

# TiN 浸渍-热分解法制备 $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$ 粉体催化剂及其表征

孙仁兴<sup>1</sup>, 徐海波<sup>1</sup>, 万年坊<sup>2</sup>, 王 佳<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266003;

2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

**摘要** 以纳米 TiN 粉体为前驱体反应物, 采用浸渍-热分解法制备了  $n(\text{Ir}):n(\text{Ti})$  比为 1:6.5 的  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  水电解用纳米粉体催化剂. 通过 XPS, XRD, TEM 和极化曲线等测试手段对其组成、结构、形貌和性能进行了表征. 结果表明, 在 350 °C 的热分解温度下, 纳米 TiN 转化为金红石相  $\text{TiO}_2$ , 铱则以多种价态存在, 与  $\text{TiO}_2$  形成二元氧化物固溶体, 并且在该固溶体表面存在富集 Ir 的颗粒, 其平均粒径约为 7 nm. 将经 500 °C 退火处理的  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  粉体作为析氧阳极催化剂, 在 SPE 水电解中的测试结果表明, 其具有很高的电催化性能, 在铱担载量为 1.2 mg/cm<sup>2</sup>, 电解温度 80 °C, 工作电流密度 1 A/cm<sup>2</sup> 条件下, 槽压为 1.6 V. 上述实验结果表明, TiN 浸渍-热分解法是制备低载量, 高催化性能的水电解催化剂的理想途径.

**关键词** TiN; Ir;  $\text{TiO}_2$ ; 水电解; 析氧

**中图分类号** O646.5

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2007)05-0904-05

自从 Beer<sup>[1,2]</sup>成功地开发出 Ti 基  $\text{RuO}_2$  涂层阳极以来, 金属氧化物阳极优异的电催化性能已经受到人们极大的重视. 以前的研究表明, 在酸性环境中铱氧化物的电催化活性仅次于  $\text{RuO}_2$ , 而在析氧体系中却能保持很高的稳定性, 是相同条件下  $\text{RuO}_2$  寿命的 20 多倍<sup>[3]</sup>, 是氧发生所用阳极的理想催化材料. 但铱比钌昂贵, 为了降低成本, 提高性能, 通常会引入其它组元.  $\text{IrO}_x\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$ ,  $\text{IrO}_x\text{-CeO}_2$  和  $\text{IrO}_x\text{-Sb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$  等<sup>[4-7]</sup>多元氧化物阳极, 在一定程度上可降低铱的用量, 但同纯的  $\text{IrO}_2$  相比较, 其电催化性能受到很大影响. Marshall 等<sup>[8-10]</sup>制备了超细  $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$  粉体<sup>[11]</sup>, 并将其应用到 SPE (Solid polymer electrolyte) 水的电解中, 实验结果表明, 该粉体具有很高的电催化活性, 在 80 °C, 槽压 1.57 V (纯  $\text{IrO}_2$  为 1.60 V<sup>[7]</sup>) 条件下, 电流密度达到 1 A/cm<sup>2</sup>, 是目前性能十分优越的析氧电催化剂.

随着金属氧化物制备工艺的不断改进, 出现了 Sol-gel 法<sup>[12]</sup>、化学气相沉淀法<sup>[13]</sup>、复合电极沉积法<sup>[14]</sup>、电化学氧化法<sup>[15]</sup>和亚当斯熔铸法<sup>[16]</sup>等新方法. 但这些方法制备成本高, 工艺较复杂, 不能满足工业化生产的需要. 目前生产和工业中所使用的热分解法, 一般是由金属的前驱体盐, 在高温下 (400 ~ 500 °C) 烧结制得. 高温时金属盐氧化分解, 转化为氧化物, 在此过程中各种成分相互掺杂, 形成固溶体, 可充分发挥不同氧化物的电催化特性, 由于其高效、简便而成为氧化物阳极最常用的制备方法<sup>[17]</sup>. 但该方法不适用于 SPE 水电解, 易导致催化层和膜电极之间的结合力差, 因此通常先制备催化剂粉体, 再制备膜电极<sup>[18]</sup>.

为了简化电催化剂的制备工艺, 同时获得低贵金属载量和高电催化活性, 本文在采用热分解法制备尺寸稳定性阳极 (DSA) 的工作基础<sup>[19]</sup>上, 以纳米 TiN 粉体为前驱体反应物, 采用浸渍-热分解法制备了  $n(\text{Ir}):n(\text{Ti})$  比为 1:6.5 的  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  水电解用纳米粉体催化剂, 并通过 XPS, XRD, TEM 和极化曲线以及 SPE 水电解等测试手段对其组成、结构、形貌和性能进行了表征, 以期铱基析氧阳极催化剂的制备开辟新的发展思路.

收稿日期: 2006-09-15.

基金项目: 青岛市科技发展计划 (批准号: 05-1-GX-07) 资助.

联系人简介: 徐海波 (1972 年出生), 男, 高级工程师, 主要从事电极材料研究. E-mail: xu\_lu77@etang.com

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将氯铱酸(H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O, 北京有色金属研究院, 分析纯, 铱净含量 35%)、正丁醇、浓盐酸按一定的体积比混合均匀. 取一定量的混合液浸渍 TiN 纳米粉体(合肥开尔纳米技术发展有限公司, 平均粒度 14 nm, 纯度大于 97%), 于 120 °C 烘箱中烘干 45 min, 在 350 °C 和空气气氛中烧结 15 min, 取出后置于空气中冷却. 重复上述步骤, 至  $n(\text{Ir}):n(\text{Ti})$  为 1:6.5, 最后一次在 350 °C 和空气气氛中烧结 1 h, 制得催化剂样品 A. 将样品 A 在 500 °C 和空气气氛中退火处理 1 h, 制得催化剂样品 B.

### 1.2 X 射线光电子能谱、X 射线衍射和 TEM 表征

在美国 PE 公司 PHI5300 型能谱仪上测定 X 射线光电子能谱(XPS), Al K $\alpha$  为激发源(1486.6 eV, 12.5 kV, 250 W), 仪器基压  $2 \times 10^{-8}$  Pa, 工作压强  $7 \times 10^{-7} \sim 9 \times 10^{-7}$  Pa, 以 C<sub>1s</sub> 的结合能(284.6 eV)校正荷电效应.

采用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)进行 X 射线衍射分析, Cu K $\alpha$  为辐射源, Ni 滤波, 扫描速度 2°/min.

透射电子显微镜(TEM)测试在日本 JEOL JEM-2000EX 型透射电镜上进行, 取少量催化剂样品于无水乙醇中, 超声分散后用铜网捞样, 待乙醇挥发后观测.

### 1.3 极化曲线测试和 SPE 水电解性能表征

粉体催化剂在常规的三电极 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液体系和在 SPE 电解纯水单电解池中进行催化性能评价.

硫酸溶液体系工作电极的制备: 取 20 mg 制得的催化剂, 加入到由 0.1 mL 质量分数为 10% 的 Nafion 溶液(山东东岳化工股份有限公司 CHFL110)和 1 mL 无水乙醇组成的混合溶液中, 超声分散 30 min, 形成墨水状, 用微型注射器吸取 110  $\mu$ L 浆液, 滴加在 1 cm<sup>2</sup> 的无孔石墨板上, 于 70 °C 的烘箱中干燥 1 h, 制得工作电极(其中铱的净载量为 0.6 mg/cm<sup>2</sup>).

SPE 膜电极的制备: 将制得的 Pt 载量质量分数为 40% 的粉体催化剂和 Pt/C 粉体催化剂(美国 E-TEK 公司), 分别作为阳极和阴极催化剂, 将催化剂异丙醇和质量分数为 5% 的 Nafion 分散液(杜邦公司)按照一定的比例混合, 经过超声震荡, 使之完全分散均匀, 形成墨水状, 然后分别喷涂在 Nafion 115 膜的两侧, 最后将喷附催化层的膜电极置于烘箱中, 于 125 °C 真空环境下烘干 30 min, 制得膜电极, 膜电极的有效工作面积为 4 cm<sup>2</sup>, 其中阳极粉体催化剂铱的担载量为 1.2 mg/cm<sup>2</sup>, 阴极铂的担载量为 0.5 mg/cm<sup>2</sup>.

极化曲线测试在 PAR 273A 恒电位仪上进行, 采用三电极体系, 工作电极面积 1 cm<sup>2</sup>, 辅助电极为铂电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极. 所用测试溶液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 工作温度为室温. 极化曲线的电位测试范围为 1.1 ~ 2 V, 扫描速率为 1 mV/min. 为了消除溶液 IR 降的影响, 采用在自腐蚀电位下测量电化学阻抗谱(测试频率范围为 0.1 ~ 100 kHz, 施加 5 mV 正弦电位扰动信号, 配合 SI1260 锁相放大器, 使用 ZSimpWin 软件对阻抗谱数据进行拟合)求得溶液的电阻, 并对所有的极化曲线测试进行了校正, 消除溶液的 IR 降. SPE 水电解测试时将膜电极夹于测试夹具中进行电解水性能测试, 测试夹具由刻有蛇形流场的石墨板和镀金的不锈钢端板组成, 加热水通过一泵循环进入, 在夹具出口处测量水温.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XPS 分析

图 1 是制备的纳米粉体催化剂 A 和 B 的 XPS 谱图, 从图 1 谱线 a 可以观察到 Cl<sup>-</sup> 的存在, 这表明在氧化物中一定数量的 Cl<sup>-</sup> 离子取代了氧离子的位置, 而经 500 °C 退火处理后, Cl<sup>-</sup> 消失, 说明高温退火促进了金属盐的完全分解, 有利于催化剂稳定性的提高. 从谱线的位置可以确定元素 Ti 以 Ti<sup>4+</sup> 的形式存在<sup>[20]</sup>, 说明 TiN 已经氧化生成 TiO<sub>2</sub>. 少量 C 的存在可能是由于空气中 CO<sub>2</sub> 或有机溶剂引入导致

的. 图 2 是制备的纳米粉体 A 和 B 的  $\text{Ir}_{4f}$  XPS 谱图, 图 2 谱线 a 和 b 中均存在两组峰, 对应于 Ir 的  $4f_{5/2}$  和  $4f_{7/2}$ , 其电子结合能均高于  $\text{Ir}^0$  ( $\text{Ir}^0 4f_{7/2} = 60.8 \text{ eV}$ ), 由于对  $\text{Ir}_{4f}$  谱图的分析很困难, 对于  $\text{IrO}_2$  中价态的分布也存在很多争论, 没有标准数据可供参考, 因此只能定性确定 Ir 以多种价态存在. Hara 等<sup>[21]</sup> 指出商品化的  $\text{IrO}_2$  粉体中, 存在  $\text{Ir}^{3+}$  和  $\text{Ir}^{4+}$  两种价态. 通常 Ir 以  $\text{Ir}^{3+}$ ,  $\text{Ir}^{4+}$  甚至  $\text{Ir}^{5+}$  等价态稳定存在<sup>[6]</sup>, 因此本文将 Ir 的氧化物表示为  $\text{IrO}_x$ . 为确定催化剂表面的元素组成, 对 XPS 数据进行了半定量分析. 结果表明样品 A 和 B 中  $n(\text{Ir}):n(\text{Ti})$  分别为 1:1.5 和 1:1.6, 说明在催化剂表面存在明显的 Ir 的富集.

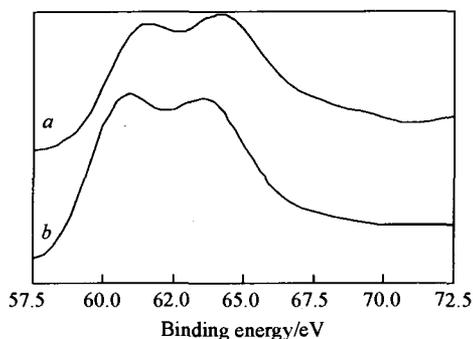


Fig. 2  $\text{Ir}_{4f}$  region of samples A (a) and B (b)

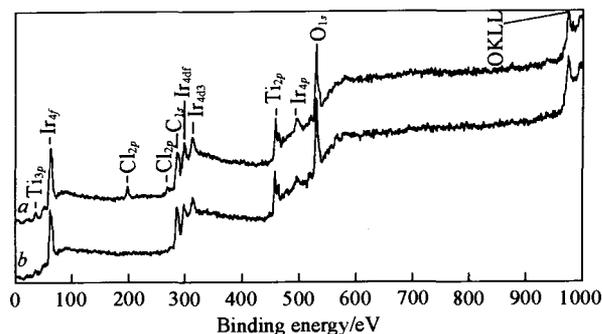


Fig. 1 Typical XPS survey spectra of samples A (a) and B (b)

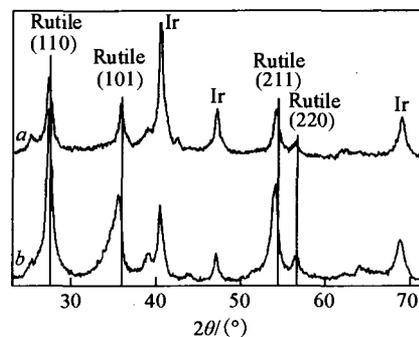


Fig. 3 XRD patterns of samples A (a) and B (b)

## 2.2 XRD 和 TEM 分析

图 3 是纳米粉体样品 A 和 B 的 XRD 谱图. 从图 3 可以看到金红石相的  $\text{TiO}_2$  峰和金属铱的峰, 但未观察到  $\text{IrO}_x$  的峰, 而 XPS 的测试结果表明存在铱的高价态氧化物, 而且由于  $\text{Ir}^{4+}$  和  $\text{Ti}^{4+}$  的离子半径相近, 且  $\text{IrO}_x$  和  $\text{TiO}_2$  同属金红石晶型, 二者之间可以进行有效的置换, 因此可以确定  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  是以固溶体的形式存在. 另外,  $\text{IrO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  之间能互相生成稳定的均相固溶体, 这已为 X 绕射光谱所证明<sup>[22]</sup>.

表 1 给出了纯  $\text{TiO}_2$  (金红石晶型) 和样品 A 和 B 的  $2\theta$  和  $d$  值, 可见  $2\theta$  和  $d$  值均存在一定的偏移, 从而进一步证明了固溶体的存在. 由于  $\text{IrO}_x$  表现出类似金属的导电性, 而  $\text{TiO}_2$  为半导体, 这就使得  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  具有亚稳态的性质. 同时根据 XRD 计算得到未经过退火处理的纳米粉体的金红石相  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  的粒径为 12 nm, 金属 Ir 的粒径为 7 nm. 样品 B 是经过 500 °C 退火处理的纳米粉体, 从图 3 谱线 b 中可以观察到峰的相对强度发生变化, 且存在谱峰分离现象, 说明 500 °C 退火处理, 使固溶体发生了一定程度的分离<sup>[7]</sup>. 另外 Ir 的峰强度减弱, 可能是由于其转化为氧化物所致.

Table 1 Parameter comparison of the standard  $\text{TiO}_2$  and  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$

Peak ( $h, k, l$ )	$\text{TiO}_2$		Sample A		Sample B	
	$2\theta/(\circ)$	$d$ spacing/nm	$2\theta/(\circ)$	$d$ spacing/nm	$2\theta/(\circ)$	$d$ spacing/nm
(1, 1, 0)	27.436	0.32482	27.180	0.32781	27.242	0.32708
(1, 0, 1)	36.111	0.24853	35.661	0.25156	35.599	0.25198
(2, 1, 1)	54.328	0.16872	54.045	0.16954	54.107	0.16936

图 4 是纳米粉体样品 A 和 B 的 TEM 电镜照片, 从图 4(A) 可以看到, 长条状的大颗粒上均匀地分布着粒径为 5 ~ 10 nm 的小颗粒, 结合催化剂表面铱富集的 XPS 分析结果和金属铱峰的 XRD 分析结果, 所制得的小颗粒很可能为金属铱, 而大颗粒对应于金红石相  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  的固溶体. 纳米粉体 A 经过 500 °C 退火处理后, 从图 4(B) 中可以看到, 粉体存在一定的团聚现象, 表面富集的铱金属颗粒明显减少, 对应于金属铱的 XRD 衍射峰强度减弱.

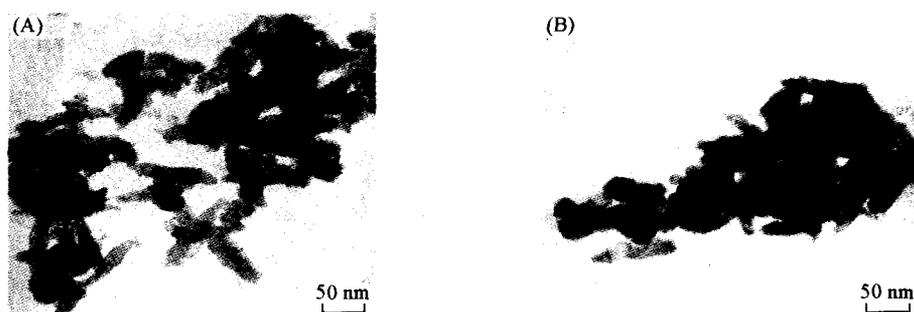


Fig. 4 TEM images of  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  samples A(A) and B(B)

### 2.3 极化曲线和 SPE 水电解测试

图 5 是纳米粉体催化剂 A 和 B 在  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中的极化曲线. 从图 5 可以看到, 两条极化曲线上的阳极析氧反应区相平行, 表明退火处理没有改变析氧反应机制. 但经退火处理后, 极化曲线左移, 析氧催化活性变差, 这可能主要是由于退火处理使得固溶体发生分离, 造成催化剂的导电性能变差以及晶粒长大、团聚, 造成活性表面积减小. Lodi 等<sup>[23]</sup> 也指出提高退火温度会使导电性能降低和晶粒尺度增大, 从而造成催化性能降低. 但增加退火温度也会提高氧化物催化剂的稳定性<sup>[24]</sup>.

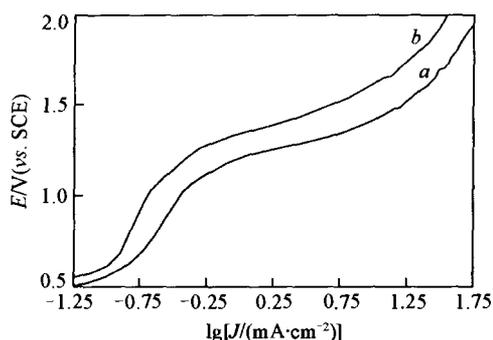


Fig. 5 Anodic polarization curves of samples A(a) and B(b) in  $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  solution

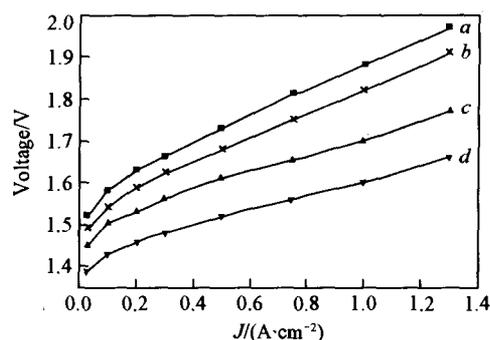


Fig. 6 Voltage of PEM water electrolysis cell at various temperatures

a.  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ; b.  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ; c.  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ; d.  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

图 6 是对  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  粉体催化剂(样品 B)的析氧电催化活性在 SPE 水电解槽中的测试结果, 从图 6 可以看出, 随电解温度的升高, 电池的性能提高, 这是因为温度升高有利于提高电化学反应的速度和质子在电解质膜中的传递速度. 据文献[7]报道, 在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  和电流密度为  $1 \text{ A/cm}^2$  条件下, 槽压达到  $1.61 \text{ V}$ , 表明纯  $\text{IrO}_2$  电催化剂具有非常好的催化性能. 从图 6 中可以看到,  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  粉体催化剂(样品 B)在贵金属 Ir 的载量为  $1.2 \text{ mg/cm}^2$ , 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 电流密度为  $1 \text{ A/cm}^2$  条件下, 槽压为  $1.6 \text{ V}$ , 证明以纳米 TiN 粉体为前驱体的反应物, 采用浸渍-热分解法是制备低载量、高催化性能的水电解催化剂的理想方法.

### 参 考 文 献

- [1] Beer H. B. . Electrochemical Properties of Mixed Metal Oxide Used Titanium Anode in Seawater, US Patent, 3632498[P], 1972
- [2] Beer H. B. . Electrode Having Platinum Metal Oxide Coating Thereon, and Method of Use Thereof Chemenor, US Patent, 371138[P], 1973
- [3] Alves V. A. , Silva L. A. D. , Oliveira E. D. , *et al.* . Mater. Sci. Forum. [J], 1998, **289**(2): 655—666
- [4] Hutchings R. , Muller K. , Kotz F. , *et al.* . J. Mater. Sci. [J], 1984, **19**: 3987—3994
- [5] Kazuki Endo, Yasushi Katayama, Takashi Miura, *et al.* . J. Appl. Electrochem. [J], 2002, **32**: 173—178
- [6] Balko E. N. , Nguyen P. H. . J. Appl. Electrochem. [J], 1991, **21**: 678—682
- [7] Chen X. M. , Chen G. H. , Po Lock Yue. . J. Phys. Chem. B[J], 2001, **105**: 4623—4628
- [8] Marshall A. , Børresen B. , Hagen G. , *et al.* . J. New. Mat. Electrochem. Syst. [J], 2004, **7**: 197—204
- [9] Marshall A. , Børresen B. , Hagen G. , *et al.* . Mater. Chem. Phys. [J], 2005, **94**(2/3): 226—232

- [10] Marshall A., Børresen B., Hagen G., *et al.*. *Electrochimica Acta*[J], 2006, **51**(15): 3161—3167
- [11] Marshall A., Børresen B., Hagen G., *et al.*. The 208th Meeting of the Electrochemical Society-Meeting Abstracts[C], Los Angeles: Electrochemical Society Inc., 2005: 2159
- [12] Yasushi Murakami, Shigeki Tsuchiya, Kiyochika Yahikozawa, *et al.*. *Electrochimica Acta*[J], 1994, **39**(5): 651—654
- [13] Woong-Chui Shin, Soon-Gil Yoon. *J. Electrochem. Soc.*[J], 1997, **144**(3): 1055—1060
- [14] Marco M. Musiani, Ferdinando Furlanetto, Paolo Guerriero. *J. Electrochem. Soc.*[J], 1998, **145**(2): 555—666
- [15] Pauport Th., Andolfatto F., Durand R.. *Electrochimica Acta*[J], 1999, **45**(3): 431—439
- [16] Adams R., Sshriner R.. *J. Am. Chem. Soc.*[J], 1923, **45**(9): 2171—2179
- [17] Hine F., Yasudae M., Noda T.. *J. Electrochem. Soc.*[J], 1979, **126**(9): 1439—1445
- [18] Wilson M., Gottesfeld S.. *J. Appl. Electrochem.*[J], 1992, **22**: 1—7
- [19] JIANG Jun-Feng(姜俊峰), XU Hai-Bo(徐海波), WANG Ting-Yong(王廷勇), *et al.*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程), 2007, **36**(2): 344—348
- [20] Masato Aizawa, Sungsik Lee, Scott L. Anderson. *Surface Science*[J], 2003, **542**(3): 253—275
- [21] Hara M., Asami K., Hashimoto K., *et al.*. *Electrochimica Acta*[J], 1983, **28**(8): 1073—1081
- [22] FENG Da-Ming(丰达明), LI Hai-Tao(李海涛), LAI Xin(赖心), *et al.*. *Journal of Guangdong Non-ferrous metals*(广东有色金属学报)[J], 1998, **8**(1): 62—66
- [23] Lodi G., De Battisti A., Bordin G., *et al.*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*[J], 1990, **277**(1/2): 139—150
- [24] Marshall A., Børresen B., Hagen G., *et al.*. *Proceeding of The 1st European Hydrogen Energy Conference*[C], Grenoble France: American Society of Mechanical Engineers, 2003

## Syntheses of $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$ Nano-powers from TiN *via* Impregnation-thermal Decomposition Method and Its Characterization

SUN Ren-Xing<sup>1</sup>, XU Hai-Bo<sup>1\*</sup>, WAN Nian-Fang<sup>2</sup>, WANG Jia<sup>1</sup>

(1. *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;*

2. *Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

**Abstract** Nano  $\text{IrO}_x\text{-TiO}_2$  catalyst with a  $n(\text{Ir}):n(\text{Ti})$  ratio of 1:6.5 was synthesized from the TiN nano-particle precursors *via* the impregnation-thermal decomposition method. XPS, XRD, TEM and anodic polarization curve techniques were used to characterize the composition, size, distribution and morphology of the catalyst. The results indicate that TiN were converted to  $\text{TiO}_2$  rutile-type phase at 350 °C and Ir presented as multi-value oxides.  $\text{TiO}_2$  and  $\text{IrO}_x$  formed a binary solid solution in a rutile phase. A great number of Ir particles with an average crystal size of about 5—10 nm were rich on the surface of the solid solution. After annealing at 500 °C for 1 h, a partly sintering of the oxides could be observed and part of Ir was separated from the solid solution. The polarization curves measured in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  also proved the high-temperature treatment would reduce the activity but beneficial to stability. The catalyst samples annealed at 500 °C were achieved. The electrolytic voltage was 1.6 V at 1 A/cm<sup>2</sup> and 80 °C, with Ir loading of only 1.2 mg/cm<sup>2</sup>. These results suggest that this new method is an efficient way to synthesize noble metal oxides catalyst with a high activity and low cost for water electrolysis.

**Keywords** TiN; Ir;  $\text{TiO}_2$ ; Water electrolysis; Oxygen evolution reaction

(Ed.: V, I)