

用尖晶石型化合物 NiCo_2O_4 和复合镀技术 制备析氧电极

蔡乃才* 张克立 袁继兵 刘勇 孙聚堂

(武汉大学化学系 武汉 430072)

关键词 尖晶石型化合物 NiCo_2O_4 , 复合镀, 析氧电极

为减少析氧电位、提高电极的稳定性、降低能耗和成本,人们一直在努力合成各种过渡金属复合氧化物作为析氧的电催化材料^[1]。研究表明,尖晶石型化合物 NiCo_2O_4 对氧的析出有较高的催化活性^[2]。但因其制备方法多为喷涂热解法,需 400℃ 以上温度,因此易发生相变而分解为一种富含 Co 的化合物^[3],很难得到所期望的电极催化活性。

为了克服喷涂热解法的不足,本研究采用具有计量准确、杂质含量少、分解温度低、产物比表面积大等优点的先驱物法^[4]合成 NiCo_2O_4 微粒,然后应用复合电镀法^[5]制备 Ni-NiCo₂O₄ 复合镀层。

按 2~1 摩尔比称取氯化钴和氯化镍(分析纯试剂,下同)配成混合溶液。在搅拌条件下,将混合溶液(用氨水调整 pH=6~7)加入已预先加热到 80℃ 的 35% 浓度的草酸溶液中。待沉淀完全之后,经过滤、洗涤、干燥,即得草酸盐先驱物,然后将先驱物放于刚玉坩锅中,置于马福炉中加热升温至 300℃,保持 1 h,则分解生成尖晶石型 NiCo_2O_4 微粒,平均粒度为 4 μm。

将分解产物以 KBr 压片法,在 Nicolet S×B 型傅立叶变换红外光谱仪上,于 4000~400 cm^{-1} 范围记录样品的红外光谱。在 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪上,记录样品的粉末衍射图。

在普通镀镍液中,加入一定量的 NiCo_2O_4 微粒。用表面镀镍的铜片作阴极。电极表观面积为 0.1 dm^2 。将阴极以水平方向放置在镀槽中,将其朝下的一面用有机玻璃粘贴封闭。镍阳极放在阴极之上。用磁力搅拌器对溶液进行间歇搅拌。复合镀层中 NiCo_2O_4 的含量多寡可通过改变镀液中 NiCo_2O_4 的相对含量来实现。由电流效率及镀层的实际增量可测定镀层中 NiCo_2O_4 的质量分数。

用扫描电子显微镜(SEM)观察并拍照 Ni-NiCo₂O₄ 复合电极的表观形貌。

在 1 mol/L 的 KOH 溶液中,采用三电极体系(Hg/HgO 电极作参比电极,大面积 Pt 作对电极)和恒电位仪测量电极的阳极极化曲线。电位扫描速度为 1 mV/s。电流与电位的关系用 X-Y 记录仪记录。用直流恒流仪控制电流在 10 A/dm^2 条件下测量电极电位随时间的变化。电极性能测量之前预电解 10 h(3 A/dm^2)。

结果与讨论

实验记录的红外光谱给出了两个明显的吸收峰,对应的波长分别是 ~650 cm^{-1} 和 ~550 cm^{-1} ,与处在四面体间隙和八面体间隙金属的 M—O 键的振动频率一致,表明合成的样品具有尖晶石型化合物所应有的红外光谱特性。

表 1 给出了尖晶石 NiCo_2O_4 的 X 射线衍射数据. 由表可知相邻平面点原子点阵间距 d 的实验值和计算值相当吻合. 由衍射计算的晶胞参数 $a = 0.811 \text{ nm}$, 这些说明合成的样品具有尖晶石型化合物的晶体结构, 没有富含钴的物质存在.

表 1 $\text{Ni-NiCo}_2\text{O}_4$ 的 X 射线粉末衍射数据

$2\theta / (^\circ)$	$d(\text{实验}) / \text{nm}$	I/I_1	$d(\text{计算}) / \text{nm}$	hki
19.00	0.46668	17.3	0.46823	111
31.00	0.28732	26.8	0.28673	220
36.68	0.24479	100.0	0.24453	311
44.60	0.20299	37.8	0.20275	400
55.42	0.16565	6.3	0.16554	422
59.10	0.5618	20.5	0.15608	333
			0.15608	511
64.90	0.14355	45.7	0.14337	440

$\text{Ni-NiCo}_2\text{O}_4$ 复合电极的表面形貌见图 1, 由图见到镀层中众多的 NiCo_2O_4 微粒相互交集, 形成具有许多微孔的网络状结构, 使表面粗糙度显著增加.



图 1 $\text{Ni-NiCo}_2\text{O}_4$ 复合电极的表面形貌

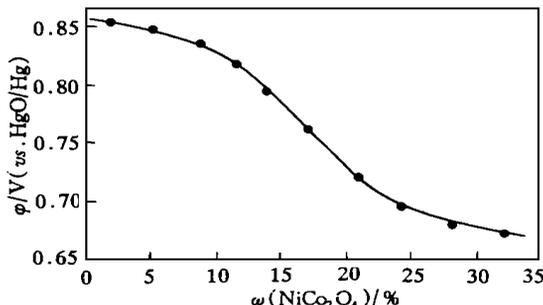


图 2 镀层中 NiCo_2O_4 含量对电极活性的影响
 $1 \text{ mol/L KOH}, 20^\circ\text{C}, 10 \text{ A/dm}^2$

图 2 的实验结果表明: 在镀层中引入 NiCo_2O_4 可以明显降低析氧过电位. NiCo_2O_4 含量为 29% 的复合电极比电镀的纯镍电极降低析氧过电位约 180 mV.

$\text{Ni-NiCo}_2\text{O}_4$ 复合电极和纯 Ni 电极的极化曲线如图 3a、b 所示. 由图可见, $\text{Ni-NiCo}_2\text{O}_4$ 复合电极具有两个小于纯 Ni 电极的 Tafel 斜率, 前者为 40 和 75 mV/decade, 后者为 60 和 110 mV/decade. 这说明 NiCo_2O_4 化合物引入 Ni 基网络后, 不仅提高了电极的反应速度, 而且对析氧反应的机理也带来了一定的影响. 文献[1]报道了多种可能的析氧反应机理. 具有不同控制步骤的反应机理, 必然产生具有不同斜率的 Tafel 关系^[6,7]. 对于 $\text{Ni-NiCo}_2\text{O}_4$ 复合电极而言, 因其表面层具有高度分布的 NiCo_2O_4 微粒, 无疑对 OH^- 离

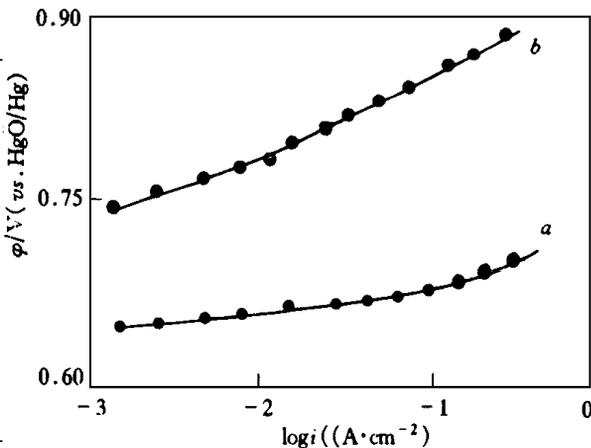


图 3 电极的极化曲线(20 °C)
 a. $\text{Ni-NiCo}_2\text{O}_4(29\%)$; b. 纯 Ni

子及反应中间产物的吸附作用强于纯 Ni 电极, 使某些步骤的反应活化能不同于纯 Ni 电极.

表 2 给出电极电位随时间的变化. 由表可见, 在连续工作 70 h 期间, 没有发生阴极极化明显增大的现象, 表明用尖晶石型化合物 NiCo_2O_4 和复合镀技术制备的电催化析氧电极具有较好的稳定性.

表 2 电极电位 φ 随工作时间 t 的变化 (NiCo_2O_4 含量 29%, 10 A/dm^2 , 20°C)

t/h	0	2	8	10	12	20	22
$\varphi/\text{V}(vs. \text{HgO}/\text{Hg})$	0.659	0.670	0.673	0.680	0.678	0.670	0.673
t/h	30	38	42	50	56	63	70
$\varphi/\text{V}(vs. \text{HgO}/\text{Hg})$	0.684	0.680	0.681	0.692	0.684	0.690	0.685

参 考 文 献

- 1 Bockris John O M, Otagawa T. *J Phys Chem*, 1983, **87**(15): 2960
- 2 Singh R-N, Hamdan M, Koenig J-F *et al. Appl Electrochem*, 1990, **20**(3): 442
- 3 Klissurski D G, Uzunova E L. *Thermochimica Acta*, 1991, **189**: 143
- 4 Vidyasagar K, Gopalakrishnan J, Rao C N R. *Inorg Chem*, 1984, **23**(9): 1206
- 5 郭鹤桐. 电子技术, 1981, **4**: 15
- 6 Damjanovic A, Dey A, Bockris J O M. *Electrochim Acta*, 1996, **11**: 791
- 7 查全性等著. 电极过程动力学导论(第 2 版). 北京: 科学出版社, 1987: 354

Preparation of Oxygen Evolution Electrode from Spinel NiCo_2O_4 by Composite-Plating Technique

Cai Naicai*, Zhang Keli, Yuan Jibing, Liu Yong, Sun Jutang
(Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The Ni-NiCo₂O₄ composite electrodes for oxygen evolution were prepared by composite electroplating technique. In the course of plating the particles of spinel NiCo₂O₄ (ca. 4 μm) were easily co-deposited on the nickel deposited electrode forming a high rough Ni-NiCo₂O₄ composite plating layer. The Ni-NiCo₂O₄ composite electrodes exhibited low oxygen overvoltage and good stability and had two Tafel slopes smaller than that of pure Ni plating electrode.

Keywords spinel NiCo₂O₄, composite electroplating, oxygen evolution electrode