

文章编号:0254-0096(2019)08-2330-05

pH值对胶体法制备 IrO_2 催化剂性能的影响

刘少名¹, 宋 洁¹, 田博元¹, 许 可¹, 王 诚², 毛宗强²

(1. 先进输电技术国家重点实验室(全球能源互联网研究院有限公司), 北京 102209;

2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 清华大学-张家港氢能先进锂电联合研究中心, 北京 100084)

摘 要: 采用胶体法制备 IrO_2 析氧阳极催化剂材料,通过X射线衍射(XRD)、BET比表面积测试(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安法(CV)和稳态极化曲线(OER)等多种方法对催化剂的物理化学性能进行表征,研究在胶体法中不同的pH值对固体聚合物水电解析氧催化剂的性能影响。结果表明,尽管合成反应的pH值不同,但胶体法合成的 IrO_2 均可形成金红石相结构,且SEM观察其形貌结构相似;随着反应pH值的不断增大, IrO_2 催化剂粉体的比表面积反而略有降低,电化学活性面积也相对减小,然而其析氧反应活性变化规律却与之不尽相同,当pH值为9时,合成的 IrO_2 催化剂表现出最佳的析氧反应活性。故而,pH值为9的反应条件可作为胶体法制备催化剂的最佳合成条件。

关键词: 电解; pH影响; 催化剂; 胶体法; 性能

中图分类号: TK91

文献标识码: A

0 引 言

氢能作为一种清洁、安全、高效且环境友好的二次能源备受关注^[1-5]。利用电能直接将水分解成 H_2 和 O_2 的电解水制氢技术被认为是规模绿色储能的重要途径^[2,6,7]。其中的固体聚合物电解质水电解(SPEWE)具有电解效率高、结构简单、易操作、无需使用和处理腐蚀性电解质等优点,从而引起广泛关注及研究^[6,7]。在SPEWE中,由于质子交换膜吸水后具有较强的酸性,因此对于催化剂的各项参数要求的较严格,需要其具有较强的耐腐蚀性。通常选取具有良好析氢催化活性及稳定性的贵金属Pt基催化剂作为阴极析氢催化剂;阳极析氧反应(OER)催化剂则选用贵金属Ru、Ir以及其相应的氧化物^[8-10]。由于电化学反应中阳极OER催化剂的活性,直接影响电化学反应的速率,因此开发研究高效、低成本的阳极OER催化剂是当前电解水技术发展的关键^[11,12]。

相对于Ru基催化剂的高活性特点,Ir基催化

剂具有更好的稳定性^[13,14],而且具有良好的催化活性,所以Ir基相关催化剂及其合成工艺条件在SPEWE电解制氢阳极OER催化剂研究领域备受关注,也是目前SPEWE电解制氢方向的研究热点。本研究采用胶体法合成 IrO_2 催化剂粉体材料,考察不同pH值对催化剂形貌结构以及电化学性能等的影响。

1 实 验

1.1 主要试验试剂

实验所用试剂为:氯铱酸($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)(AR,德科岛津),氢氧化钠(NaOH)(AR,北京化工厂),浓硝酸(HNO_3)(AR,北京化工厂)以及去离子水。

1.2 样品制备

将1 g的 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于60 mL去离子水中,配制 H_2IrCl_6 溶液后,加入1 mol/L的NaOH溶液29 mL,并在80℃水浴条件下搅拌2 h,待溶液均匀分散后,加入适量浓度为1 mol/L的 HNO_3 溶液,

收稿日期: 2019-04-26

基金项目: 国网科技项目高效固体聚合物水电解析氧电催化剂研究(SGRIDLKJ(2016)794);北京市重点研发计划课题高压高功率密度燃料电池系统产品研制(Z181100004518004)

通信作者: 王 诚(1974—),男,博士,副教授,主要从事燃料电池方面的研究。wangcheng@tsinghua.edu.cn

调节 pH 值(7~10),在 80 ℃水浴中搅拌反应 1 h,将溶液自然冷却至室温,离心分离,得到深蓝色胶体,干燥,在 550 ℃空气气氛下煅烧 1 h,得到黑色的粉体即为 IrO₂ 催化剂。

1.3 样品表征手段

本实验使用德国蔡司公司的 X-射线衍射仪(管压 40 kV,电流 100 mA,Cu K α 靶, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$,扫描速度 6 ℃/min,扫描范围 5°~85°)。对所制备 IrO₂ 粉体进行 X 射线衍射(XRD)表征分析,观察其成相情况。应用 N₂ 吸附脱附法测定样品的比表面积与孔隙结构。采用日本电子株式会社(JEOL)JXA-8100 型电子探针显微分析仪对样品的表面形貌结构进行分析。

通过循环伏安(CV)研究催化剂样品的催化活性,使用旋转圆盘电极进行测试。首先在 0.1 mol/L 高氯酸电解液中通入 Ar 并持续 20 min 除去溶解在电解液中的 O₂,再将涂覆有 IrO₂ 催化剂的玻碳(GC)电极放入电解液中,在 500 mV/s 的扫描速度下对电极表面进行往复循环扫描,待所得到的曲线完全重合后,将扫描速度更改为 50 mV/s,循环扫描 3 次,测定温度为 25 ℃。

采用旋转圆盘电极测试催化剂 OER 活性,即稳态极化曲线测定。具体试验方法为:恒温 25 ℃条件下,在电解液中鼓吹 O₂ 约 30 min,使电解液溶解 O₂ 达到饱和;再将涂覆有催化剂的 GC 电极浸没到电解液中,以 500 mV/s 的速率进行循环伏安扫描活化电极,然后调节旋转圆盘电极转速为 1600 r/min,将扫描速率改为 5 mV/s 由低电势向高电势扫描,循环一圈后结束。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 所示为不同 pH 值合成的 IrO₂ 催化剂的 XRD 图谱。选取 4 个 pH 值(7~10)条件下合成的催化剂样品进行表征。从图 1 中不难看出,尽管合成的 pH 值有所区别,但与标准图谱相对比(图中底部黑色的竖线状图谱),均形成了良好的金红石相结构。即合成过程中 pH 值对于催化剂的相结构影响不大。

2.2 BET 比表面积测试(BET)分析

采用 N₂ 吸附脱附的方式,测定样品的比表面积及孔隙体积等相关参数。表 1 所示为样品 BET 测试结果。从表 1 可看出,随着 pH 值的不断增大,IrO₂ 粉体的比表面积呈先减小后增大的变化趋势。当 pH 值为 7 时,IrO₂ 粉体的比表面积最大,可达到 41.58 m²/g,但胶体法合成的催化剂粉体比表面积相对较小。

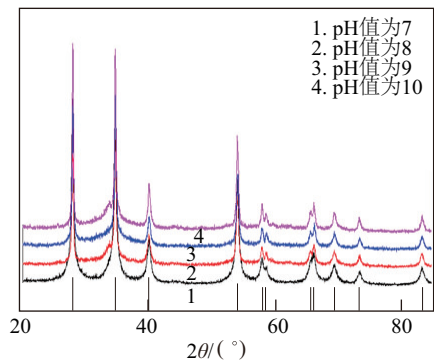


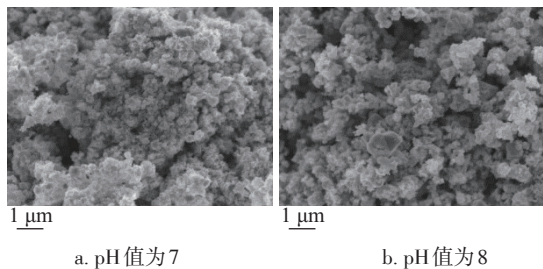
图 1 不同 pH 值合成的 IrO₂ 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of IrO₂ catalysts with different pH value

表 1 样品 BET 测试结果
Table 1 BET value of samples

pH 值	表面积/m ² ·g ⁻¹	孔体积/mL·g ⁻¹	孔径/nm
7	41.58	0.2812	27.05
8	30.70	0.1985	25.86
9	26.13	0.2221	34.00
10	16.98	0.1232	29.03

2.3 扫描电子显微镜(SEM)测试

图 2 所示为在不同 pH 值下采用胶体法合成 IrO₂ 催化剂的 SEM 图谱。从图 2 可看出,550 ℃煅烧后,粉体均有轻微烧结现象,随着合成过程中 pH 值的逐渐增大,粉体的粒径分布变化并不大,且分布相对均匀分散。



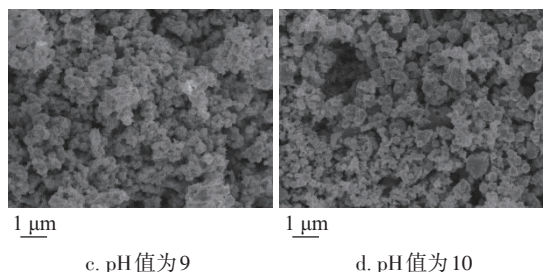


图2 不同pH值条件下制备IrO₂催化剂的SEM图谱

Fig. 2 SEM images of IrO₂ catalysts with different pH value

2.4 CV测试

图3所示为不同pH值下合成催化剂粉体的CV曲线。通过三电极体系测试催化剂的活性面积(ECSA)。从图3中不难看出,在pH值为7、8、9时,其在0.7和1.0 V出现一对吸收峰,Ir元素的价态随扫描电势的增大而升高,有文献^[8,10,12,15]报道称电势在(*E* vs. SCE)0.95 V和1.30 V时,各有一对氧化还原峰,分别对应Ir^{III}/Ir^{IV}和Ir^{IV}/Ir^V的价态转变并伴有质子化和去质子化的过程,在电势(*E* vs. SCE)~0.65 V的氧化还原峰则为“pre-peak”。但pH值为10时其CV图谱较为奇异,可能是由于材料稳定性引起的。

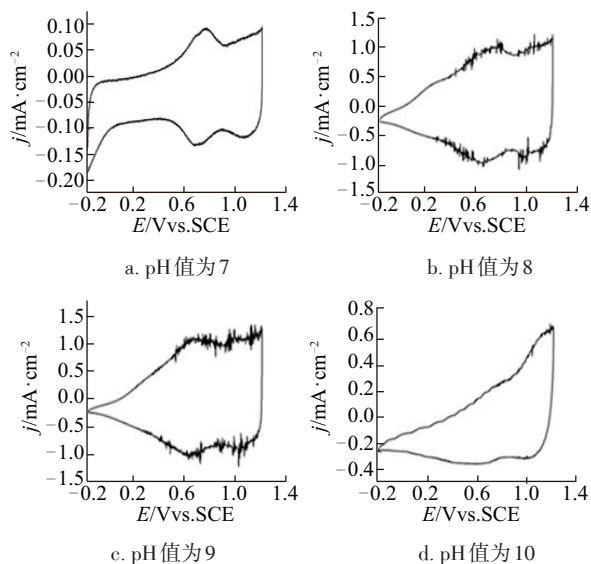


图3 不同pH值下合成粉体的CV曲线

Fig. 3 CV curves of catalysts with different pH value

2.5 稳态极化曲线(OER)测试

图4显示了不同pH值下合成的IrO₂催化剂粉体的OER曲线。随着pH值的不断增大,所制备出

的IrO₂催化剂的析氧活性呈先增大后减小的变化趋势。表2所示为在不同pH值条件下合成IrO₂催化剂的OER值@1.5 V。当制备条件在pH值为9时,催化剂粉体表现出较佳的性能,其OER值 j 约为72 mA/cm²。从图4中可知,随着pH的不断增大,3次循环测试的重复性有所变化。pH值为10时,3次测试循环迅速递减,且单次正负2次扫描之间也存在较大偏差,证明材料的稳定性相对较差。

表2 不同pH值条件下合成IrO₂催化剂的OER值@1.5 V

Table 2 OER value of IrO₂ catalysts with different pH value @1.5 V

IrO ₂ 催化剂 pH 值	j @ 1.5 V/mA·cm ⁻²
7	45
8	70
9	72
10	10

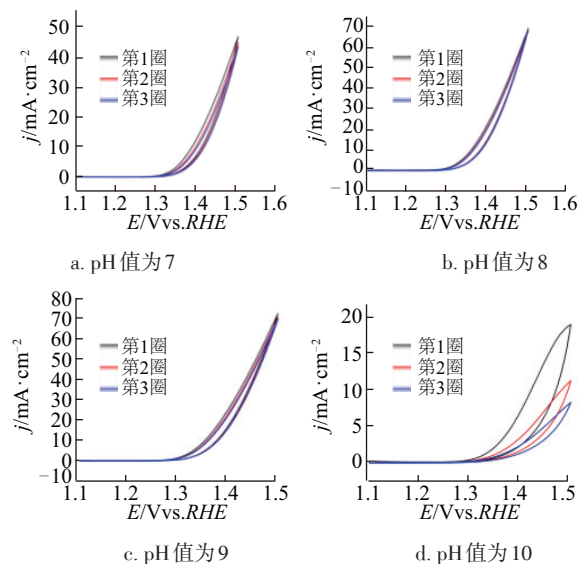


图4 不同pH值下合成粉体的3次循环OER曲线

Fig. 4 Three circle of OER curves of catalysts with different pH value

3 结论与展望

采用胶体法制备出SPE阴极析氧IrO₂催化剂,在不同pH值下(7~10),其基本均能成金红石相,且相对结晶度也较高。但该方法目前制备的催化剂粉体比表面积相对较小,但OER活性超过文献

值。尽管 pH 值为 9 时其 BET 值相对较低,但其 OER 活性相对较高,约为 72 mA/cm² @1.5 V,因此,认为胶体法制备 IrO₂ 催化剂粉体 pH 值为 9 时,是其最佳制备条件。依据该条件,在以后的实验中,优化材料的煅烧温度,以期提高材料的比表面积。此外,需对粉体的粒径分布及粉体的表面状态做进一步表征,增大电化学反应次数,深入考察其电化学反应稳定性及其影响机理。

[参考文献]

- [1] Winter C- J. Hydrogen energy—Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34 (14): S1—S52.
- [2] Holladay J D, Hu Jhen- Jia, King D L, et al. An overview of hydrogen production technologies[J]. Catalysis Today, 2009, 139(4): 244—260.
- [3] Barreto L, Makihiro A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28 (3): 267—284.
- [4] Haryanto A, Fernando S, Murali N, et al. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(5): 2098—2106
- [5] Brisse A, Schefold J, Zahid M. High temperature water electrolysis in solid oxide cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(20): 5375—5382.
- [6] Rasten E, Hagen G, Tunold R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(25-26): 3945—3952.
- [7] Ghenciu A F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2002, 6(5): 389—399.
- [8] Tao Zhang, Li Shuai- chen, Zhu Wei, et al. Shape-tunable Pt-Ir alloy nanocatalysts with high performance in oxygen electrode reactions [J]. Nanoscale, 2017, 9 (3): 1154—1165.
- [9] Tan N-D, Scherer G G A, Xu Z J. A facile synthesis of size- controllable IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for the oxygen evolution reaction[J]. Electrocatalysis, 2016, 7: 420—427.
- [10] Cherevko S, Geiger S, Kasian O, et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability [J]. Catalysis Today, 2016, 262: 170—180.
- [11] Tahir M, Pan L, Idrees F, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction for energy conversion and storage: A comprehensive review [J]. Nano Energy, 2017, 37: 136—157.
- [12] Reier T, Nong H N, Teschner D, et al. Electrocatalytic oxygen evolution reaction in acidic environments- Reaction mechanisms and catalysts [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(1): 1601275—1601292.
- [13] Lee Youngmin, Jin Suntivich, May K J, et al. Synthesis and Activities of rutile IrO₂ and RuO₂ nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions[J]. J Phys Chem Lett, 2012, 3(3): 399—404.
- [14] Cruz J C, Baglio V, Siracusano S, et al. Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, 13(4): 1639—1646.
- [15] Lyons M E, Floquet S. Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. Part 2—Oxygen evolution at RuO₂, IrO₂ and Ir_xRu_{1-x}O₂ electrodes in aqueous acid and alkaline solution [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13: 5314—5335.

EFFECT OF IrO₂ CATALYST PERFORMANCE PREPARED BY COLLOIDAL METHOD WITH DIFFERENT pH VALUES

Liu Shaoming¹, Song Jie¹, Tian Boyuan¹, Xu Ke¹, Wang Cheng², Mao Zongqiang²

(1. State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology (Global Energy Interconnection Research Institute Co., Ltd.), Beijing 102209, China; 2. Tsinghua University, Zhang Jiagang Joint Institute for Hydrogen Energy and Lithium-ion Battery Technology, INET, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Using colloidal method to prepare IrO₂ oxygen evolution anode catalysts, through the physical and chemistry properties of catalysts been characterized by XRD, BET, SEM, cyclic voltammetry (CV) and steady-state-polarization curve and so on, the effect of the different pH value on the catalysts performance was researched in this paper. The results indicate that the phase structure and the morphology structure of all catalysts are no connection with the different pH value. The BET and electrochemical active area will have a bit decrease when the pH value increases. However, the OER activity is not same as that. When pH=9, it shows the best OER activity. Thus, pH=9 is the optimum synthesis condition for the preparation of catalysts by colloidal method.

Keywords: electrolysis; pH effects; catalysts; colloidal method; performance