

不锈钢基氧化电极的水分解性能研究

李超¹, 李怡杨², 罗洪秦¹, 屈钧娥¹

¹湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

²湖北工业大学底特律绿色工业学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年11月28日; 录用日期: 2024年1月18日; 发布日期: 2024年1月25日

摘要

由水热氧化法在NaOH介质中处理316 L不锈钢制备得到水分解催化电极, 研究了反应时间对催化性能的影响规律, 并分析了相关催化机理。结果表明: 36 h水热氧化反应得到的电极综合性能最佳, 可在过电位为123/258 mV条件下达到10 mA·cm⁻²的HER/OER电流密度。水热氧化前期不锈钢表面主要生成富镍纳米晶氧化膜, 后期则逐渐生成富铁微米晶催化层顶层, 该双层催化膜结构赋予了电极优异的催化活性。

关键词

316 L不锈钢, 水热氧化, 双层膜结构, 水分解

Study on the Water Decomposition Performance of Stainless Steel-Based Oxidation Electrode

Chao Li¹, Yiyang Li², Hongqin Luo¹, Jun'e Qu¹

¹School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

²Detroit Green Technology Institute, Hubei University of Technology, Wuhan Hubei

Received: Nov. 28th, 2023; accepted: Jan. 18th, 2024; published: Jan. 25th, 2024

Abstract

The catalytic electrodes for water decomposition were prepared by hydrothermal oxidation of 316 L stainless steel by hydrothermal oxidation treatment in sodium hydroxide medium. The influence of reaction time on catalytic performance was investigated, and the related catalytic mechanism was discussed. The results show that the electrode obtained from a hydrothermal oxidation reaction of 36 hours has the best performance, and could reach a HER/OER current density of

10 mA·cm⁻² under a low overpotential of 123/258 mV, respectively. In the early stage of hydrothermal oxidation, a nickel-rich nanocrystalline oxide film was mainly formed on the surface of stainless steel, while in the later stage, an iron-rich microcrystalline catalytic layer top layer was gradually formed, and the double-layer catalytic membrane structure endowed the electrode with excellent catalytic activity.

Keywords

316 L Stainless Steel, Hydrothermal Oxidation Treatment, Double-Layer Structure, Water Decomposition

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

电解水制氢工艺具有制备过程简单、效率高等特点，日益受到重视。不锈钢材料廉价易得，且含有典型的催化活性元素如铁、镍，近年来成为催化剂领域关注的一类材料[1] [2] [3] [4]。但是，不锈钢表面致密的富铬钝化层通常表现出相对的化学惰性，一定程度上抑制了铁镍元素高催化活性的展现，因此基于不锈钢基材进行表面改性制备水分解电极的研究越来越多，开发简单易行的改性制备方法对于实现用于水分解的高效不锈钢基电催化剂材料的制备具有重要意义。

研究发现，通过电化学氧化、化学氧化或两者结合对不锈钢材料进行原位处理可以提高其催化活性[5] [6] [7]，目前普遍认同氧化过程中 Cr、Fe 元素优先溶解，从而获得较高催化活性的富镍催化层。但现有研究中氧化处理时间均小于 18 h，且大多主要局限于析氧(OER)催化性能，很少涉及析氧/析氢(HER)双功能催化性能的探讨。本文进一步简化水热介质成分，由 2 M NaOH 水溶液为介质通过一步水热法对 316 L 不锈钢进行高温水热氧化，并将处理过程延长至较长时间(9~36 h)，制备得到了具有双层膜结构的 OER/HER 双功能催化层，研究了催化电极在不同氧化时间条件下的电催化性能，结合微观分析结果对基材组成的影响以及相关催化原理进行了分析。

2. 实验部分

2.1. 水热处理实验

将 316 L 不锈钢剪切为 10 × 15 mm 大小的电极，由 320 目砂纸进行打磨，蒸馏水清洗，之后由无水乙醇超声 5 min。取出试样吹干，置于 1 M 的盐酸中进行 5 min 的酸洗活化处理，随后由去离子水清洗，置于高压釜内进行水热氧化实验。

采用四氟乙烯内衬不锈钢高压釜作为反应容器，2 M NaOH 碱性溶液作为氧化剂，在 180℃ 条件下分别反应 9 h、18 h、27 h、36 h 后，关闭高温烘箱电源，冷却至室温，取出由去离子水、无水乙醇清洗后冷空气吹干即得到催化电极。

2.2. 电化学测试

采用三电极体系，由上海辰华 CHI660e 电化学工作站分别对催化电极进行 HER 及 OER 反应的催化活性表征测试，其中甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极，水热处理后的不锈钢样品为工作电极，电

解质溶液为 1 M KOH 溶液, 电极与溶液接触面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。测试内容主要包括线性伏安扫描和电化学阻抗测试。线性扫描伏安法(LSV)测试中扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 并进行 95% 的 IR 补偿。测试电位通过 $E(\text{RHE}) = E(\text{Hg}/\text{HgO}) + 0.098 \text{ V} + 0.059 \times \text{PH}$ 计算。电化学阻抗谱(EIS)测试频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$, 交流信号振幅为 5 mV 。

2.3. 微观分析

采用 JSM6510LV 扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪进行表面形貌观察, 由 Thermo Fisher Scientific Escalab X 射线光电子能谱(XPS)进行成分分析。

3. 结果与讨论

3.1. 析氢性能分析

对 316 L 不锈钢基材于 2 M NaOH 溶液中水热氧化处理不同时间后获得一系列 SS316L-SH-X ($X = 9/18/27/36 \text{ h}$) 电极材料。图 1(a) 为 SS316L-SH-X 电催化材料在 HER 过程中测得的 LSV 图。结合图 1(b) 可知随着水热处理时间延长, 10 和 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下对应的过电位 η_{10} 和 η_{100} 逐渐降低, 其中, SS316L-SH-36 电催化材料对应的 η_{10} 和 η_{100} 最小, 分别为 123 和 248 mV 。但 SS316L-SH-27 与 SS316L-SH-36 过电位的差值较小, 在 10 mV 范围内。同时, 如图 1(c) 和图 1(d) 所示, 还观察到随着反应时间延长, SS316L-SH-X 电催化材料的塔菲尔斜率以及 EIS 测试中电荷转移电阻 R_{ct} 值也逐渐变小。此外, SS316L-SH-27 和 SS316L-SH-36 的塔菲尔斜率以及阻抗值差距也较小, 这和前面极化曲线的测试结果基本保持一致。说明水热反应 27 h 后, SS316L-SH-X 电催化材料的 HER 性能已趋于稳定, 整体性能 36 h 水热反应对应的样品最佳。

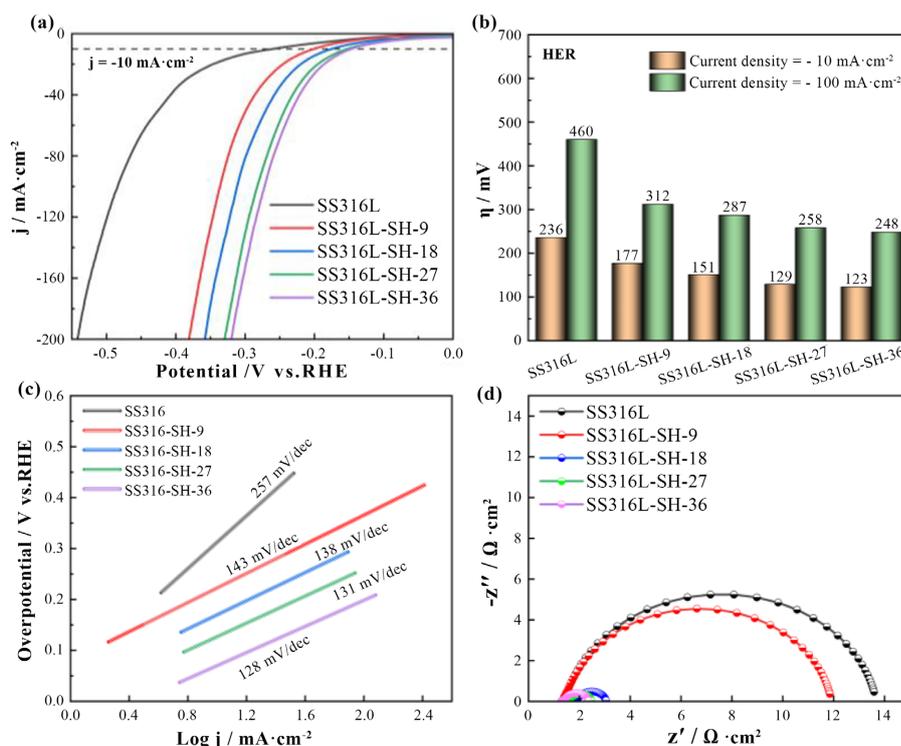


Figure 1. HER performance of catalytic electrodes: (a) LSV curve; (b) Overpotential; (c) Tafel slope; (d) EIS spectra
图 1. 催化电极 HER 性能: (a) LSV 曲线; (b) 过电位; (c) 塔菲尔斜率; (d) EIS 谱图

3.2. 析氧性能分析

图 2(a)为 SS316L-SH-X 电催化材料 OER 反应过程中测得的 LSV 图, 结合图 2(b)过电位柱状图可知, 随水热处理时间延长, OER 反应的过电位 η_{10} 和 η_{100} 也呈现逐渐降低的趋势, 其中, SS316L-SH-36 电催化材料对应的 η_{10} 和 η_{100} 最小, 分别为 258 和 335 mV。结合图 2(c)塔菲尔斜率以及图 2(d)的 EIS 谱图可知, 塔菲尔斜率以及电化学阻抗的变化也显示一致的趋势: 随水热时间延长, 塔菲尔斜率以及电荷转移电阻 R_{ct} 值都逐渐减小。同样比较 27 h 和 36 h 样品, 有反应时间超过 27 h 后, 性能变化趋于平缓的趋势, 整体性能 36 h 水热反应试样最佳, 与 HER 性能变化规律取得一致。

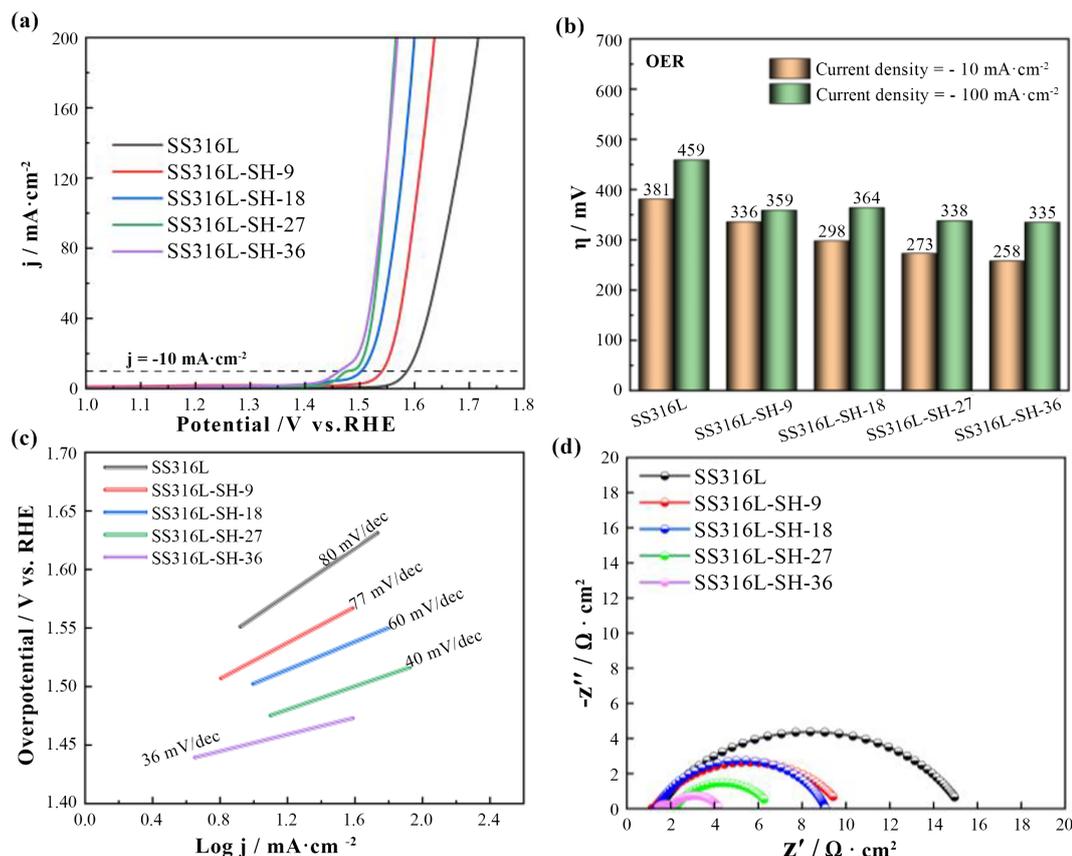


Figure 2. OER performance of catalytic electrodes: (a) LSV curve; (b) Overpotential; (c) Tafel slope; (d) EIS spectra
图 2. 催化电极 OER 性能: (a) LSV 曲线; (b) 过电位; (c) 塔菲尔斜率; (d) EIS 谱图

3.3. 表面形貌观察

图 3 为 SS316L-SH-X 电催化材料表面测得的扫描电子显微镜(SEM)图; 由图 3(a~d)可见, 316 L 不锈钢在 2 M 氢氧化钠溶液中水热反应后得到的样品表面均生长出不规则形状的微米级晶体。对图 3(a)中无微米级颗粒沉积表面区域进一步放大得到的形貌如图 3(e)、图 3(f)所示, 可见水热处理 9 h 时除生成微米级晶粒, 底层还有较为致密的纳米级晶粒氧化膜。随水热反应时间延长, 氧化膜逐渐增厚, 表面的微米级晶粒也逐渐增多, 在达到 27 h 反应时间后, 微米级产物晶粒已基本完全覆盖底层的纳米级产物层, 此时开始形成完整的双层膜结构: 由底层纳米晶催化层和顶层微米晶催化层两层构成。继续反应至 36 h 时, 膜的结构变化不再明显, 这与前面电化学性能的变化取得一致趋势, 即 27 h 反应时间之后, 处理试样的电化学性能变化已趋于平缓趋势, 到 36 h 以后性能仅略有优化。

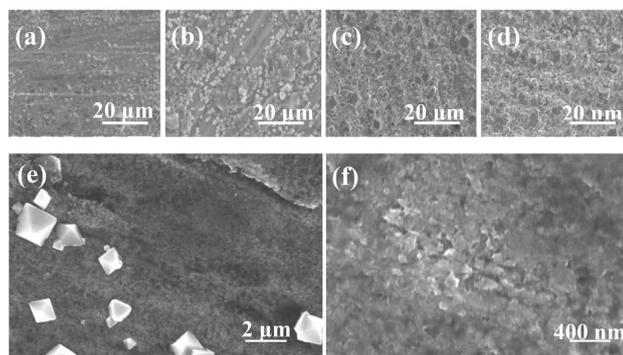


Figure 3. SEM images of catalytic electrodes: (a, e, f) SS316L-SH-9; (b) SS316L-SH-18; (c) SS316L-SH-27; (d) SS316L-SH-36

图 3. 催化电极表面 SEM 图: (a, e, f) SS316L-SH-9; (b) SS316L-SH-18; (c) SS316L-SH-27; (d) SS316L-SH-36

3.4. XPS 分析

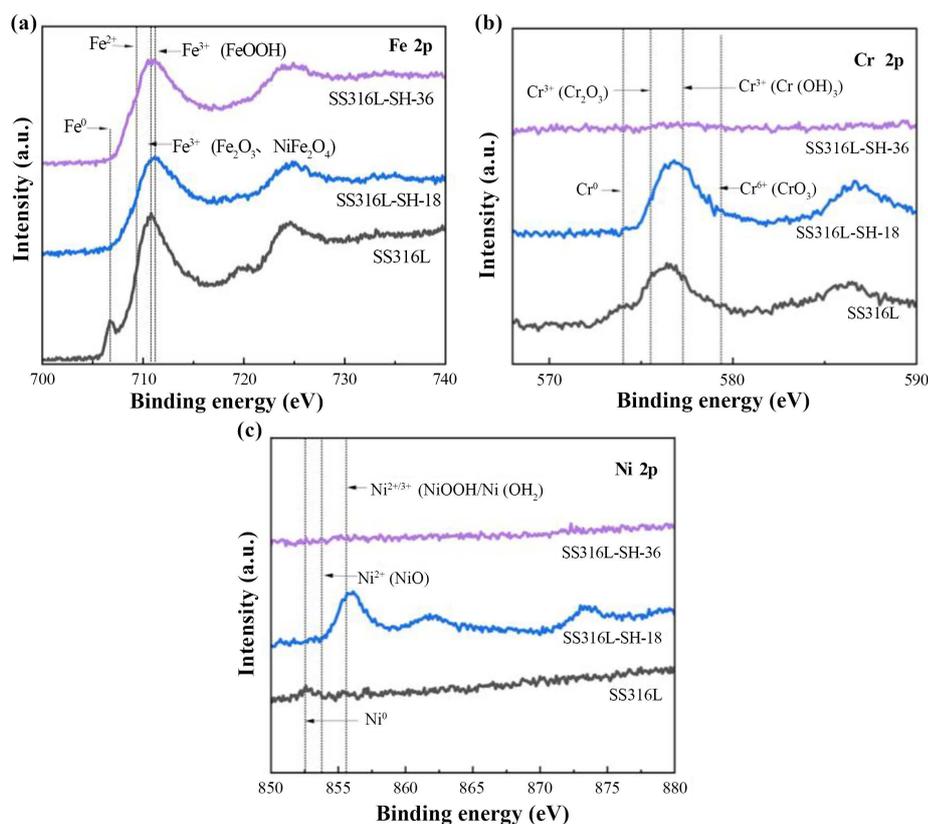


Figure 4. XPS spectra of catalytic electrodes: (a) Fe 2p; (b) Cr 2p; (c) Ni 2p

图 4. 催化电极 XPS 图谱: (a) Fe 2p; (b) Cr 2p; (c) Ni 2p

对空白 316 L, SS316L-SH-18 和 SS316L-SH-36 电极进行 XPS 测试, 得到的 XPS 能谱图如图 4 所示。由 Fe 2p 图谱可知, 水热处理后, Fe^0 的特征峰明显减弱, 并且铁元素以铁的氧化物(Fe_2O_3)及羟基氧化物(FeOOH)形式存在。结合能处于 856 eV 的 Ni 2p 特征峰在空白 316 L 不锈钢水热反应至 18 h 期间先增强, 水热氧化 36 h 后变得很微弱, 则说明氧化前期主要生成富镍氧化层, 而随着时间延长至氧化后期, 由于大量铁元素溶解至电解质中, 在碱性环境下又以氢氧化物以及氧化物的形式沉积于表面, 导致氧化后期

表面富集铁元素，而镍元素含量降低，由此分析可知水热氧化前期主要生成富镍纳米晶氧化膜，后期则逐渐生成富铁微米晶催化层顶层从而形成双层膜结构。另外 SS316L-SH-36 电催化材料的 Cr 2p 特征峰变得极其微弱，说明对不锈钢进行水热处理的过程中，铬元素发生了溶解，由于铬元素的溶解破坏了不锈钢表层富铬钝化膜的保护作用，增加了不锈钢中镍以及铁的化学反应活性，从而生长得到高催化活性的氧化层。

结合 SEM 与 XPS 分析结果可见，对 316 L 不锈钢进行较长时间的氧化处理(≤ 36 h)，富镍催化层的形成主要在氧化前期，后期继续延长处理时间，则进一步生成富铁微米晶催化层，从而得到富镍纳米晶/富铁微米晶的双层异质结构催化层，该类双层结构可进一步提高电极的催化性能。

4. 结论

1) 316 L 不锈钢基材在 180°C 的 2 M NaOH 溶液中水热氧化处理后，得到的电极 HER 以及 OER 催化活性相对于不锈钢基材均有显著提高。36 h 水热反应制备得到的 SS316L-SH-36 催化电极，在 HER 及 OER 反应中，对应于 10 mA/cm² 电流密度下的过电位分别为 123 mV 与 258 mV，有望应用于工业化电解水制氢。

2) 微观分析结构表明，316 L 不锈钢表面在水热氧化前期主要生成富镍纳米晶氧化膜，后期则逐渐生成富铁微米晶催化层顶层从而形成双层膜结构。27 h 以后已经形成较为完整的双层膜结构，因此催化性能的改变在此后趋于平缓，继续氧化至 36 h，电极的 HER 及 OER 催化性能仅有较小幅度的进一步优化。

参考文献

- [1] Moureaux, F., Stevens, P., Toussaint, G., *et al.* (2013) Development of an Oxygen-Evolution Electrode from 316L Stainless Steel: Application to the Oxygen Evolution Reaction in Aqueous Lithium—Air Batteries. *Journal of Power Sources*, **229**, 123-132. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.133>
- [2] Moureaux, F., Stevens, P., Toussaint, G., *et al.* (2019) Timely-Activated 316 L Stainless Steel: A Low Cost, Durable and Active Electrode for Oxygen Evolution Reaction in Concentrated Alkaline Environments. *Applied Catalysis B: Environmental*, **258**, Article 117963. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117963>
- [3] Zamanizadeh, H.R., Sunde, S., Pollet, B.G., *et al.* (2022) Tailoring the Oxide Surface Composition of Stainless Steel for Improved OER Performance in Alkaline Water Electrolysis. *Electrochimica Acta*, **424**, Article 140561. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140561>
- [4] Lee, M., Jeon, H.S., Lee, S.Y., *et al.* (2017) A Self-Generated and Degradation-Resistive Cratered Stainless Steel Electrocatalyst for Efficient Water Oxidation in a Neutral Electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 19210-19219. <https://doi.org/10.1039/C7TA05932A>
- [5] Schäfer, H., Sadaf, S., Walder, L., *et al.* (2015) Stainless Steel Made to Rust: A Robust Water-Splitting Catalyst with Benchmark Characteristics. *Energy & Environmental Science*, **8**, 2685-2697. <https://doi.org/10.1039/C5EE01601K>
- [6] Zhong, H.X., Wang, J., Meng, F.L. *et al.* (2016) *In Situ* Activating Ubiquitous Rust towards Low-Cost, Efficient, Free-Standing, and Recoverable Oxygen Evolution Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 9937-9941. <https://doi.org/10.1002/anie.201604040>
- [7] Anantharaj, S., Sugime, H., Noda, S., *et al.* (2020) Chemical Leaching of Inactive CR and Subsequent Electrochemical Resurfacing of Catalytically Active Sites in Stainless Steel for High-Rate Alkaline Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 12596-12606. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02505>