

氢氧化钴纳米片/泡沫镍电极的制备及其电解水性能测试的综合实验设计

刘开华*, 何涛, 郭清华, 翁永根, 刘珊珊

烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005

摘要: 为提高应用化学专业学生学以致用能力, 设计了以氢氧化钴纳米片/泡沫镍为电解水多功能电极的全流程设计性实验, 内容涵盖能斯特方程、电解水原理、氢氧化钴纳米片/泡沫镍电极的制备与表征、电解水性能测试、实验结果分析、优化方案的探讨等。通过该全流程实验的设计, 巩固电化学基础知识, 加深学生对能斯特方程和电解等知识的理解, 引导学生理论与实践结合的同时, 激发科学研究的兴趣, 掌握科学系统的研究方法, 最终提升学生分析和解决问题的能力。

关键词: 实验教学; 电化学; 电解水; 综合实验

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Experiment of Preparation of Cobalt Hydroxide Nanosheet/Nickel Foam Electrode for Water Electrolysis

Kaihua Liu*, Tao He, Qinghua Guo, Yonggen Weng, Shanshan Liu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong Province, China.

Abstract: To enhance the ability of applied chemistry students to apply their knowledge effectively, we designed a comprehensive experimental process utilizing cobalt hydroxide nanosheets/nickel foam as multifunctional electrodes for water electrolysis. The experiment encompasses key topics, including the Nernst equation, the principles of water electrolysis, the preparation and characterization of the cobalt hydroxide nanosheet/nickel foam electrode, performance testing for water electrolysis, analysis of experimental results, and discussion of optimization strategies. This comprehensive experimental design reinforces foundational knowledge in electrochemistry and deepens students' understanding of the Nernst equation and electrolysis. It encourages students to integrate theory with practice, fosters their interest in scientific research, and equips them with systematic research methodologies, ultimately enhancing their ability to analyze and solve problems.

Key Words: Laboratory teaching; Electrochemistry; Water electrolysis; Comprehensive experiment

1 引言

利用可再生能源驱动电解水制氢是极具前景的能源转化与储存技术之一, 契合国家“碳达峰、碳中和”的战略需求, 是当下能源电化学领域研究的热点之一^[1]。但作为电化学知识的启蒙, 物理化学课程教学中与此相关的能斯特方程和电解等内容, 理论性和抽象性较强, 容易让学生感到乏味, 难以调动学生的积极性, 成为学习的难点, 更加难以灵活应用。应用化学综合实验设计的目的在于

收稿: 2024-05-11; 录用: 2024-08-01; 网络发表: 2024-08-23

*通讯作者, Email: liukh@ytu.edu.cn

基金资助: 烟台大学教学改革研究项目(JYXM2023018, JYXM2024043Y)

提升学生综合实验技能的同时, 引导学生对所学化学理论知识学以致用^[2]。因此, 建议开设一门以电化学电解理论为指导, 涵盖文献调研-知识回顾-材料合成-物相分析-性能测试-结果与讨论的全流程综合性实验, 让学生在实验中掌握相关理论知识, 调动学生学习积极性, 加深巩固理论知识的同时, 培养学生掌握科学系统的研究方法。

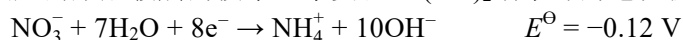
近来, 将前沿科学研究成果应用到日常教学, 实现以研促教、教研相长的目的已引起教育者的广泛关注。例如, 将CO₂电还原^[3]、硝酸盐电还原合成氨^[4]和甲酸电氧化^[5]等电化学前沿技术作为案例材料融入到物理化学课程电化学部分的教学; 设计Zn-LiFePO₄软包电池的综合实验, 让学生直观感受电能与化学能之间的转化^[6]等。而将科研课题设计成应用化学专业的综合实验是实现科教融合和新工科背景下应用化学综合实验改革的典型案例^[7]。本实验将文献调研、催化剂制备、结构表征、性能分析等有机结合起来, 将电化学相关知识(能斯特方程、电解池、法拉第定律等)融入到电解水催化剂研究的全过程。通过本实验, 学生可以了解相关电化学知识与技术在科学前沿中的应用, 学习常见的材料表征与电化学性能测试手段, 引导学生掌握文献调研-材料制备-表征分析-性能评测-方案优化这一系统的科学研究方法, 在理论知识学以致用的同时, 提升综合实验能力, 培养科学研究的兴趣。

本实验采用电化学沉积的方法在泡沫镍(NF)上电沉积氢氧化钴纳米片(Co(OH)₂)作为电解水催化剂, 并以此为教学研究对象。一方面, 电解水技术相对成熟, 我国在2021年水电解制氢系统就已突破兆瓦级^[8], 凸显了我们在此领域的科技实力, 这有利于增强学生的科技文化自信, 树立民族自豪感。直至现在, 电解水催化剂的设计合成仍是科学家们研究的重点, 体现了科研人员精益求精、追求卓越的工匠精神。另一方面, 对于实验教学而言, 在NF基底上电沉积Co(OH)₂纳米片, 材料合成实验周期短, 可操作性强, 且对比实验观察材料的微观形貌明显, 有利于激发学生的学习兴趣。总之, 本实验的设计对于拉近理论知识与科学前沿的距离, 激发学生科学研究的兴趣具有重要意义。并在一定程度上促进前沿科研成果向理论与实验教学的引入, 推动相关教学的改革。

2 实验原理

2.1 电沉积技术

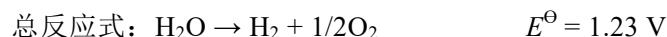
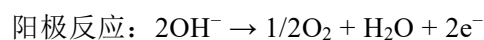
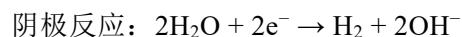
电化学沉积一般指在外电场作用下电流通过电解质溶液使正负离子发生迁移并在电极上发生氧化还原反应而形成镀层的技术。本实验Co(OH)₂纳米片的电沉积过程包括以下两个反应^[9]:



首先NO₃⁻的还原过程中产生了OH⁻, 随着反应的进行, OH⁻浓度增大, 促成了Co(OH)₂在工作电极上析出。

2.2 电解水反应

电解水反应是利用电流通过导电基质来驱动非自发的水分解反应, 反应的电解池一般包括三个部分: 阴极、阳极和电解液。因纯水导电能力太弱, 在实际过程中往往添加电解质来促进反应的进行。本实验是在碱性条件下采用三电极体系进行电解水测试(图1)。其中, 工作电极(WE)是指要研究的电化学反应所发生的电极。参比电极(RE)是用来控制或测量工作电极相对于参比电极电位的电极。对电极(CE)是用来和工作电极构成导电回路, 并发生另外半反应的电极^[10]。碱性电解水反应方程式如下:



由上述反应方程式可知, 产生的氢气和氧气的体积比为2:1。电解水的理论电位是1.23 V, 但在实际的电解过程中, 其电解电压往往比理论电压更高, 这部分额外需要的电压称为过电势。其产生

的原因主要包括：电极上不可逆过程造成的电极过电势(也称为活化过电势)和电解池(电解液、隔膜和电极)的欧姆阻抗造成的阻抗极化^[11]。因此，目前主要的科学研究集中在设计合成高效的电解水催化剂，降低体系的过电势，提升电解水反应的能量转化效率。

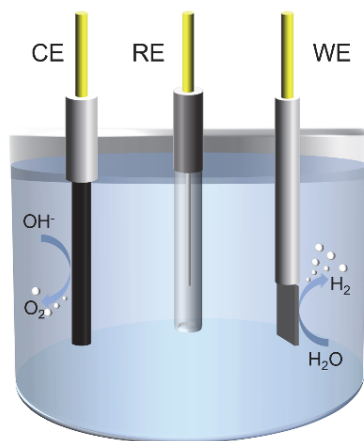


图1 碱性条件下三电极体系电解水示意图

2.3 法拉第定律

法拉第定律主要讲述了在电极上发生电极反应的物质的量 n 与通过的电量 Q 成正比^[12]。据此，可以计算电解水过程中阴极上氢气的法拉第效率(FE)， $FE = Q_{\text{理}}/Q_{\text{总}}$ 。其中， $Q_{\text{总}}$ 由电化学工作站直接得到。 $Q_{\text{理}} = 2nF$ ，2是转移电子数， n 表示氢气的物质的量， F 为法拉第常量($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)。法拉第效率是判断有无副反应发生的重要依据。

3 实验试剂与仪器

3.1 实验试剂

硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，氢氧化钾(KOH)和无水乙醇均为分析纯。NF和去离子水等。

3.2 实验设备

电子天平，搅拌器，鼓风干燥箱，电化学工作站(上海辰华CHI660E)，X射线衍射仪(XRD，日本理学，SmartLab3)，扫描电子显微镜(SEM，日本电子JSM-7900F)。

4 实验方法

4.1 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极的制备

将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.325 g, 1mmol)溶于100 mL去离子水中，磁力搅拌形成透明溶液。以预先准备好的泡沫镍($1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)为工作电极，以碳棒为对电极，饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极，室温下在 -1.0 V vs. SCE 进行恒电位电沉积实验，沉积时间为180 s。电化学沉积结束后，取下工作电极，用蒸馏水和乙醇多次洗涤后放入干燥箱中干燥，备用。

4.2 商用对比电极的制备

作为对比和更直观体现催化剂性能的优劣，分别制备Pt/C/NF和 RuO_2/NF 电极作为析氢反应(HER)和析氧反应(OER)的对比电极。具体方法如下：称量5 mg的Pt/C粉末加入离心管中，用移液枪移取950 μL 无水乙醇加入其中，放置超声波清洗机中超声，粉末分散开后加入50 μL 的Nafion溶液继续超声分散30 min，直至形成均匀的浆料。用移液枪将其滴在 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的NF上，负载量为 $1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。将得到的Pt/C/NF电极放在通风处自然晾干。同样方法，制得 RuO_2/NF 电极备用。该部分对比电极只作为教师演示实验，数据全班共享。

4.3 XRD分析

将制备好的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极进行XRD测试，测试条件： $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ ， $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。

4.4 SEM分析

将制备好的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极剪成合适大小，用导电胶粘于SEM样品台进行形貌表征测试。

4.5 材料电解水性能测试

利用辰华电化学工作站通过三电极体系对制备的电极材料进行电解水性能测试。电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液，制备的电极作为工作电极， Hg/HgO 电极为参比电极，碳棒为对电极。相对于 Hg/HgO 参比电极的电压值，根据能斯特方程转化为相对于可逆氢电极的尺度($E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}}^\ominus + E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.059\text{pH}$)。其中， $E_{\text{Hg}/\text{HgO}}^\ominus = 0.098\text{ V}$ ， $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KOH溶液的pH为13.6。循环伏安(CV)活化的扫描速度为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。线性扫描伏安(LSV)的扫速为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。利用加速的CV测试进行稳定性表征。用所制备的电极材料作为阴阳极，采用两电极体系在密封电解池中，用排水量气法验证所产生的氢气与氧气的体积比，并计算法拉第效率。

5 结果与讨论

5.1 XRD表征

将合成的 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极材料的XRD图谱与标准卡片比对，在 44.2° 、 51.5° 和 75.9° 处的三个强衍射峰归属于NF的基底，在 22.2° 、 32.6° 和 58.4° 处的峰则属于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (图2)。

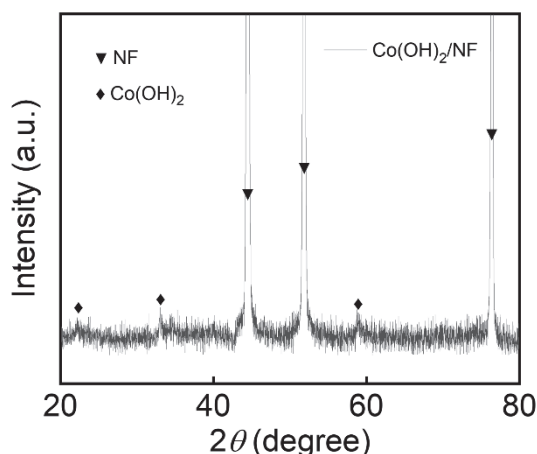


图2 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的XRD图

5.2 SEM表征

图3为泡沫镍和合成材料的SEM图。图3a、3b显示泡沫镍的三维结构以及光滑的表面，电沉积之后，泡沫镍表面覆盖了一层片状的氢氧化钴(图3c、3d)。片层之间的多孔结构有利于氢氧化钴与电解液的接触，促进反应的进行。

5.3 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极析氧性能测试

电极在电催化性能测试之前利用CV在 $0.2\text{--}1.2\text{ V vs. Hg}/\text{HgO}$ 的电位区间内进行电极的活化，直至CV曲线稳定。然后在相同电位区间利用LSV进行性能测试。如图4a所示，贵金属 RuO_2/NF 电极相比于NF和 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ ，表现出最小的起始电位。但在大电流区间($> 100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)， $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极的OER性能优于贵金属 RuO_2/NF 电极。图4b显示了不同电极驱动10和 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度所需的过电势，NF最高， $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 的过电势与 RuO_2/NF 相近，说明 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极具有优异的OER性能。较小的过电势意味着更小的能量输入，有利于提升整个催化过程的能量效率。

为了表征电极在OER过程中的动力学快慢情况，在 $0.7\text{ V vs. Hg}/\text{HgO}$ 的工作电压下进行EIS测试。

如图4c所示, NF表现出最大的电荷转移阻抗, 虽然 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 与 RuO_2/NF 电极有相近的电荷转移阻抗, 但却表现出更小的界面接触电阻, 意味着利用电沉积直接在NF上生长 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 纳米片, 有利于加快OER过程中的电荷转移, 促进反应动力学。此外, 电极的稳定性也是实际应用过程中需要考虑的重要指标之一。利用加速的CV测试了 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极的OER稳定性。在100圈CV循环后, 驱动 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度所需的过电势增加了10 mV (图4d), 意味着该电极的稳定性有待提高。

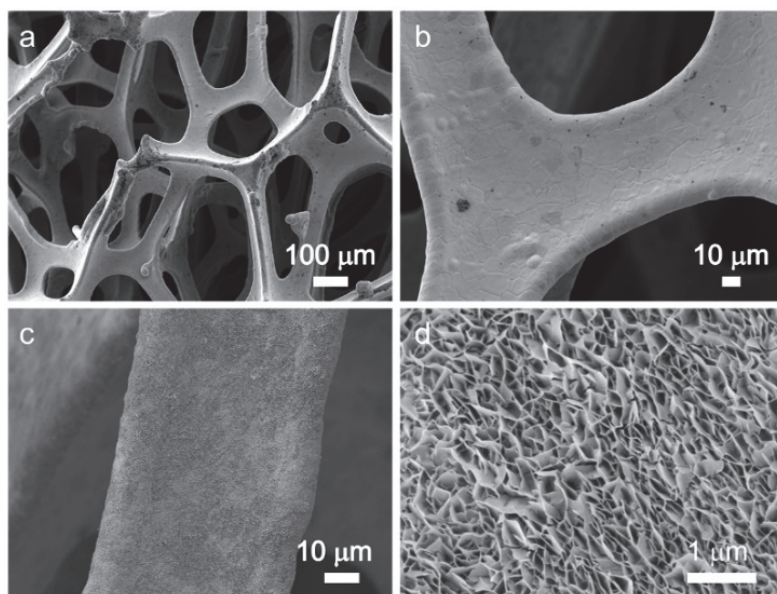


图3 NF (a, b)和 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ (c, d)的SEM图

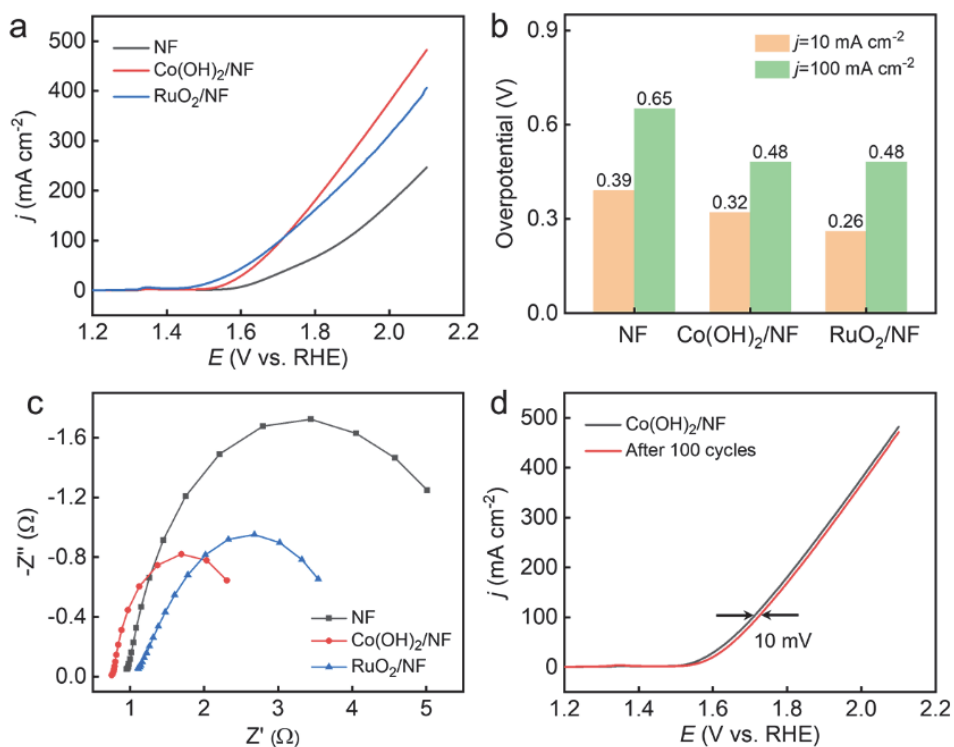


图4 NF, $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 和 RuO_2/NF 电极的LSV (a), 过电势(b)和EIS (c); $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{NF}$ 电极的稳定性(d)

电子版为彩图, 下同

5.4 Co(OH)₂/NF电极析氢性能测试

其次,也对电极的HER性能进行了测试。电催化性能测试之前利用CV在-0.8~-1.6 V vs. Hg/HgO的电位区间内进行电极的活化,直至CV曲线稳定。然后在相同电位区间利用LSV进行性能测试。如图5a所示,贵金属Pt/C/NF电极表现出远优于NF和Co(OH)₂/NF电极的HER性能。图5b显示了不同电极驱动10和100 mA·cm⁻²的电流密度所需的过电势,NF最高,Pt/C/NF电极最低,相较于NF,Co(OH)₂/NF电极的HER性能有提高,但与Pt/C/NF电极差距明显。同样,为了表征电极在HER过程中的动力学快慢情况,在-1.2 V vs. Hg/HgO的工作电压下进行EIS测试。如图5c所示,NF表现出最大的电荷转移阻抗,虽然与NF相比,Co(OH)₂/NF的电荷转移阻抗有提高,但与Pt/C/NF电极仍相差较大,但却表现出最小的界面接触电阻,进一步说明利用电沉积直接在NF上生长Co(OH)₂纳米片所得到的一体化电极,有利于增强催化材料与电解液之间的接触,加快HER动力学过程。利用加速的CV测试了Co(OH)₂/NF电极的HER稳定性。在100圈CV循环后,驱动100 mA·cm⁻²的电流密度所需的过电势增加了20 mV(图5d),意味着该电极的稳定性有待进一步提高。

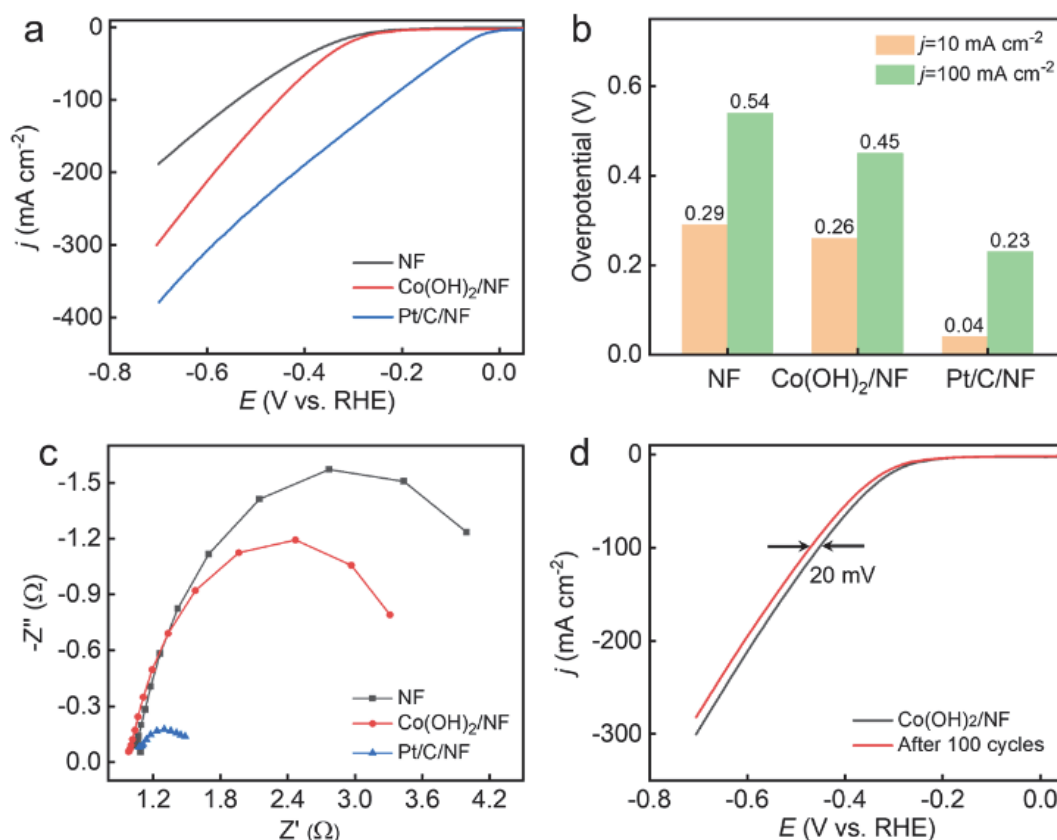


图5 NF, Co(OH)₂/NF和Pt/C/NF电极的LSV (a), 过电势(b)和EIS (c); Co(OH)₂/NF电极的稳定性(d)

5.5 Co(OH)₂/NF电极全解水性能测试

分别以NF || NF、Co(OH)₂/NF || Co(OH)₂/NF和Pt/C/NF || RuO₂/NF作为电极组装电解池进行两电极全解水性能测试,如图6所示。Co(OH)₂/NF || Co(OH)₂/NF表现出的全解水性能明显优于NF || NF,但与贵金属Pt/C/NF || RuO₂/NF电极差距明显。其在电流密度为10 mA·cm⁻²和100 mA·cm⁻²处的过电位比贵金属电极分别高310 mV和120 mV。较高的过电位意味着需要更高的能量输入,降低了能量转化效率,不符合节能减排的方针,因此,设计合成高效的催化剂,降低水电解的过电位,一直是科学研究的热点。

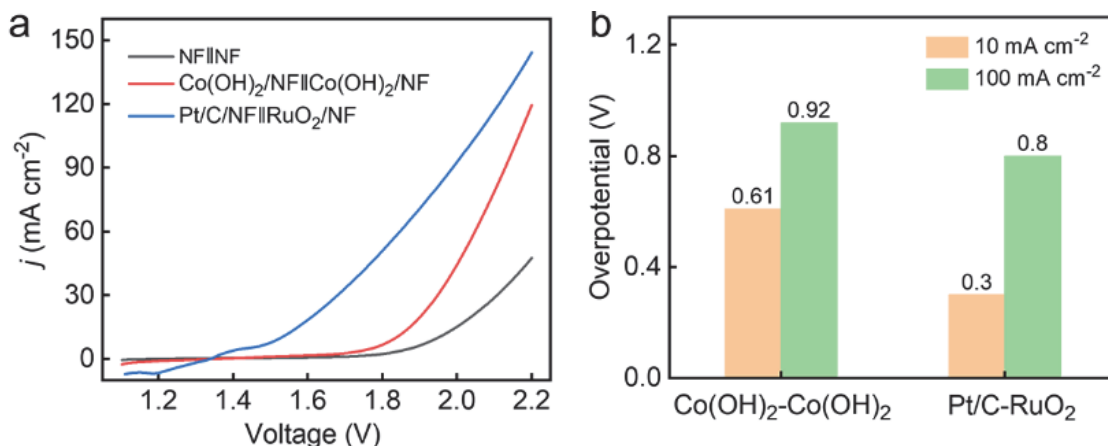


图6 (a) NF|NF, Co(OH)₂/NF|Co(OH)₂/NF和Pt/C/NF|RuO₂/NF电极的LSV电解水曲线;
(b) 在电流密度为10 mA·cm⁻²和100 mA·cm⁻²处的过电位对比

5.6 Co(OH)₂/NF电极全解水性能测试

利用H型电解池和排水量气法进行氢气法拉第效率的计算。如图7所示，实验测试的氢气量与理论值差距不明显，在182、348、525和701 s处计算的氢气的法拉第效率分别为94%、99%、98%和98%。预示着并没有别的副反应发生。

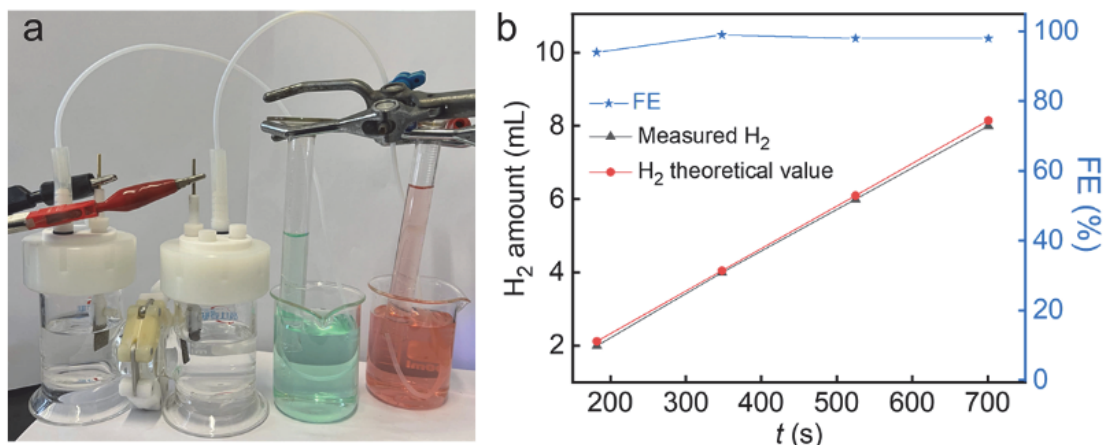


图7 H型电解池装置图(a)和法拉第效率(b)

6 教学组织实施与效果

本实验面向应用化学专业本科三年级的学生开设，每班分为15组，共计8学时，分两次完成，每次4学时。设置线上预习答题环节，将电解水研究的相关背景、原理、电沉积原理等以模拟动画的形式呈现，学生观看预习完之后进行预习答题环节测试。第一次实验根据学生预习答题情况，有针对地对知识点进行讲解，完成Co(OH)₂/NF电极的制备，并完成HER性能的测试，筛选出最佳的材料。第二次先对最佳的材料进行XRD和SEM的表征，此部分作为演示实验，由教师操作完成，学生旁观，主要让学生了解利用XRD进行物相分析的方法，并观测所合成材料的微观形貌。之后进行OER和全解水性能的测试，最后借助H型电解池利用排水量气法进行法拉第效率的计算。测试完成后简单演示利用Origin进行数据处理的操作方法。设置线上共享表格，让学生分享合成材料的电化学性能，交流讨论性能差异的原因，撰写实验报告。整个实验设计与预期目的如图8所示。

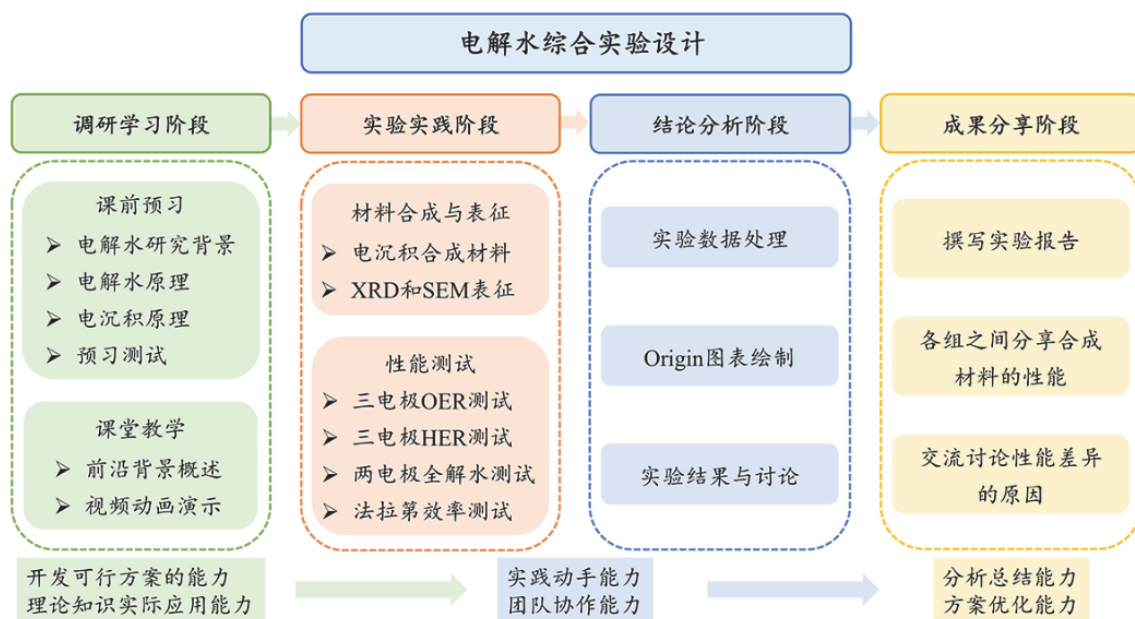


图8 电解水综合实验设计

7 结语

本实验以双碳目标和新能源为背景,开展电解水催化剂的制备、表征及性能测试等相关内容,学生通过亲自动手,将所学理论知识应用到实验中,借助明显的实验现象打破晦涩难懂的电化学原理知识的印象,有利于激发学生的学习兴趣。另一方面,通过对文献调研、材料制备、结构表征、性能测试和方案优化的全流程设计,让学生初步体验前沿科学研究的内容,培养学生将来投身科学研究的兴趣。

参 考 文 献

- [1] 赵雪莹, 李根蒂, 孙晓彤, 宋洁, 梁丹曦, 徐桂芝, 邓占锋. 全球能源互联网, **2021**, 4 (5), 436.
- [2] 刘珊珊, 马驰名, 何涛, 冯凯, 韩艳阳, 管仁贵, 谢晓清, 翁永根, 廖卫平. 化学教育(中英文), **2021**, 42 (16), 55.
- [3] 秦鹏, 李慧, 李燕, 毛晓明, 梁亚琴, 秦立波. 化学教育(中英文), **2022**, 43 (24), 43.
- [4] 邹嘉沛, 张君阳, 伍旭明, 魏聪, 方思敏, 王钰熙. 大学化学, **2024**, 39 (6), 373.
- [5] 宁小媚, 占亮, 周小松, 罗金, 周训富, 罗翠芬. 大学化学, **2024**, 39 (11), 217.
- [6] 冯凯, 朱亚茹, 菅金成, 刘洪浩, 刘珊珊, 韩艳阳, 崔伟, 管仁贵, 杨昕, 何涛. 化学教育(中英文), **2023**, 44 (18), 56.
- [7] 邓留, 厉江华, 陈立妙, 李嘉伟, 周发, 唐俊涛, 刘又年, 黄健涵. 大学化学, **2023**, 38 (3), 131.
- [8] 仲蕊. 国产大型水电解制氢装置取得重大突破. 中国能源报, 2021-10-18 (09).
- [9] Patil, U. M.; Nam, M. S.; Sohn, J. S.; Kulkarni, S. B.; Shin, R.; Kang, S.; Lee, S.; Kim, J. H.; Jun, S. C. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 19075.
- [10] 谢德明, 童少平, 曹江林. 应用电化学基础. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- [11] Morales-Guio, C. G.; Stern, L. A.; Hu, X. L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 6555.
- [12] Zhu, J.; Hu, L. S.; Zhao, P. X. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 851.