

引文格式:左恒,周宇,崔新新,等. 固相烧结法制备钒基多孔析氢阴极材料研究[J]. 中国有色冶金,2025,54(2):96-106.

ZUO Heng,ZHOU Yu,CUI Xinxin,et al. Research on the preparation of vanadium based porous hydrogen evolving cathode materials by solid state sintering method[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025,54(2):96-106.

固相烧结法制备钒基多孔析氢阴极材料研究

左恒¹,周宇²,崔新新²,刘心海²,杜金晶²,朱军²,张轩²,杨轩宇翔²

(1. 陕西五洲矿业有限公司, 陕西 商洛 726000; 2. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

[摘要] 储氢合金能够极大程度缓解风能、太阳能等进行电解水制氢间歇供电时组分的溶出问题,钒基固溶体储氢合金相较于稀土系储氢合金,在室温条件下具备独特的可逆吸放氢过程,能更有效避免电极组分在断电过程中的溶出。本文从提升电极抗间断供电能力和降低析氢过电位两个角度出发,以钒、钛、镍金属粉末为原料,采用粉末固相烧结法制备了钒基多孔合金析氢材料,并考察了制备工艺条件对材料表面形貌和析氢催化能力的影响。结果表明,热力学计算结果显示温度700℃时Ti₂-Ni相消失,Ti-Ni相达到峰值,含量约26%,温度950~1000℃时,Ti-Ni相熔化,产生液相;在造孔剂碳酸氢铵添加量30%、成型压力150MPa、烧结温度950℃、保温时间4h的条件下,所制钒基合金性能较好,孔隙率52.99%,开孔隙率32.56%,能够为析氢反应提供较多的活性位点;该钒基合金析氢过电位268mV、电荷转移电阻92.7Ω、电化学活性表面积ECSA为5.69cm²,析氢过电位低于铁片电极和铜片电极。

[关键词] 电解水制氢; 间歇供电; 组分溶出; 钒基储氢合金; 可逆吸放氢; 粉末烧结; 析氢催化; 活性位点

[中图分类号] [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0096-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.010

0 引言

碱性电解水制氢早期研究中通常以贵金属Pt、Pd等电极为主,该类电极具有析氢过电位低、电解稳定和电极寿命长的优点,但贵金属的稀缺和高昂的价格不利于工业大量应用。

过渡金属析氢阴极电极在可再生能源制氢的间歇供电情况下,由于反电动势的存在,电极活性会不断衰退,电极的析氢催化性能随之下降^[1],这在一定程度上限制了可再生能源制氢的规模化应用。而

以具有储氢性能的材料作为析氢阴极,能够极大地缓解其在间歇供电时组分的溶出问题,延长其使用寿命^[2]。这为适配利用风能、太阳能等间歇性可再生能源进行电解水制氢的工业技术应用提供了一定的可能性。

目前储氢合金在析氢领域的研究取得了较大进展,高诚辉等^[3]以电沉积的方式沉积Ni-Mo-La储氢合金,其通过在Ni-Mo二元合金中引入稀土元素La,构筑三元合金电极,发现引入La有利于晶粒细化,提高镀层中金属钼的含量,制成有一定储氢能力的非晶/纳米晶Ni-Mo-La混合物,由于其独特的吸氢-储氢-脱附的过程,在电解析氢的过程中,能够提高电极的腐蚀电位,提升其耐腐蚀性能,进而提高其析氢稳定性。

王森林等^[4]用复合电沉积结合碱液溶解法制备了Ni-Mo/LaNi₅多孔复合储氢合金电极,并进行以2h为周期的6周期恒电位电解试验。与Ni-Mo电极相比,掺杂LaNi₅的复合电极具有更强的抗断电能力,以及较高的电化学稳定性,且具有较优的析氢

[收稿日期] 2024-12-20

[第一作者] 左恒(1983—),男,陕西西安人,高级工程师,从事钒冶金技术开发方面的工作。

[通信作者] 杜金晶,女,湖北襄阳人,副教授,主要从事电解水制氢、锂离子电池电极材料和冶金资源化利用等方面的研究工作。

[基金项目] 陕西省科技厅区域创新能力引导计划资助项目(2022QFY10-05);陕西省“两链融合”校企联合重点专项(2022LL-JB-09)。

性能。

相较于稀土系储氢合金,钒基固溶体储氢合金在室温条件下具备独特的可逆吸放氢过程,能更有效地避免电极组分在断电过程中的溶出。VH和 VH_2 能在适当的温度和压力下进行可逆吸放氢,贮氢容量可达到1.9 wt.%,且在碱性电解水制氢中表现出了较优的析氢催化活性,具备极好的应用价值。

因此本文以钒基固溶体储氢合金为研究对象,采用机械合金化和固相烧结技术制备多孔钒基析氢阴极材料,探究烧结工艺参数对材料结构和电化学性能的影响。

1 V基储氢合金的吸放氢原理

根据储氢合金吸放氢反应原理,氢是以原子态进入储氢合金晶格内,而在碱液电解析氢过程中,首要步骤就是生成大量的中间态产物——氢原子,故在析氢电解时,电极中的储氢合金可以通过扩散作用,非常容易的直接储氢。钒基固溶体储氢合金储氢过程分为两步:① 吸附过程:氢分子在合金表面裂解为氢原子向形成含氢固溶体(VH);② 表面吸附的氢原子在储氢合金中扩散,随着氢压升高,氢与固溶体进一步反应生成氢化物(VH_2)。具体反应见式(1)(2)。



Ti、Ni作为可溶于V的合金元素,能够以任何比例互溶形成置换型固溶体。Ti的加入降低了氢的解离压力,降低了反应焓变^[5]。吸氢后的钒基固溶体主相和TiNi相可作为微集流体,在电催化的过程中起到协同作用。TiNi相中的Ti和Ni具有特定的电子结构,其d轨道在吸附氢原子过程中发挥关键作用。钒基固溶体的电子结构也能为氢吸附提供位点。当两者协同作用时,Ti-Ni相可以通过电子转移来调节钒基固溶体的电子云密度,优化固溶体表面的吸附位点^[6]。同时,TiNi相在钒基固溶体主相中均匀分布,可增加催化剂的比表面积,使更多的活性位点暴露在反应物中。二者的界面结构也可能形成新的活性中心,进一步提高电催化反应的活性^[7-8]。

吸附于电极的氢不仅能促进析氢反应的进行,还能在断电或间歇供电时可逆释放氢,比较原子氢

与析氢阴极中各组分(V、Ti、Ni)的标准电极电位($E_{H^+/H}^\theta = -2.93$ V、 $E_{V^{5+}/V}^\theta = -0.94$ V、 $E_{Ti^{4+}/Ti}^\theta = -1.63$ V、 $E_{Ni^{2+}/Ni}^\theta = -0.72$ V)可知,原子氢处于非常活泼的状态,相较于电极催化层中各组分更易于被氧化,进行放电。因此在放氢时,V-Ti-Ni储氢合金所吸收的氢可以顺利地通过扩散作用从电极内部到达电极表面并放电,避免电极组分在断电过程中溶出,从而对电极提供长期有效保护。

2 实验介绍

2.1 样品制备

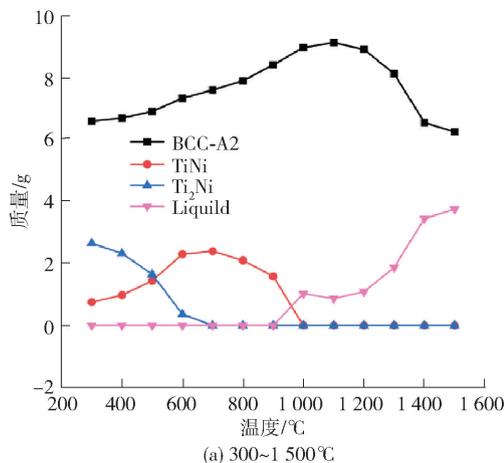
以V、Ti、Ni等金属粉为原料,按 $V_3TiNi_{0.56}$ 物质的量比配置原料,混合均匀后,采用真空感应炉进行预制,然后利用高能球磨将合金粉碎,并过300目(约48 μm)格筛。取2.5 g合金粉末,加入一定量的粘结剂聚乙烯醇液体,再加入10%~30%的造孔剂碳酸氢铵,以及少量无水乙醇,搅拌均匀。采用普通模具冷压成型方式,将其压制成为直径2 cm、厚度1.5 mm左右的圆片,成型压力采取130~220 MPa。将圆片状电极放入管式炉,在氩气气氛下进行烧结,氩气流速50 mL/min,升温速率10 $^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结结束后,随炉自然冷却至室温取出,并真空封存防止表面氧化。

2.2 样品表征及测试

利用扫描电子显微镜(ZEISS Gemini 500)对电极结构的表面微观形貌进行检测,通过X射线衍射(D8 ADVANCE A25)分析电极表面的物相以及晶体结构。

利用辰华760E电化学工作站对电极材料的电催化析氢性能进行表征。采用标准三电极体系,以制备获得的钒基多孔合金为工作电极,有效面积为3 cm^2 ,1.5 \times 1.5 cm^2 的铂片为对电极,以Hg/HgO(MOE)参比电极;电解质溶液为1.0 mol/L的KOH溶液。通过线性扫描伏安法(LSV)评估合金样品的HER活性,扫描速率为1 mV/s,在LSV测试前,先将样品进行CV活化。交流阻抗(EIS)测试频率范围为0.01 Hz~100 kHz,振幅为5 mV。电化学活性表面积是在非法拉第电位范围内,扫描速率为10~60 mV/s的循环伏安曲线(CV)中获得。将非法拉第电流区的循环伏安曲线与扫描速率拟合,得出电化学双层电容(Cdl),电化学活性比表面积 $\text{SECSA} = \text{Cdl}/\text{Cs}$,其中Cs为常数,通常取20~40 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。

根据能斯特方程^[9],将电位校准为可逆氢电极(RHE)电位, $E_{vs. RHE} = E_{vs. MOE} + 0.098 + 0.059pH$ 。此外,采用计时电位法($i-t$)进行长时间恒电流电解和恒电流间断电解,测试电极的稳定性和抗断电性能。本文测试电流密度选用 50 mA/cm^2 ,测试电位选用 1.25 V (vs. MOE) ,测试时间为 24 h 。



3 结果与讨论

3.1 粉末烧结反应过程

采用热力学软件 Factsage 进行模拟烧结过程,监测温度升高过程中混合金属粉末的物相变化情况。设置原料总质量为 10 g ,以 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 为间隔,观测物相变化,结果如图 1 所示。

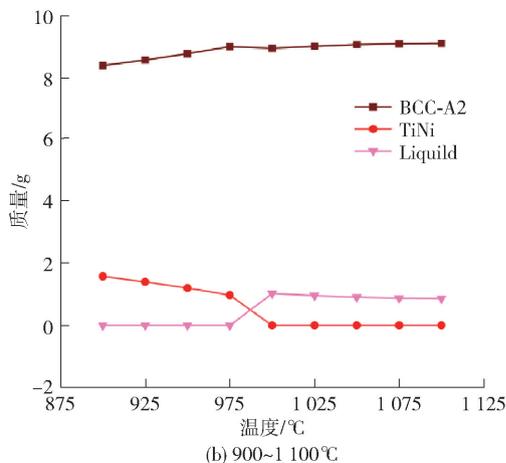


图 1 粉末烧结过程中物相变化情况

Fig. 1 Phase change during powder sintering

由图 1 可以发现随着温度升高, Ti_2-Ni 相逐渐减少,转变为 $\text{Ti}-\text{Ni}$ 相和钒基固溶体相。在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, Ti_2-Ni 相消失,完全转化为另外两相; $\text{Ti}-\text{Ni}$ 相含量达到最高,为 26% 。钒基储氢合金中,有效储氢相为钒基固溶体相, $\text{Ti}-\text{Ni}$ 相在其中起到导电集流和电催化的作用,为析氢反应过程中强原子和电子的转移提供条件,从而使钒基固溶体主相的吸附和释放氢离子的过程得以实现^[10-11]。钒基固溶体相随温度升高表现出先升高后降低的趋势,温度超过 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,钒基固溶体相逐渐转化为液相。由右图可以看出,当温度在 $980 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,有相变产生,液相逐渐生成;当温度更高时,液相比比例越来越高,会导致孔隙率进一步降低,这对烧结多孔体材料不利。

3.2 钒基多孔合金电极的制备工艺优化

根据研究前期正交试验得到的初步最佳参数造孔剂添加量 30% 、烧结温度 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、成型压力 130 MPa 、保温时间 4 h ,进一步对制备钒基多孔合金的工艺过程进行单因素试验,结果以孔隙率和析氢过电位为评判标准,考察烧结温度、成型压力、保温时间、造孔剂添加量对钒基多孔析氢阴极材料结构和

析氢性能的影响。基本工艺参数条件见表 1。

表 1 烧结制备钒基多孔析氢阴极的基本工艺参数条件

Table 1 Parameters of sintering process for preparation of vanadium-based porous hydrogen evolution cathode

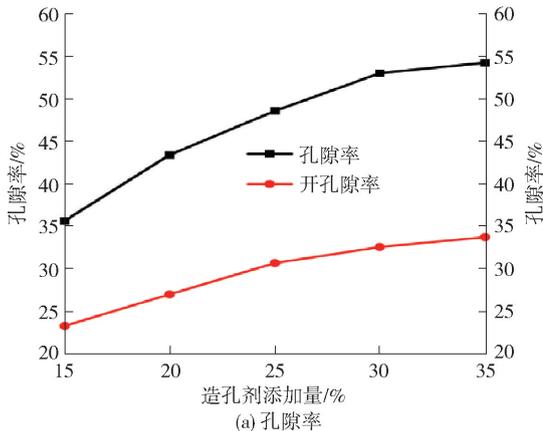
工艺参数	数值
粘结剂添加量(质量百分比)	5%
球磨时间	6 h
球料比	4:1
升温速率	$10 \text{ }^\circ\text{C/min}$

3.2.1 造孔剂添加量

利用可挥发或可燃的造孔材料,如碳酸氢铵、淀粉、尿素或低沸点金属镁等与原料粉末混合,来改变烧结材料的结构形貌^[12],随炉加热过程中,这些造孔剂会逐渐挥发,在原先造孔剂存在的位置留下大量孔隙。本研究采用碳酸氢铵为造孔剂,从 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时开始分解,分解产物为二氧化碳、氨气和水蒸气,且随着保护性气氛一起排出。结合前期研究正交试

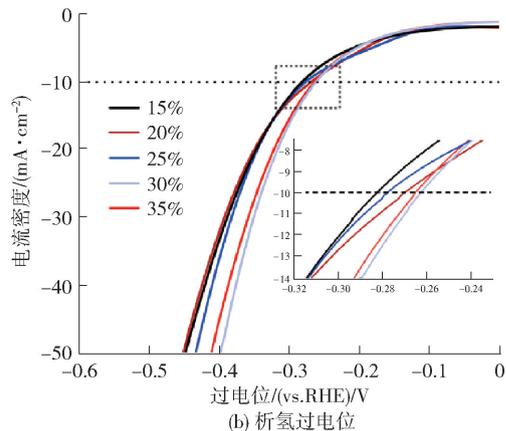
验结果,固定工艺参数烧结温度 900 °C、成型压力 130 MPa、保温时间 4 h,分别设置 15%、20%、25%、30%、35% 等 5 个不同水平的造孔剂添加量,考察其对电极孔隙率和析氢过电位的影响,结果如图 2 所示。

从图 2(a) 可以发现,电极的孔隙率与造孔剂的



(a) 孔隙率

添加量呈正相关,但随着造孔剂添加量的增加,孔隙率上升趋势逐渐放缓,其中开孔隙率的增加趋势弱于孔隙率。这主要是因为当造孔剂达到 30% 后,孔间呈现相互连通状态,孔隙率上升缓慢。当造孔剂添加量为 30% 时,孔隙率为 51.89%,开孔隙率为 31.67%,所制备的钒基固溶体合金材料性能较优。



(b) 析氢过电位

图 2 造孔剂添加量对电极孔隙率和析氢过电位的影响

Fig. 2 Porosity and hydrogen evolution overpotential of the electrodes with different amounts of pore-forming agent

图 2(b) 为不同造孔剂添加量下电极的线性扫描伏安曲线,可以看出随着造孔剂添加量增大, η_{10} (电流密度达到 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位) 相对越低。这是由于添加造孔剂能显著地提高电极材料的孔隙率,增大比表面积,这在一定程度上会增加析氢活性位点;当添加量达到 30% 以后,会导致电极材料结构松散,机械强度不足,在进行电化学测试过程中能明显观察到电极表面有金属粉末散落的现象,会影响后续稳定性测试。对比 30% 与 35% 的造孔剂添加量时的过电位, η_{10} 几乎相同,为 268 mV 左右,但 η_{50} (电流密度达到 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的过电位) 有着相对较大的差距,分别为 398 和 410 mV,这是因为当孔隙率达到一定程度后,其提供的比表面积和活性位点数量就不会再增加,甚至可能会降低其比表面积。因此,造孔剂添加量为 30% 时,孔隙率为 51.89%,开孔隙率为 31.67%,且 η_{10} 为 268 mV 左右,整体性能较优。

3.2.2 烧结温度

烧结温度在粉末冶金制备多孔体材料中至关重要,若烧结温度较低,金属粉末颗粒之间烧结颈发育不完全;当烧结温度过高,会导致晶粒异常长大,影

响材料的力学性能等^[8]。根据前期正交试验结果,固定试验工艺参数造孔剂添加量 30%、成型压力 130 MPa、保温时间 4 h,分别设置 850、900、950、1 000、1 050 °C 等 5 个温度,考察烧结温度对电极孔隙率和析氢性能的影响,结果如图 3 所示。

从图 3(a) 可看出,随着烧结温度的升高,电极孔隙率和开孔隙率整体呈现出先增加后减小的趋势。这是因为当烧结温度较低时,原子扩散速度慢,由于 Kirkendall 效应产生的新孔隙量较少,多孔合金的孔隙状况十分接近原始压坯的情况,孔隙率较低;随着烧结温度升高,原子扩散速度加快,产生较多空位,空位的聚集增加了合金内部的孔隙,多孔合金的孔隙率上升;当温度高于 1 000 °C 时,有液相出现,且质量传输的速度显著提高,在短时间可以达到充分扩散,出现空隙堵塞现象,孔隙率降低。所以当烧结温度为 950 °C 时,所制备的钒基多孔电极材料孔隙率达到最大 52.99%,此时开孔隙率为 32.56%。

图 3(b) 为不同烧结温度下电极的线性扫描伏安曲线,可以看出,当烧结温度为 950 °C 和 1 000 °C 时, η_{10} 的值接近,分别为 272 和 275 mV,达到最小的

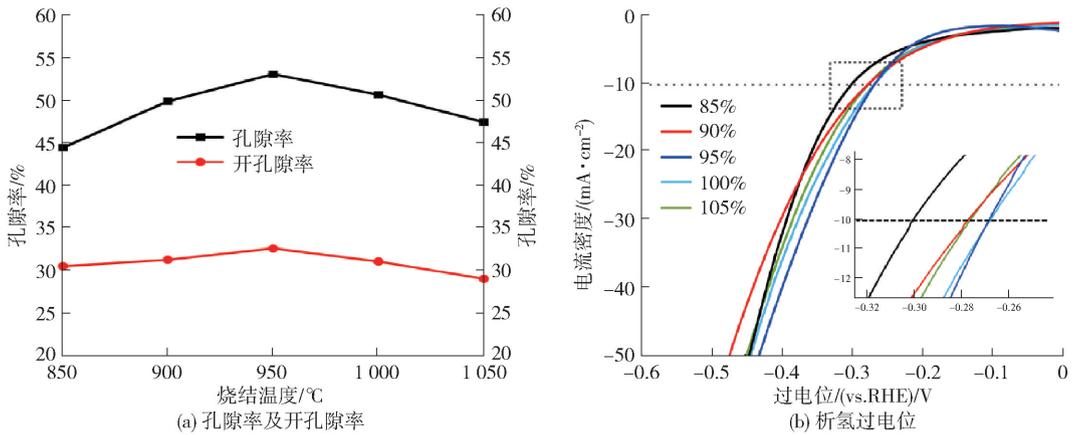


图3 烧结温度对电极孔隙率和析氢过电位的影响

Fig. 3 Porosity and hydrogen evolution overpotential of the electrodes with different sintering temperatures

过电位;1 050 ℃时,过电位有一个小幅度的提升。这可能是由于当烧结温度较低时,金属间反应不完全,颗粒之间未形成完整的反应;随着温度逐渐升高,金属间反应愈发完全,形成较多的钛镍相和钒基固溶体相,有利于电极材料进行析氢催化反应,提升催化性能;当温度达1 050 ℃后,过电位有小幅度的上升。热力学研究结果(图1)可以发现,在950~1 000 ℃内,会出现液相,液相的产生会填充材料内部的孔隙,使其逐渐成为致密电极材料,降低电极孔隙率;另外,由于烧结温度升高,材料收缩率增大,也会导致孔隙度降低,但由于此时液相并不丰富,对孔隙率影响不大;温度升高至1 050 ℃时,液相变多,出现孔隙堵塞现象,这也是过电位上升的原因之一。孔隙越丰富,材料的比表面积越大,表面及与外界相连的孔隙存在更多的活性位点;孔隙率降低,活性位

点数量减少,导致其析氢催化活性降低,过电位升高。

3.2.3 成型压力

在相同的烧结温度和保温时间下,成型压力增大使粉末之间的黏合力增强,接触面积增多,使金属粉末颗粒之间在烧结过程中的原子扩散更容易实现,从而加快烧结颈的生长成型,但是试样的孔隙度会随着成型压力的升高而逐渐降低^[13]。根据前面的试验结果,固定试验工艺参数烧结温度950 ℃、保温时间4 h、造孔剂添加量30%,分别设置130、150、170、190、210 MPa等5个不同成型压力,考察成型压力对电极材料孔隙率和析氢性能的影响,结果如图4所示。

从图4(a)可以看出,烧结体的孔隙率随着压力增大呈降低趋势,这是因为在较大的压力下压制的

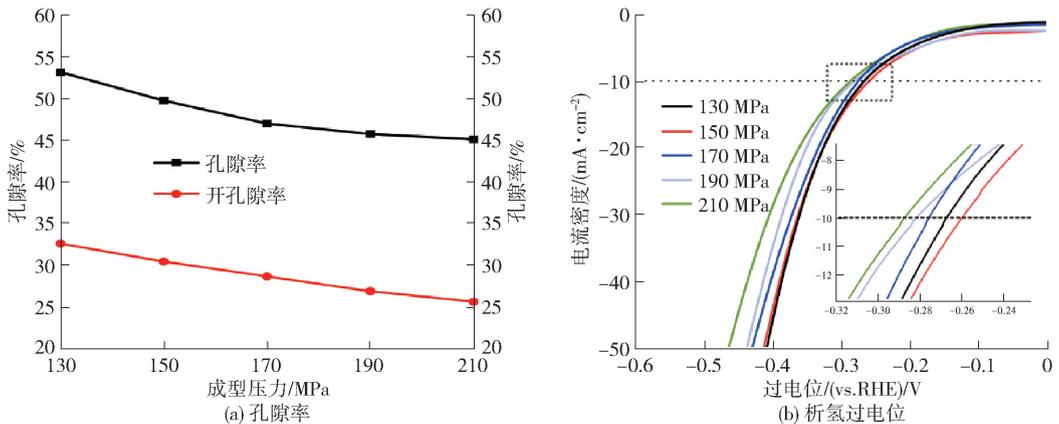


图4 成型压力对电极孔隙率和析氢过电位的影响

Fig. 4 Porosity and hydrogen evolution overpotential of the electrodes under different pressure

生坯具有较大密度,在烧结过程中不会发生强烈收缩,所以孔隙率较低。当压制压力逐渐增大时,生坯的密度也逐渐增大。而多孔材料内孔隙的来源主要归因于造孔剂和坯体原本含有的孔隙;当成型压力为130 MPa时,孔隙率最为丰富,多孔电极的孔隙率为52.99%,开孔隙率为32.56%。

图4(b)为不同成型压力下电极的线性扫描伏安曲线。通过分析发现,过电位与成型压力表现出正相关,成型压力越大,析氢过电位越高,但总体的变化幅度不大。当成型压力为150 MPa时, η_{10} 的析氢过电位最低,为275 mV;130 MPa时 η_{10} 的析氢过电位次之,为282 mV。这可能是由于成型压力为150 MPa时,金属粉末之间接触面积增多,在烧结时更容易形成烧结颈,产生的微观孔隙更多,为析氢反应提供了更多的活性位点。

3.2.4 保温时间

烧结过程属于金属原子逐渐扩散的过程,保温时间越长,金属间原子扩散的程度越均匀,扩散反应进行得越完全,有利于形成均匀的孔隙。固定试验工艺条件烧结温度950℃、成型压力150 MPa、造孔剂添加量30%,分别设置保温时间分别为2、3、4、5、

6 h,考察其对电极材料孔隙率和析氢性能的影响,结果如图5所示。

从图5(a)看出,在烧结初期孔隙率逐渐增大,保温4 h后电极材料的孔隙率达到最大52.99%,此时开孔隙率为32.56%;之后随着烧结时间的延长,孔隙率逐渐下降。孔隙率随烧结时间延长先增加后降低,当烧结时间延长,整个系统向自由能减少的方向进行,因此导致孔隙收缩,孔隙率下降。

图5(b)为不同保温时间下所制电极的线性扫描伏安曲线。可以看出,随着烧结时间的增加,电极的析氢过电位逐渐稳定,当保温时间达到4 h以上, η_{10} 稳定在270 mV左右。这是因为在烧结初期,金属粉末颗粒间的反应不完全,未形成析氢所需的物相,导致析氢过电位较高;随着反应进行,当保温时间为4 h时,金属间反应较完全,达到理想的析氢反应状态;但保温时间超过4 h后,金属间烧结颈的产生和晶界移动完成,内部孔隙的空气被排除,造成钒基电极内部气孔减少,孔隙率降低,导致暴露出的活性位点数量减少,引起氢催化活性降低,过电位升高。综合来看,保温时间为4 h时电极材料析氢性能最佳,与孔隙率结果相同。

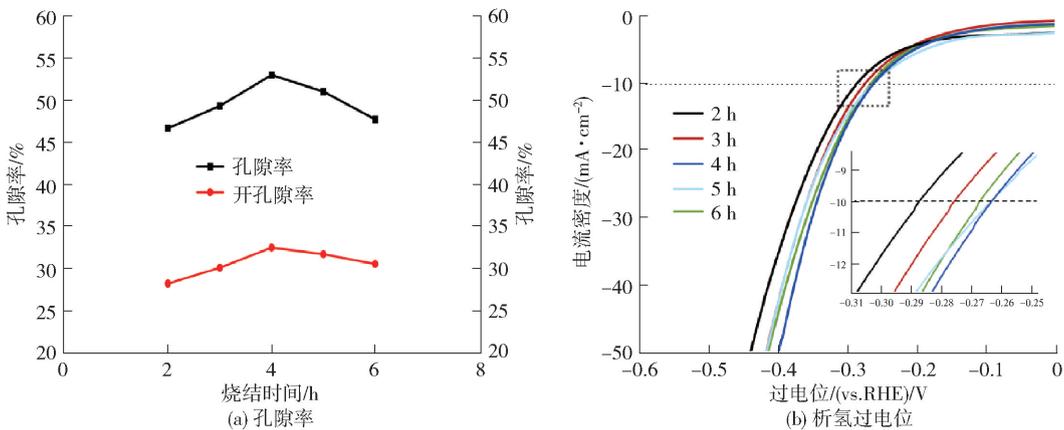


图5 烧结时间对电极孔隙率和析氢过电位的影响

Fig. 5 Porosity and hydrogen evolution overpotential of the electrodes with different sintering time

通过单因素试验得出,烧结过程中最佳工艺参数为造孔剂添加量30%、烧结温度950℃、成型压力150 MPa、保温时间4 h,与前期正交试验结果一致,此时电极材料具有较丰富的孔隙率和较高的析氢催化活性。

3.3 钒基多孔合金的物相结构与电化学性能

图6为优化条件下所制钒基多孔析氢阴极的表

面形貌和XRD图谱。从图6(a)和6(b)可以看出,样品表面粗糙具有互连互通的不规则形状孔隙,孔隙直径约在1~20 μm之间,同时存在着因造孔剂分解留下的介孔,也有由于晶粒扩散形成的微孔。通过阿基米德排水法测试其孔隙率,发现孔隙率和开孔隙率分别为52.99%和32.56%。这说明电极材料具有丰富的孔隙结构,能够提供更多的析氢活性

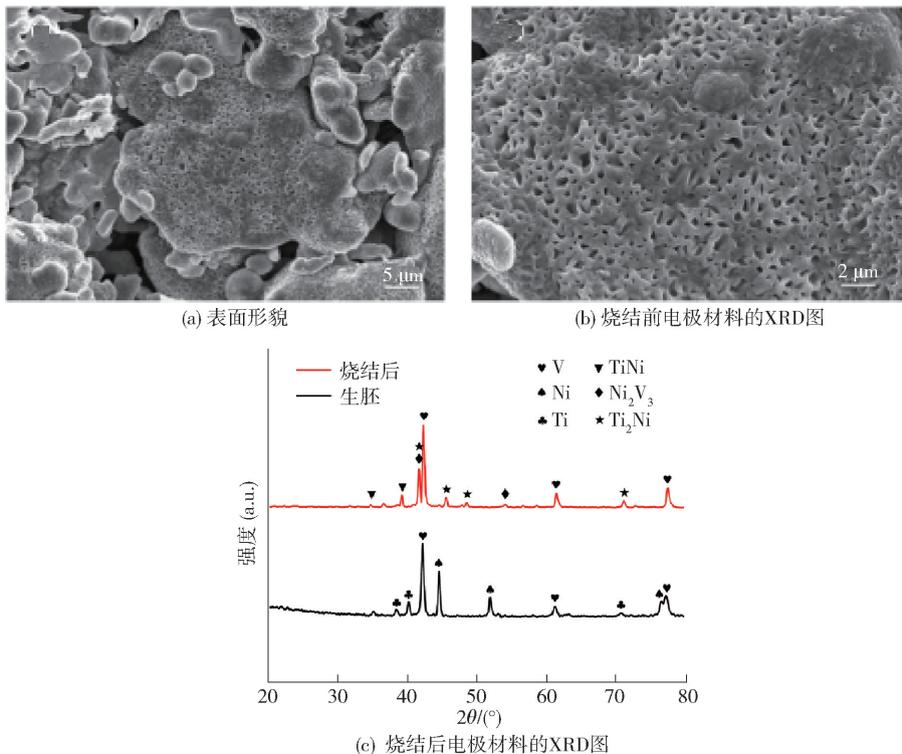


图 6 钒基多孔析氢阴极的物相表征

Fig. 6 Phase characterization of vanadium-based porous hydrogen evolution cathodes

位点,有利于提升电极的电催化活性。

通过 Jade 软件分析,从图 6(c)可以看出,生胚中仅含有钒钛镍三种元素,说明在球磨混合金属粉末的过程中没有发生氧化和引入其他金属杂质。生胚经过 950 °C 烧结后,图谱中出现了 TiNi 相、Ni₂V₃ 相、Ti₂Ni 相,且衍射峰尖锐,晶化明显,为晶态衍射峰。其中峰值位于 34.9° 和 39.2° 分别对应于 TiNi 相(PDF#35-1281),峰值位于 41.6°、45.4°、48.4° 和 70.8° 分别对应于 Ti₂Ni 相(PDF#18-0898),峰值位于 41.8° 和 54.3° 分别对应于 Ni₂V₃ 相(PDF#07-0397)。该结果表明,本研究在 950 °C 的烧结温度下成功制备了具有析氢活性的 TiNi 相、Ti₂Ni 相和具有一定储氢能力的钒基固溶体相,研究结果可为后续验证钒基多孔电极材料吸放氢提供参考依据。

对钒基多孔电极、铁片电极和铜片电极的电化学性能进行对比分析。测试在 25 °C 1.0 mol/L 的 KOH 溶液中进行,测试前先采用 iR 补偿消除可能导致的误差,结果如图 7 所示。图 7(a)可以看出,钒基多孔电极材料在 η₁₀ 时的电位相对较低,为 268 mV,此时铁片和铜片的过电位分别为 296 mV 和 442 mV。图 7(b)为 Tafel 斜率曲线,可以看出钒基

多孔合金的 Tafel 斜率数值最低,为 185.4 mV,说明其反应速率大于铁片和铜片电极。这主要是因为钒基多孔合金材料中形成的钛镍固溶体相具有相对较好的吸附、脱附氢能力,并且在结构上为多孔结构,比表面积较大,更有利于析氢反应的进行。

通过交流阻抗测试可进一步了解钒基多孔电极材料的电化学性能,在交流振幅 5 mV,测试频率范围 0.01 Hz ~ 100 kHz 进行电化学阻抗谱(EIS)测试,通过 Z-View 软件拟合阻抗数据,拟合误差控制在 10% 以内。图 7(c)是三种不同电极材料的电化学阻抗谱,插图为模拟等效电路图,其中, R_s、CPE 和 R_{ct} 分别是指溶液电阻、恒相位元件和电荷转移电阻。电荷转移电阻(R_{ct})与能奎斯特图中的半圆拟合半径成正比,可以由半圆的直径计算得出。通过拟合计算,测得钒基多孔合金、铁片、铜片的 R_{ct} 值分别为 92.7、71.6、118.2 Ω。

为更深入了解钒基多孔合金电极的析氢催化活性,采用电化学活性比表面积来进一步明确电极的析氢活性。电化学活性比表面积的计算如式(3)所示,首先通过在几乎没有发生任何氧化还原反应的非自由电势区域进行 CV 测试,本测试在开路电

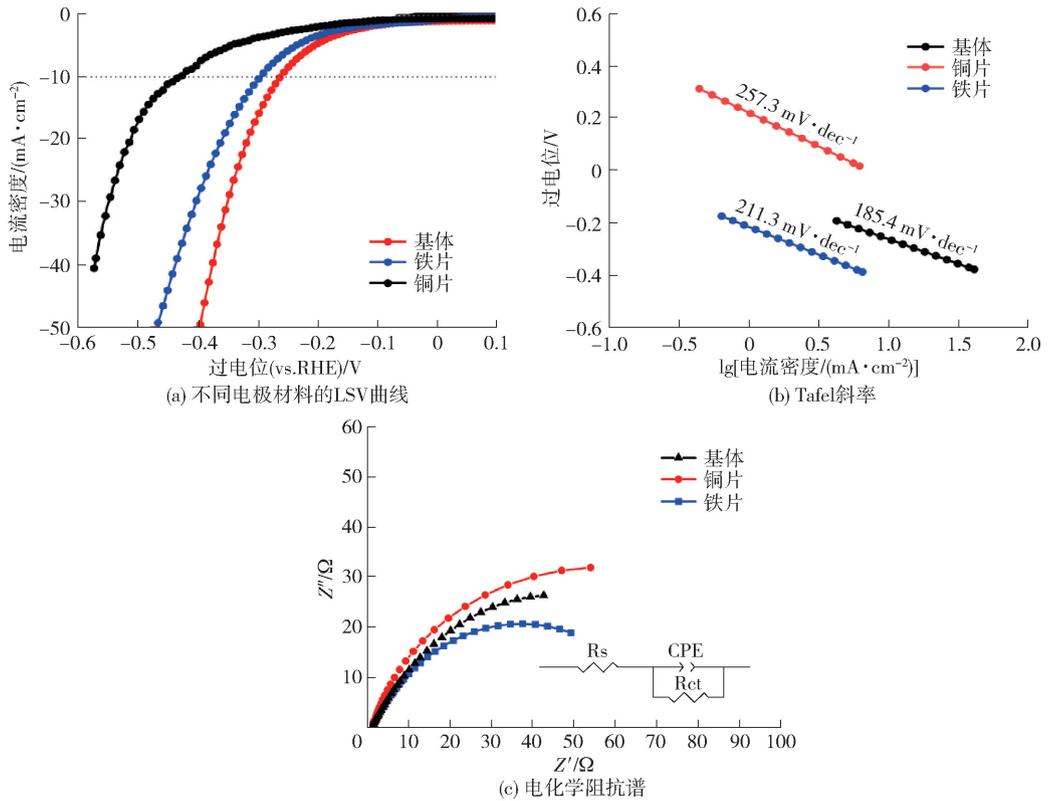


图 7 不同电极材料的电化学性能对比分析

Fig. 7 Comparative analysis of electrochemical properties of different electrode materials

位进行,通过计算,导出双层电容(C_{dl}),再与一定值 C_s 相比,其中 C_s 为常数,通常取 $20 \sim 40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,镍基电极通常选取 $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$,即可得电化学活性表面积。

$$ECSA = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (3)$$

如图 8 所示,在开路电位 -1.0 V (vs. MOE) 的

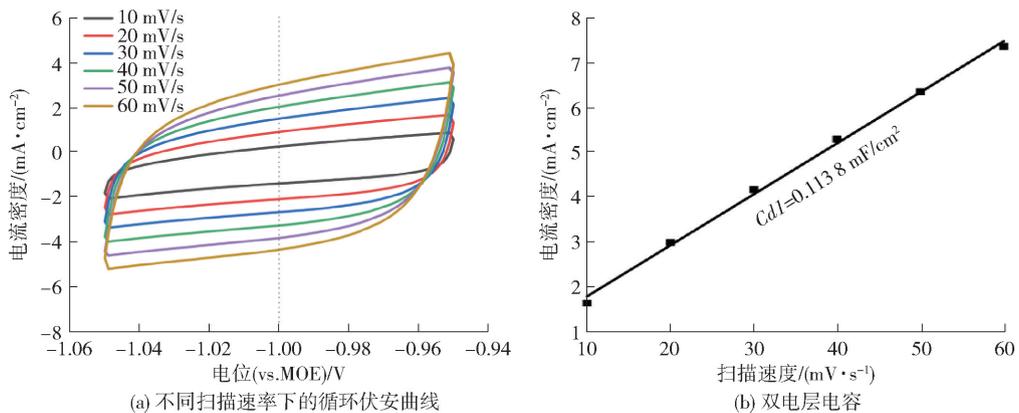


图 8 循环伏安曲线及双电层电容

Fig. 8 Cyclic voltammetry curves at different scan rates and electric double layer capacitance

左右 50 mV 电位下,以不同的扫描速度进行循环伏安测试,通过拟合平均电流密度与扫描速率的线性关系,拟合斜率即为双层电容 C_{dl} ,值为 $0.1138 \text{ mF}/\text{cm}^2$,通过计算,电化学活性表面积值为 5.69 cm^2 。这进一步表明钒基多孔合金具有一定的析氢能力。

为了进一步探究电极的析氢稳定性,进行长时

间恒电位和间断供电情况下的电解,测试在三电极体系中,分别设置 -1.25 V 电压和 -0.05 A 电流,在室温下进行,测试结果如图 9 所示。由图 9(a)可以看出阴极电流密度随时间的变化,起初复合电极的阴极电流密度有一个小幅度增加的过程,但在 1 h 后趋于稳定,至 24 h 时,电流密度仅降低 0.0018 A/cm^2 ,电流保持率约为 98.96%,表明电极的催化能力具有良好的稳定性。图 9(b)为复合电机的恒电

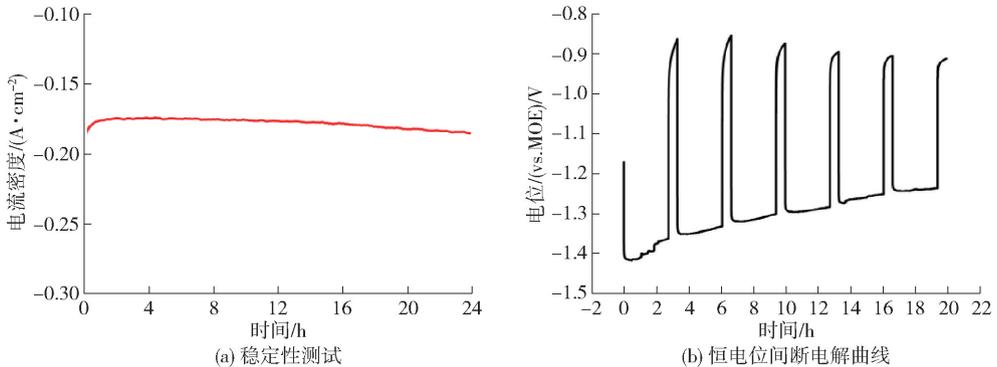


图 9 电极恒电位 24 h 稳定性测试及恒电位间断电解曲线

Fig. 9 24-hour stability test of electrode constant potential and constant potential intermittent electrolysis curve

综上,最优固相烧结工艺下制备的钒基析氢阴极具备较优的电催化性能、长效稳定性及间歇性稳定性,与目前主要研究的催化剂进行对比结果如表 2 所示。数据表明,钒基固溶体储氢合金具有较低过电位,在实际应用中具有较低的能耗,同时,相对于其他电极材料,能够极大程度缓解在间歇供电时组分的溶出问题,延长析氢阴极的使用寿命,具有一定的使用价值及技术经济性。

表 2 不同析氢催化剂的 HER 性能对比^[15]

Table 2 Comparison of HER performance of different hydrogen evolution catalysts^[15]

电极	η_{10}/mV	Tafel 斜率/ (mV/dec)
VC@CC	409	82.7
$\text{Ni}_{0.08}-\text{V}_{0.92}\text{C}@CC$	363	56.8
$\text{Mo}_{0.14}-\text{VC}@CC$	240	71.3
$\text{Co}_{0.04}-\text{V}_{0.96}\text{C}@CC$	342	46.4
$\text{P}-\text{Co}_{0.04}-\text{V}_{0.96}\text{C}@CC$	304	34.9
$\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}$	268	185.4

流电解曲线。在 -0.05 A 的电流下电解 2.5 h 然后切断电流 0.5 h,往复进行 6 次电解循环,得到间断电解曲线。由图可知,在间断电解过程中,电解曲线波动幅度较小,即电极电位波动较小,对应电位整体一致,变化仅在 50 mV 左右,且在断电的情况下电极电位的下降趋势与开路电位的变化趋势相同,降低后趋于稳定。这表明该电极具有优异的抗断电性能,能够在间断供电的情况下稳定工作。

4 结论

本文制备了钒基多孔析氢阴极材料,并结合烧结机理考察了造孔剂添加量、成型压力、烧结温度、保温时间对钒基多孔电极材料的物相结构和析氢性能的影响,得出以下主要结论。

1) 通过热力学计算,明确了金属粉末颗粒在烧结过程中的相变反应情况,温度升高到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时 Ti_2-Ni 相消失, $\text{Ti}-\text{Ni}$ 相达到峰值,含量约 26%,在 $950\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ti}-\text{Ni}$ 相熔化,产生液相。

2) 钒基多孔析氢阴极基体材料的适宜制备条件为:造孔剂碳酸氢铵添加量 30%、成型压力 150 MPa 、烧结温度 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温时间 4 h,此时材料孔隙率为 52.99%,开孔隙率为 32.56%,能够为析氢反应提供较多的活性位点。

3) 钒基多孔合金以钒基固溶体为主,同时存在 $\text{Ti}-\text{Ni}$ 化合物的固溶相,孔隙丰富、分布均匀,析氢过电位为 268 mV 、电荷转移电阻 $R_{\text{ct}} 92.7\ \Omega$,电化学活性表面积 ECSA 为 5.69 cm^2 ,其析氢过电位低于铁片电极和铜片电极。

[参考文献]

- [1] 黄宣旭, 练继建, 沈威, 等. 中国规模化氢能供应链的经济性分析[J]. 南方能源建设, 2020, 7(2): 1-13.
HUANG Xuanxu, LIAN Jijian, SHEN Wei, et al. Economic analysis of China's large-scale hydrogen supply chain [J]. Southern Energy Construction, 2020, 7(2): 1-13.
- [2] DU Jinjing, ZHOU Yu, LIU Xinhai, et al. Rational design of porous vanadium-based alloys modified with a Ni-Cu-Mo coating for alkaline water electrolysis[J]. Electrochimica Acta, 2024, 499: 144676.
- [3] 高诚辉, 李凝. 电沉积非晶/纳米晶 Ni-Mo-La 合金电极的析氢性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2819-2824.
GAO Chenghui, LI Ning. Hydrogen evolution reaction activity of electrodeposited amorphous/nanocrystalline Ni-Mo-La alloy electrode [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11): 2819-2824.
- [4] 王森林, 张艺. Ni-Mo/LaNi₅ 多孔复合电极的制备及其电催化析氢性能[J]. 物理化学学报, 2011, 27(06): 1417-1423.
WANG Senlin, ZHANG Yi. Preparation and electrocatalytic performance of NiMo/LaNi₅ porous composite electrode toward hydrogen evolution reaction [J]. Acta Phys.-Chim. Sin., 2011, 27(6): 1417-1423.
- [5] 朱鹏飞. 钒基储氢合金中杂质、导热添加剂与吸放氢性能的关系及固态储氢罐设计[D]. 成都: 四川大学, 2021.
ZHU Pengfei. The relationship between impurities, structure, thermalconductive additives and Ab/desorption properties of V-based alloy and design of solid state hydrogen storage tank [D]. Chengdu: Sichuan University, 2021.
- [6] IWAKURAC, CHOIW K. Electrochemical and structural characterization of Ti-V-Ni hydrogen storage alloys with BCC structure[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2000, 147(7): 2503-2506.
- [7] LU Simin, CHEN Mengjie, WEN Huilin, et al. Hydrodynamics-controlled single-particle electrocatalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(22): 15053-15060.
- [8] ZHOU Linmin, CHEN Xueqiu, ZHU Shaojun, et al. Two-dimensional Cu Plates with steady fluid fields for high-rate nitrate electroreduction to ammonia and efficient Zn-nitrate batteries[J]. Angewandte Chemie, 2024, 63(18). DOI: 10.1002/anie.202401924.
- [9] JIAO Yang, HONG Weizhao, LI Peiying, et al. Metal-organic framework derived Ni/NiO micro-particles with subtle lattice distortions for high-performance electrocatalyst and supercapacitor [J]. Applied catalysis. B, Environmental, 2019, 244: 732-739. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.11.035.
- [10] KURIYAMA N, CHARTOUNI D, TSUKAHARA M, et al. Scanning tunneling microscopy in situ observation of phase-selective cathodic hydrogenation of a V-Ti-Ni-based multiphase alloy electrode [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 1998, 1(1): 37-38.
- [11] INOUE H, ARAI S, WAKURA C. Crystallographic and electrochemical characterization of TiV₄-xNi_x alloys for nickel-metal hydride batteries [J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(6): 937-939.
- [12] 杨和平. 多孔 Ni-Cr-Al-Fe 合金的制备及抗腐蚀性能研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
YANG Heping. Research on preparation and corrosion resistance of porous Ni-Cr-Al-Fe alloy [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [13] 朱胜利. 多孔 TiNi 形状记忆合金的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2005.
ZHU Shengli. Study on porous TiNi shape memory alloy [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005.
- [14] 焦欣洋. 高孔隙率多孔 TiAl₃ 金属间化合物的形成机制、组织结构与性能研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
JIAO Xinyang. Study on the formation mechanism, microstructure and properties of high porosity porous TiAl₃ intermetallic compound [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021. doi: 10.27623/d.cnki.gzkyu.2021.000139.
- [15] 袁菲. 碳化钒复合材料的制备及其电催化析氢性能研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2024.
YUAN Fei. Preparation of vanadium carbide composites and their electrocatalytic hydrogen evolution properties [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2024.

Research on the preparation of vanadium based porous hydrogen evolving cathode materials by solid state sintering method

ZUO Heng¹, ZHOU Yu², CUI Xinxin², LIU Xinhai², DU Jinjiing², ZHU Jun²,
ZHANG Xuan², YANG Xuanyuxiang²

(1. Shaanxi Wuzhou Mining Co., Ltd., Shangluo 726000, China;

2. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Hydrogen storage alloys can significantly alleviate the problem of component leaching during intermittent power supply from electrolysis water hydrogen production using wind energy and solar energy. Compared with rare earth-based hydrogen storage alloys, vanadium-based solid solution hydrogen storage alloys have a unique reversible hydrogen absorption and desorption process at room temperature, which can more effectively prevent the leaching of electrode components during power outage. This paper starts from two aspects: enhancing the anti-intermittent power supply ability of the electrode and reducing the overpotential of hydrogen evolution. Using vanadium, titanium and nickel metal powders as raw materials, vanadium-based porous alloy hydrogen evolution materials were prepared by powder solid-state sintering method. The influence of the preparation process conditions on the surface morphology and hydrogen evolution catalytic ability of the materials was investigated. The results show that the thermodynamic calculation results indicate that the Ti_2-Ni phase disappears at a temperature of 700 °C, while the $Ti-Ni$ phase reaches its peak content of approximately 26%. At temperatures ranging from 950 °C to 1 000 °C, the $Ti-Ni$ phase melts and forms a liquid phase. Under the conditions of adding 30% ammonium bicarbonate as the pore-forming agent, a forming pressure of 150 MPa, a sintering temperature of 950 °C, and a holding time of 4 hours, the prepared vanadium-based alloy has good performance, with a porosity of 52.99% and an open porosity of 32.56%. This can provide more active sites for the hydrogen evolution reaction; The hydrogen evolution overpotential of this vanadium-based alloy is 268 mV, the charge transfer resistance is 92.7 Ω , and the electrochemical active surface area (ECSA) is 5.69 cm^2 . The hydrogen evolution overpotential is lower than that of the iron sheet electrode and the copper sheet electrode.

Key words: hydrogen production by water electrolysis; intermittent power supply; component dissolution; vanadium-based hydrogen storage alloy; reversible hydrogen absorption and release; powder sintering; hydrogen evolution catalysis; active sites