

CoP 为阴极催化剂的 PEM 水电解槽性能研究

王明华^{1,2*}, 顾军³, 王兆生⁴, 刘天鹏^{1,2}, 郭志博^{1,2}, 贾盼奥^{1,2}

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;

2. 东北大学多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

3. 南京大学物理学院, 江苏 南京 210008; 4. 极永氢能源(江苏)科技有限公司, 江苏 扬州 225818)

摘要:使用水热磷化法制备了 CoP, XRD 和 SEM 表征证明其为厚度 82.67 nm 的纳米片。使用 CoP 作负极, IrO₂ 催化剂作正极, Nafion115 膜作为电解质, 组装成了 PEM 水电解槽, 首次研究了 CoP 在 PEM 水电解槽上的性能。研究表明, 电流密度为 1 A/cm² 时, 电压为 1.86 V, 与某研究者自制 Pt/C 的 1.85 V 电压相近, 在常温及相同条件下甚至低于 Pt/C 的 1.93 V 电解电压。CoP 催化剂在电流密度超过 1.3 A/cm² 时电压增速反而降低, 在 90 d 运行中保持了较稳定的电流密度。

关键词: CoP 阳极催化剂; PEM; 水电解槽

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0155-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.028

Study on performance of PEM water electrolyzer with CoP as cathode catalyst

WANG Ming-hua^{1,2*}, GU Jun³, WANG Zhao-sheng⁴, LIU Tian-peng^{1,2},
GUO Zhi-bo^{1,2}, JIA Pan-ao^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Polymetallic Symbiotic Mines of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210008, China; 4. EonTsing Energy (Jiangsu) Technology Co., Ltd., Yangzhou 225818, China)

Abstract: CoP is prepared via hydrothermal phosphorization method, and characterized by means of XRD and SEM, which confirms that CoP is composed of nanosheets with a thickness of 82.67 nm. A PEM water electrolyzer is assembled by using CoP as the cathode, IrO₂ catalyst as the anode, and Nafion115 membrane as the electrolyte. The performance of CoP on PEM water electrolyzer is studied for the first time. Research results indicate that the voltage is 1.86 V as the current density is 1 A/cm², which is similar to the 1.85 V of a researcher's self-made Pt/C, and even lower than the 1.93 V derived by Pt/C at room temperature. The growth rate of voltage for CoP catalyst decreases when the current density exceeds 1.3 A/cm². CoP catalyst maintains a relatively stable current density in 90 days of operation.

Key words: CoP cathode catalyst; PEM; water electrolyzer

在 PEM 电解水制氢领域, 如果能使用非贵金属催化剂代替铂、铱等贵金属, 则电解槽成本将下降 80% 以上。在非贵金属催化剂中, 过渡金属磷化物以其独特的性能成为研究焦点。过渡金属磷化物中电负性较高的 P 原子能够从相邻的过渡金属中吸引电子, 并有效捕获带正电的质子, 这使得它们成为稳定反应中间体的理想活性位点, 此类材料不仅结构坚固稳定, 还兼具陶瓷的耐高温特性和金属的导电性, 展现出了卓越的导热效能、电导性能以及优异的热力学稳定性, 常被誉为“类铂高效催化剂”。过渡金属磷化物有时形成层状结构, 增强了其催化稳定性, 能够更容易接纳配位不饱和的表面电子, 并且不易受到电极上堆积载荷的限制, 其金属性质进一步增强了在电化学应用中的优势。

刁金香等^[1]采用水热法在氩气气氛中使用次

亚磷酸钠来磷化纳米碱式碳酸钴, 得到厚度为 100~300 nm 的 CoP 纳米片, 在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解质中, 电流密度为 10 mA/cm² 时, 其过电压为 ~125 mV, 经过 1 000 次循环后, 仍保持良好的稳定性能。李秋霞等^[2]使用磷铁加钴真空制备 CoP 的热力学研究, 虽然该过程吉布斯自由能为负值, 但制备的磷化钴纯度低, 不适合做催化剂。杨博等^[3]采用水热-磷化-电化学沉积法在磷化钴表面构筑了金属氢氧化物层, 制备了 NiFeOH/CoP/NF 复合电极, 考察了其电解水制氢性能。在 1.0 mol/L KOH 介质中, 电流密度为 100 mA/cm² 时, NiFeOH/CoP/NF 复合电极电催化析氢 (HER) 和析氧反应 (OER) 所需的过电压分别为 141 mV 和 372 mV。王伟等^[4]认为, 虽然通过构筑异质结构可以提高 CoP 电催化 HER 活性和稳定性, 但 CoP 异质结催化剂在 HER 机理上

收稿日期: 2025-03-06; 修回日期: 2025-08-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51074205)

作者简介: 王明华 (1971-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为水电解催化剂, 通讯联系人, wangmh@smm.neu.edu.cn。

还不够清晰,因此不能够针对性地设计高效 HER 催化剂,远不能满足规模化电解水制氢的要求。其他研究者^[5-8]也认为 CoP 的确在水电解制氢催化方面有很高的活性,但是随着电解液 pH 的升高,P 会生成磷酸盐而造成活性降低。所以笔者认为 CoP 催化剂更应该在 PEM 水电解槽中应用。

以往的研究一般使用三电极体系对 CoP 性能进行电化学测试,电极面积小,影响因素多,离真正的应用环境还有差距。为此,本研究采用水热磷化法制备 CoP 纳米片,并将其装配成实际电解槽,首次在电解槽上进行 CoP 性能测试,对于实现 CoP 的实际应用具有指导意义。

1 实验部分

称取 75.0 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、150.0 mg 2-甲基咪唑、2.0 mg PVP 置于 100 mL $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 溶液中,搅拌直至完全溶解,将所得溶液放入高压釜内于 120℃ 反应 5 h,过滤,烘干,得到粉末状物质。然后取 0.1 g 所得到的粉末和 1 g NaH_2PO_2 放入管式炉中,在 N_2 保护条件下 350℃ 煅烧 2 h,冷却后取出、研磨即得到 CoP 催化剂。

采用 Quanta 400 FEG 扫描电子显微镜分析 CoP 的微观结构和形态,使用 Bruker AXS-D8X 射线衍射仪分析 CoP 的晶体结构。通过将 CoP 制浆喷涂在 Nafion115 膜上作为阳极 ($0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$),将市售 IrO_2 催化剂制浆喷涂在膜的另一面作为阴极 ($0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$),组装成水电解槽后施加电压测电流密度来表征 CoP 的性能。水电解槽测试实验装置见图 1。

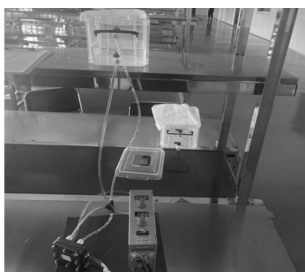


图 1 水电解槽测试装置图

2 结果与讨论

2.1 CoP 的 XRD 图

图 2 为 CoP 样品的 XRD 图,峰型尖锐,表明结晶良好。 2θ 在 15° 、 18° 、 24° 、 35° 的峰对应于碱式碳酸钴 XRD 峰。尽管在反应过程中磷过量 5 倍,由于

在磷化过程中坩埚内的碱式碳酸钴不能被搅动,坩埚底部的物料仅靠扩散仍然无法完全磷化,导致出现反应物残渣,需要进一步酸洗除去。 2θ 等于 31.6° 、 36.7° 、 48.13° 、 48.40° 、 52.29° 、 56.78° 、 64.08° 、 65.96° 处均为 CoP 的特征峰,峰型很宽表明合成的 CoP 颗粒细小,实际为纳米材料。

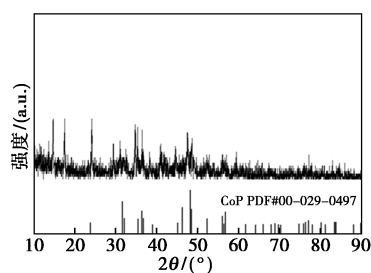


图 2 CoP 催化剂的 XRD 图

2.2 CoP 的扫描电镜图

图 3 可以清楚地看出 CoP 催化剂呈现出规则的多边形片状,厚度在 82.67 nm 左右,具有良好的结晶性和晶格条纹。这种 CoP 纳米片比文献[1]制备的 100~300 nm CoP 更薄,催化性能会更好。纳米片本身既具有高比表面积,又比纳米颗粒稳定不容易长大,有助于增加反应界面的有效接触面积,具有更持久的催化性能。选取一个点位谱图 1 进行 EDS 分析,其 EDS 数据如表 1 和图 4 所示。

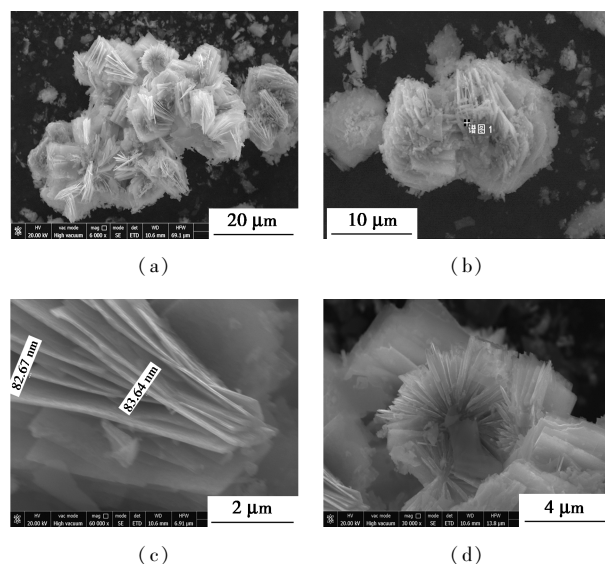


图 3 CoP 的 SEM 图

表 1 所选点位 EDS 数据表

元素	线类型	重量百分比/%	原子百分比/%	标准样品 标签
Co	K	67.98	52.74	Co
P	K	32.02	47.26	GaP

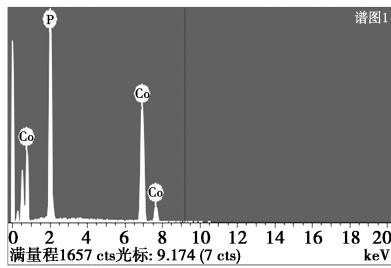


图 4 所选点位的 EDS 数据图

由图 4 和表 1 的 EDS 能谱的原子百分比可以看出,Co 原子和 P 原子的百分比接近 1:1,证明合成的是 CoP,是目标产物。

2.3 CoP PEM 水电解槽的伏安曲线

图 5 展示了 25℃ 下电流密度为 1 A/cm² 时 CoP 电压为 1.86 V,与文献[9]使用自制 Pt/C 的 1.85 V 相近,在常温、相同条件下甚至低于 Pt/C 的 1.93 V 电解电压^[10]。CoP 催化剂在电流密度超过 1.3 A/cm² 时,电压增加的速度反而降低。在高电流密度下 CoP 表现出更低的电压增速,可能是电压升高激活了某些原本不能参与催化反应的催化剂表面,从而提高了反应的总面积。

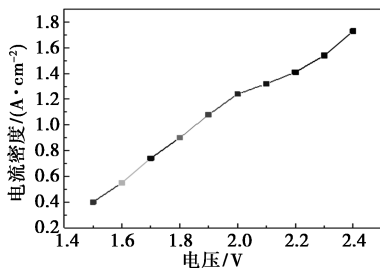


图 5 CoP 催化剂的水电解性能

2.4 温度对水电解槽性能的影响

在 2.5 V、Nafion 115 为电解质、0.4 mg/cm² CoP 为负极、0.4 mg/cm² IrO₂ 为正极的实验条件下,研究了温度对水电解槽性能的影响,结果如图 6。因为实验是在冬天根据室温温度所测,所以温度较低。图 6 表明随着温度的上升,电流密度上升明显,几乎呈直线上升。4.2℃、2.5 V 下电流密度为

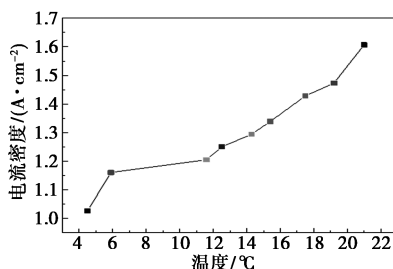


图 6 温度对水电解槽性能的影响

10.2 A/cm²,而 21℃ 下电流密度达到了 1.6 A/cm²,预计 60℃ 下电流密度可以达到 2.4 A/cm²,几乎与商用 Pt/C 催化剂相同,表明 CoP 在高电压下展示了更优的性能。

2.5 CoP 水电解槽的寿命曲线

图 7 给出了单体电解槽在 21℃、2.4 V 下电流密度随时间的变化。这种寿命试验是每天 24 h 开机长期监测的。图 7 表明在开机的 25 d 内,电流密度始终在 1.61 A/cm² 保持不变,稳定性良好,这是因为催化剂膜电极处于活化阶段,催化剂和 Nafion 膜等组件保持了最高的性能。在之后 30 d,电流密度仅仅降了 0.05 A/cm²,为 1.56 A/cm²,此时催化剂出现少量的长大团聚现象。在第 60 d 至第 90 d,也仅仅降低了 0.04 A/cm²,为 1.52 A/cm²。纳米片状的 CoP 催化剂比单个、圆形的催化剂更稳定,不容易团聚和长大,保持了较长的寿命^[11]。按照图 7 的降低趋势,需要 726 d 降低到 0.4 A/cm²,满足市场化需求。况且 CoP 为非贵金属催化剂,价格低廉,废催化剂可以循环利用再生。

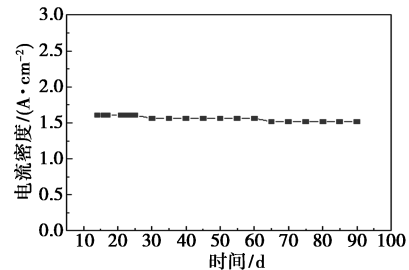


图 7 CoP 水电解槽电流密度随时间的变化

3 结论

使用水热磷化法制备纳米 CoP 催化剂,对其进行了 XRD 和 SEM 表征,并组装成了 PEM 水电解槽。研究表明,电流密度为 1 A/cm² 其电压为 1.86 V,与其他研究者自制 Pt/C 的 1.85 V 相近,在常温相同条件下甚至低于某 Pt/C 的电解电压 1.93 V。CoP 催化剂在电流密度超过 1.3 A/cm² 时,电压增速反而降低。CoP 催化剂在大电流密度下表现出了更低的电压增速,在 25 d 内保持了较稳定的电流密度。这种非贵金属催化剂有望在增加载量的情况下替代贵金属催化剂,从而降低生产成本。

参考文献

- [1] 刁金香,邱雨,郭晓辉.CoP 纳米片制备及其电催化产氢性能的研究[J].人工晶体学报,2018,47(6):1148-1151,1162.

(下转第 162 页)

通过图 6 可以看到,随着流速和温度的升高,310S 基体和带有陶瓷涂层的 310S 的换热系数虽略升高,但整体变化幅度不大。在相同流速下和温度下,带有陶瓷涂层的 310S 测试得到的换热系数均比 310S 基体的高出 20% 左右。故陶瓷涂层的引入可以显著增强换热管与流体介质之间的换热能力,对热交换效率的提升效果明显。若在硫气化腔的内表面均匀涂覆陶瓷涂层,换热效率的增加提高了单位时间内硫磺的蒸发量,从而显著提高了能源利用效率,降低了加热过程中的能源成本。

均匀的陶瓷涂层能够确保硫腔内各部位的换热系数一致,使硫液体在气化腔内受热更加均匀,避免局部过热现象的发生。这不仅有利于硫磺蒸发的均匀性和稳定性,还为后续工艺的稳进行提供了保障。

4 结论

(1) 本研究制备的陶瓷涂层和 310S 的结合强度为 25.10 MPa,结合强度较高,在高温下不易与基体发生脱落。烧结后用蓝点法测试了陶瓷涂层表面的孔隙率,结果证实涂层表面致密度较高。

(2) 310S 基体和涂覆陶瓷涂层的 310S 在温度为 446℃、腐蚀时间为 6 个月的高温硫腐蚀实验中,计算得到腐蚀速率分别为 0.53 mm/a 和 0.04 mm/a,说明陶瓷涂层能够有效防止 310S 材料发生高温硫腐蚀。

(3) 换热系数测试结果表明,在 310S 基体表面上涂覆陶瓷涂层后,换热系数可增加大约 20%,说明材料具有良好的传热能力。

参考文献

[1] Chen Y, Fan X, Zhao B, *et al.* Numerical simulation of pre-reduction for a new process of acid production from phosphogypsum by gas

(上接第 157 页)

[2] 李秋霞,刘关彪,荆碧.磷化工副产物磷铁加钴真空制备一磷化钴的热力学研究[J].2020,57(6):35-38.
 [3] 杨博,吕功煊,马建泰.镍铁氢氧化物-磷化钴复合电极电催化分解水研究[J].无机材料学报,2024,39(4):4374-4382.
 [4] 王伟,李家源.电解水析氢反应磷化钴异质结催化剂的研究进展[J].2023,40(8):1175-1186.
 [5] Ha D H, Han B H, Risch M, *et al.* Activity and stability of cobalt phosphides for hydrogen evolution upon water splitting[J]. Nano Energy, 2016, 29: 37-45.
 [6] Zhang Y, Gao L, Hensen E J M, *et al.* Evaluating the stability of Co₂P electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction for both acidic and alkaline electrolytes[J]. ACS Energy Letters, 2018, 3

sulfur reduction[J]. Processes, 2023, 11(3): 972.

- [2] 李珊,张达平,杨秀山,等.硫磺还原分解磷石膏制硫化钙过程磷、氟杂质迁移规律研究[J].无机盐工业,2024,56(10):110-117.
 [3] Qin D, Qin Y, Mao T, *et al.* High temperature corrosion performance of Q235 steel in sulfur-bearing solution[J]. Materials at High Temperatures, 2016, 33(1): 94-97.
 [4] Wang J, Yuan Y, Chi Z, *et al.* High-temperature sulfur corrosion behavior of h-BN-based ceramic coating prepared by slurry method[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 206: 186-192.
 [5] 伏田田,全旭能,熊中平,等.腺嘌呤增强镁合金阳极氧化膜耐腐蚀性研究[J].四川轻化工大学学报(自然科学版),2022,35(1):16-23.
 [6] 金永中,黄勇,姚辉,等.化学镀 Ni-P-WC 复合镀层的微观结构研究[J].四川理工学院学报(自然科学版),2011,24(2):218-220.
 [7] Zhang J, Li Z, Lin L, *et al.* High-temperature mechanical properties evaluation of 310S stainless steel[J]. Materials at High Temperatures, 2023, 40(6): 479-491.
 [8] Zhong Y, Zhou C, Chen S, *et al.* Effects of temperature and pressure on stress corrosion cracking behavior of 310S stainless steel in chloride solution[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2017, 30: 200-206.
 [9] Muresan L M. Nanocomposite coatings for anti-corrosion properties of metallic substrates[J]. Materials (Basel), 2023, 16: 5092.
 [10] 方亮,张淑芳,王至恒,等.MXene 基有机复合防腐涂层研究进展[J].四川轻化工大学学报(自然科学版),2024,37(6):1-14.
 [11] Qin E, Wang B, Li W, *et al.* Optimized microstructure and properties of Cr₃C₂-NiCr cermet coating by HVOF/laser hybrid processing[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2019, 28(5): 1072-1080.
 [12] Kumar R, Goyal K, Bhandari D. Slurry erosion behavior of thermally sprayed nano YSZ reinforced WC-10Co-4Cr ceramic nanocomposite coatings[J]. Tribology Transactions, 2023, 66(1): 47-58.
 [13] 李世平.纳米陶瓷保温涂层在大型原油储罐中的应用[J].化工管理,2024,(8):126-129.
 [14] 王志伟,王文平,路广英.涂层导热系数变化对换热器传热的影响[J].热科学与技术,2021,20(6):556-562. ■
 (6):1360-1365.
 [7] Li D, Baydoun H, Verani C N, *et al.* Efficient water oxidation using CoMnP nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138(12): 4006-4009.
 [8] Ahn H S, Bard A J. Assessment of the stability and operability of cobalt phosphide electrocatalyst for hydrogen evolution[J]. Anal Chem, 2017, 89(16): 8574-8579.
 [9] 董志武,周元全.杂质离子对固体聚合物电解质水电解槽性能的影响[J].化工学报,2005,56(5):900-903.
 [10] 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):350-355.
 [11] 吴天利.CoP₃ 纳米结构电极材料的制备及其电催化水分解析氢性能研究[D].重庆:重庆大学,2018. ■