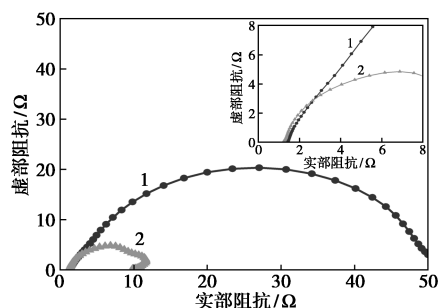
图 3 NF、Co/W@NF 的 LSV 曲线和 Tafel 图

Tafel 斜率,为 189 mV/dec。说明 Co/W@NF 催化剂具有更快的电荷转移与催化反应动力学,催化性能更好,更有利于 HER 反应。Tafel 斜率通过式(1)进行计算,

$$\eta = b \log j + a \quad (1)$$

其中: b 为塔菲尔斜率,mV/dec; j 为电流交换密度,A/cm²; a 为塔菲尔常数; η 为过电位,V。

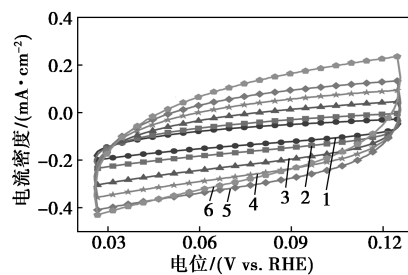
进一步研究催化剂在催化析氢中的电荷传输特性。图 4 是 NF 和 Co/W@NF 催化剂的 EIS 图谱。电极的电荷转移电阻与曲线圆弧半径成正比。由图 4 可知,Co/W@NF 催化剂相比于 NF 具有更小的圆弧半径,表明其阻抗值更小,电极反应动力学更快,电催化析氢的效率更高。



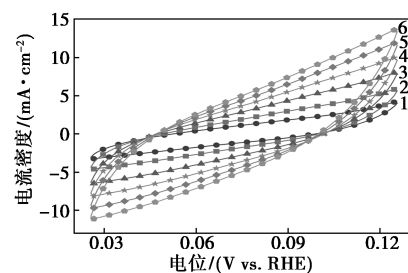
1—NF;2—Co/W@NF

图 4 NF、Co/W@NF 的 EIS 图谱

对 Co/W@NF 催化剂和 NF 进行不同扫描速率 (10、20、40、60、80、100 mV/s) 的 CV 测试,如图 5 所示。



(a) NF



(b) Co/W@NF

1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—40 mV/s;4—60 mV/s;
5—80 mV/s;6—100 mV/s

图 5 NF、Co/W@NF 在不同扫速下的 CV 曲线

通过 CV 曲线获得 NF 和 Co/W@NF 催化剂的电极充电双电层库伦曲线(C_{dl}),如图 6 所示。从图 6 可以看出,Co/W@NF 催化剂的 C_{dl} 值(41.96 mF/cm^2)远大于 NF 催化剂的 C_{dl} 值(1.91 mF/cm^2),这表明 Co/W@NF 催化剂具有较大的电化学活性表面积,存在更多的表面活性位点,进一步证实 Co/W@NF 催化剂具有更好的催化析氢性能。

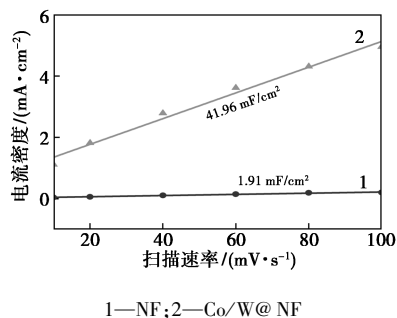


图 6 NF 和 Co/W@NF 的 C_{dl} 曲线

3 结论

本文通过电沉积法成功制备了具有丰富孔隙、高度分散活性位点、优异催化活性的双金属催化剂 Co/W@NF,并对其形貌和电化学性能进行了分析,得到主要结论如下。

(1) Co/W@NF 催化剂表面具有疏松多孔的三维网络结构和纳米线状微观形貌,具有更大的活性表面积和更多的电极表面活性位点数量。

(2) Co/W@NF 催化剂的 EIS 曲线圆弧半径更小,说明制备的 Co/W@NF 催化剂具有更小的阻抗,更高的催化析氢效率。

(3) 在碱性环境中,在 10 mA/cm^2 的电流密度下,Co/W@NF 催化剂的过电位为 174 mV ,Tafel 斜率为 189 mV/dec , C_{dl} 值为 41.96 mF/cm^2 。表明制得的 Co/W@NF 催化剂具有更快的电荷转移与催化反应动力学,进一步证明 Co/W@NF 催化剂具有更为优异的催化析氢性能。

参考文献

[1] Zheng H H, Wang Z X. Measurement and comparison of export so-

phistication of the new energy industry in 30 countries during 2000—2015 [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 108: 140–158.

[2] Yang X, Guo Y, Liu Q, *et al.* Dynamic co-evolution analysis of low-carbon technology innovation compound system of new energy enterprise based on the perspective of sustainable development [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 349: 131330.

[3] Jadhav H S, Bandal H A, Ramakrishna S, *et al.* Critical review, recent updates on zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) and its derivatives for electrochemical water splitting [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(11): 2107072.

[4] Abdin Z, Zafaranloo A, Rafiee A, *et al.* Hydrogen as an energy vector [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 120: 109620.

[5] Simoes S G, Catarino J, Picado A, *et al.* Water availability and water usage solutions for electrolysis in hydrogen production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315: 128124.

[6] Koutavarapu R, Venkata R C, Babu B, *et al.* Carbon cloth/transition metals-based hybrids with controllable architectures for electrocatalytic hydrogen evolution—A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(13): 7716–7740.

[7] Xu X, Zhou Q, Yu D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(79): 33677–33698.

[8] 张一鸣, 郭建平, 张家乐, 等. 石墨烯在析氢电催化剂中的应用 [J]. *化学进展*, 2024, 36(5): 633–644.

[9] 陈凯, 吴锋顺, 肖顺, 等. PtRu/氮掺杂碳电催化甲醇氧化及电解水析氢性能 [J]. *无机化学学报*, 2024, 40(7): 1357–1367.

[10] Wang Y, Huang X, Wei Z. Recent developments in the use of single-atom catalysts for water splitting [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(8): 1269–1286.

[11] Wang H, Chen Z, Wu D, *et al.* Significantly enhanced overall water splitting performance by partial oxidation of ir through au modification in core-shell alloy structure [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(12): 4639–4645.

[12] Wan H, Liu X, Wang H, *et al.* Recent advances in developing high-performance nanostructured electrocatalysts based on 3d transition metal elements [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(4): 789–808.

[13] Xing Z, Gan L, Wang J, *et al.* Experimental and theoretical insights into sustained water splitting with an electrodeposited nanoporous nickel hydroxide@nickel film as an electrocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(17): 7744–7748. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。