Vol. 27 No. 11

文章编号: 0253-9837(2006)11-0952-05

Chinese Journal of Catalysis

2006年11月 November 2006

研究论文: 952~956

TiN基 IrO2-Ta2O5 涂层析氢电极的催化性能

徐海波^{1,2}, 姜俊峰¹, 王廷勇², 王 $(\pm^{1,3})$, 许立 (\pm^{2})

(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,山东青岛 266003;

2 中国船舶重工集团公司七二五研究所青岛分部海洋腐蚀与防护国防科技重点实验室,山东青岛 266071;

3 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁沈阳 110016)

摘要:采用热分解法制备了以离子镀 TiN 膜为基体的 IrO_2 - Ta_2O_5 涂层电极,通过循环极化曲线并结合扫描电镜、X 射线能谱和 X 射线衍射研究了涂层的析氢电催化性能.结果表明,涂层呈多孔多裂纹的结构,焙烧温度对涂层的表面形貌和电催化活性影响很大.420 下焙烧的涂层具有最优的电催化活性.涂层电极的析氢反应电极电位为 - 0.26 V(vs SCE),低析氢过电位下的 Tafel 斜率为 - 0.04 V,而在高析氢过电位下,电极表面吸附的大量氢原子改变了氧化物电极的结构,从而抑制了氧的 阴极还原反应.

Electrocatalytic Properties of TiN-Based IrO₂-Ta₂O₅ Coating Electrodes for Hydrogen Evolution Reaction

XU Haibo^{1,2*}, JIANG Junfeng¹, WANG Tingyong², WANG Jia^{1,3}, XU Likun²

(1 Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong, China; 2 Qingdao Branch of Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266071, Shandong, China; 3 State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metals, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, Liaoning, China)

Abstract: The IrO_2 - Ta_2O_5 coating electrodes were prepared by thermal decomposition and supported on TiN films synthesized by multi-arc ion plating. The electrocatalytic properties of coating cathodes for hydrogen evolution reaction (HER) were investigated by cyclic polarization combined with scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction. The results showed that there existed TiN substrates on the electrodes and the electrode calcined at 420 exhibited the best electrocatalytic activity for HER. Electrode potential for hydrogen evolution on coating electrodes was - 0.26 V (*vs* SCE). The Tafel slope was - 0.04 V in the low overpotential region of HER. The structure of oxide electrodes was changed by a multitude of hydrogen atoms adsorbed on the electrode surface in the high overpotential region of HER, which restrained the cathodic reduction reaction of oxygen. These results suggest primarily that it is feasible using TiN as support for the IrO₂-Ta₂O₅ coating cathode.

Key words: titanium nitride; iridium oxide; tantalum oxide; electrocatalysis; hydrogen evolution reaction

近 20 年来,随着氢能经济的发展,已开发出很 多种制备氢气的方法^[1~5],其中,电解水制氢作为 一种清洁的制氢方式而备受关注.碱性电解水技术 由于使用价格相对低廉的电极材料和结构材料,在

收稿日期: 2006-03-06. 第一作者: 徐海波, 男, 1972 年生, 博士研究生, 高级工程师. 联系人: 徐海波. Tel: (0532) 66782510; Fax: (0532) 66782510; E-mail: xu-lu77 @etang.com. 基金项目: 青岛市科技发展计划资助项目(05-1-GX-07). 工业上得到了大规模的应用,但这种技术的缺点是 生产效率低、能耗高和体积庞大.为了克服上述缺 点,固体聚合物电解质(SPE)电解水技术已成为近 期的研究热点.目前,限制 SPE 电解水技术工业化 应用的主要问题是昂贵的双极板和贵金属催化剂.

在 SPE 电极中,由于 Nafion 膜在水中具有强酸 性、催化剂的选择几乎完全限制在贵金属及其合金 上. 铂长期以来被认为是析氢效果最好的催化剂, 但若电解液中有微量的金属离子时,铂容易因欠电 位沉积而中毒失活. 用氧化物处理阴极能消除欠电 位沉积,长期保持铂的高活性^[6]. 以贵金属氧化物 涂层(尤其是 RuO2 和 IrO2)作为析氢电极,已得到 了广泛的研究^[7~10]. 从热力学上讲,在阴极极化析 氢的条件下 IrO2 是不稳定的.然而在实际的酸性析 氢反应条件下 IrO2 却表现出了很高的稳定性,这是 由于氧化物涂层具有非常好的导电性能,抑止了氧 化物的阴极还原反应^[11,12].通过添加惰性组元 Ta_2O_5 可以提高 IrO₂ 涂层的稳定性和催化活性,— 般认为 IrO2 摩尔分数为 70 %的 IrO2- Ta2O5 混合氧 化物在酸性介质中具有最优的电催化活性和稳定 [13,14]

近年来,为了降低催化剂的使用量,担载型催化 剂的发展十分迅速,尤其是 Pt/C 型催化剂已经在 燃料电池领域中得到了广泛的应用,但在电解水和 再生氢氧燃料电池中,由于氧气的溶蚀作用,限制了 碳作为载体的应用,因此有必要发展新型的催化剂 载体. TiN 具有类似金属的导电性^[15],室温电阻率 仅为 3.34 ×10⁻⁷ cm,同时 TiN 耐酸耐碱,还具 有与金属间结合力大的特点. Kaskel 等^[16]在合成 纳米尺寸氮化钛的研究中指出,氮化钛粉体是一种 很有前途的催化剂载体,但到目前为止,TiN 用于 电催化剂基体的研究极少,文献[17]将纳米金担载 于氮化钛上并用于低温 CO 的催化氧化过程.

本文研究了以离子镀 TiN 膜为基体的 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层电极在 H₂SO₄ 溶液中的析氢电催化性 能,探讨 TiN 作为此类催化剂载体的可能性,为开 发以 TiN 为载体的新型电催化剂开辟了一条新的 发展思路.

1 实验部分

1.1 TiN基体的制备

TiN 的熔点为 2 950 ,直接由粉体制备成电极非常困难,因此利用离子镀技术将 TiN 镀于工业

纯钛上间接制成 TiN 基体. Ti 板 (TA2, 西北有色 金属研究院) 经过除油清洗后,在 10%草酸溶液中 酸洗蚀刻 3 h, 而后放置在蒸馏水中备用. TiN 薄膜 的制备在国产 MIP 282800 型电弧离子镀机上进 行,采用高纯钛靶,通过改变 Ar 和 N₂ 的相对流量 来调节 Ar 和 N₂ 比例,镀膜过程中维持真空室内压 力为 0.3 Pa, 弧压 20 V, 弧流 60 A, 基体偏压为 - 250 V, 沉积时间 20 min, 薄膜厚度约为 1 μm. 沉积前 Ti 板在 - 800 V 偏压下离子轰击溅射清洗 5 min.

1.2 涂层的制备

将制备的 TiN 基体试片碱洗脱脂除油,水洗吹 干备用. 取n(Ir) n(Ta) = 76的 H₂IrCl₆6H₂O和 TaCl₅溶于一定比例的正丁醇和浓盐酸的混合溶液 中,金属离子的总浓度为 0.2 mol/L. 将配制好的溶 液均匀地涂在试片上,于 120 的烘箱中烘干后,置 于箱式电炉中,在预定的温度下焙烧 10 min,取出 空冷. 重复涂覆、干燥、焙烧 6次,最后一次的退火 时间为 1 h,得到不同温度焙烧的 IrO₂摩尔含量为 70%的 TiN 基 IrO₂-Ta₂O₅涂层电极. 焙烧温度分 别为 420,460,500,540和 560.

1.3 电化学测试

电极的电化学测试采用三电极体系,工作电极 面积 1 cm²,辅助电极为铂电极,饱和甘汞电极 (SCE)为参比电极,文中电位均相对于 SCE.测试 溶液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液,工作温度为室温. 循环极化曲线测试时的扫描方向和范围为 0.6 V - 0.9 V 0.6 V,扫描速率为 1 mV/s.为了消除溶 液电阻引起的压降的影响,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 Hz ~ 100 kHz,施加 5 mV 正弦电位扰动信号,配合 SI 1260 锁相放大器,使用 ZSimpWin 软件对阻抗谱数据进 行拟合)求得溶液电阻,并对所有的极化曲线进行校 正.以上电化学实验均在 PAR 273A 恒电位仪上进 行,采用 PowerSuite 电化学测试系统.

1.4 涂层的表征

涂层的表面形貌利用 PHIL IPS 公司 XL-30 型 环境扫描电子显微镜(SEM)观察.涂层的表面元素 及含量由 EDAX 公司 PHOEN IX 型能谱(EDS) 仪分 析.涂层的相结构采用德国 BRU KER 公司 D8 AD-VANCE 型 X 射线衍射(XRD) 仪分析, Cu K 辐 射, Ni 滤波,扫速为 2 9 min.

2 结果与讨论

954

2.1 循环极化曲线

实验表明,不同温度焙烧的 TiN 基体涂层的循 环极化曲线形状类似,图1给出了420和460 焙 烧的 TiN 基体涂层的循环极化曲线. 从图中可以看 到,当从阳极向阴极方向扫描(正扫)时,阴极极化曲 线分为三段:第一段是从自腐蚀电位(420 时为 时为 0.32 V) 到析氢电极电位 0.47 V, 460 (-0.26 V), 为氧的阴极还原反应区; 第二段是达 到了析氢电极电位后,开始发生明显的析氢电极反 应,其 Tafel 斜率为 - 0.04 V 左右,为低析氢过电位 区(-0.26~-0.34 V); 第三段发生了强烈的析氢 反应,由于生成的氢气泡所造成的气阻影响,极化曲 线上的 Tafel 区发生变形,为高析氢过电位区(小于 - 0.34 V). 当从阴极向阳极方向扫描(反扫)时,阴 极极化曲线只出现了两段,即低析氢过电位区和高 析氢过电位区,而氧的阴极还原反应区消失.



图 1 420 和 460 焙烧的 TiN基 IrO₂ Ta₂O₅ 涂层电极的 循环极化曲线

Fig 1 Cyclic polarization curves of TiN-based IrO_2 - Ta_2O_5 coating electrodes calcined at 420 (1) and 460 (2) in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution

值得注意的是,当正扫时电极电位刚进入第三 段(-0.36 V)马上反扫,发现氧的阴极还原反应区 是存在的.当把经过高析氢过电位区的涂层电极从 溶液中取出,在空气中放置几小时以后,再重新进行 阴极极化时也会出现氧的阴极还原反应区.这些现 象表明,涂层电极经过高析氢过电位区后,很有可能 氧化物表面吸附了大量的氢原子,或者氢原子渗入 到氧化物结构中,从而抑制了氧的阴极还原反应的 发生,而氧化物中吸附的氢原子暴露在空气中是不 稳定的,会发生氢原子的脱附,因此在重新进行阴极 极化时可以观察到氧的阴极还原反应区.

此外,从图中还可以看到,阴极析氢反应区的循 环极化曲线上存在一个滞后环,即反扫时的析氢电 流密度要大于正扫时的,这被认为是该种氧化物涂 层可通过循环极化过程得到活化^[10],从而具有更 好的析氢电催化性能. Chabanier 等^[7]通过现场电 化学 XRD 研究了 RuO₂ 和 IrO₂ 电极上的析氢反应, 证实了在强析氢反应区由于氢原子的大量吸附改变 了氧化物的结构,并认为这种改变使得电极经过活 化后具有更优的析氢电催化性能.

不同温度焙烧的涂层电极的析氢电极电位均为 - 0.26 V,而该溶液中析氢反应的平衡电极电位为 - 0.24 V,过电位只有 0.02 V,表明该涂层电极具 有低析氢过电位的特点.此外,其在低析氢过电位 区的 Tafel 斜率都接近于 - 0.04 V,表明制备温度 对 TiN 基体涂层电极的析氢反应机制没有影响.为 了比较焙烧温度对电极析氢电催化性能的影响, 图 2 给出了在 - 0.32 V 下涂层电极的析氢电流密 度与其焙烧温度的关系.从图中可以看出,在实验 温度范围内线性关系良好,即随着焙烧温度的降低, 析氢电流密度增大,析氢电催化活性提高.



图 2 电极在 - 0.32 V 析氢电位下的电流密度与 焙烧温度的关系



2.2 焙烧温度对涂层表面形貌的影响

图 3 为不同温度下焙烧的 TiN 涂层电极的扫 描电镜照片. 从图中可以看出,随着焙烧温度的降 低,涂层表面裂纹增多,颗粒变细小. 当在阴极极化 时,析出的大量氢气不断冲击电极表面,使得细小晶 界处的溶液浸入变得容易,细晶粒所对应的总晶界



图 3 不同温度焙烧的 TiN基 IrO₂·Ta₂O₅ 涂层电极的扫描电镜照片 Fig 3 SEM micrographs of TiN-based IrO₂·Ta₂O₅ electrodes calcined at different temperatures (a) 420 , (b) 460 , (c) 500 , (d) 540 , (e) 560

面积得以充分发挥,反应活性点增多,活性表面积增大,析氢电流也随之增大,这进一步证实了上述极化 曲线的测试结果.

460 焙烧的 TiN 基 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层表面 Ir 元素的线性扫描能谱如图 4 所示. 从图中可以观察 到涂层表面的裂纹处有析出的颗粒, EDS 分析发现 其对应着活性组元 Ir 元素的富集,经 XRD 分析表 明为 IrO₂ 的金红石相晶体. 这说明 TiN 基 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层存在着活性组元 IrO₂ 的偏析现象,从而 解释了涂层裂纹多,催化活性好的现象.



- 图 4 460 焙烧的 TiN基 IrO₂ Ta₂O₅ 涂层表面 Ir 元素的 线性分布图
- Fig 4 Line scanning profile of Ir element on the surface of TiNbased IrO₂- Ta₂O₅ electrode calcined at 460

2.3 焙烧温度对涂层相结构的影响

图 5 为不同温度焙烧的 TiN 基 IrO₂-Ta₂O₅ 涂 层电极的 XRD 谱. 420~540 焙烧的涂层均能观

察到较强的 TiN 峰,表明在该焙烧温度范围内涂层 中 TiN 基体是存在的,同时 IrO₂的峰也很明显.而 560 焙烧的涂层中 TiN 基体的峰强度很弱,说明 在高温下 TiN 发生了热分解.这表明在 540 以下 采用热分解的方法制备以 TiN 为载体的 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层电极是可行的.

955



图 5 不同温度焙烧的 TiN基 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层电极的 XRD 谱 Fig 5 XRD patterns of TiN-based IrO₂-Ta₂O₅ electrode calcined at 420 (1), 460 (2), 500 (3), 540 (4), and 560 (5)

3 结论

在 420~540 下采用热分解的方法制备了以 TiN 为载体的 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层电极. 随着焙烧温度 的降低,涂层表面的裂纹增多,多孔性结构更加明 显,析氢电催化活性提高,析氢反应电极电位为 -0.26 V,低析氢过电位下的 Tafel 斜率为-0.04 V. 该涂层电极经过高析氢过电位区后,由于氧化 物表面吸附了大量的氢原子,或者氢原子渗入到氧 化物结构中,抑制了氧的阴极还原反应的发生. 采 用 TiN 为载体制备新型的电催化剂将成为催化剂 领域中一个重要发展方向.

致谢中国船舶重工集团公司七二五研究所海洋腐蚀 与防护国防科技重点实验室的隋永强和姜丽娜工程师 为本论文提供了 XRD, SEM 和 EDS 的检测,中国科学 院金属研究所的宫骏研究员在 TiN 基体的制备上给予 了大力的帮助,在此一并表示衷心的感谢.

参考文献

- 1 Han J, Kim I S, Choi K S. Int J Hydrogen Energy, 2002, 27(10): 1043
- 2 Watanabe M, Inomata H, Arai K. *Biomass Bioenergy*, 2002, **22**(5): 405
- 3 Shangguan W F, Zhang M, Yuan J, Gu M Y. Solar Energy Mater Solar Cells, 2003, **76**(2): 201
- 4 Kojima Y, Suzuki K, Fukumoto K, Sasaki M, Yamamoto

T, Kawai Y, Hayashi H. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, **27**(10): 1029

- 5 Millet P, Alleau T, Durand R. J Appl Electrochem, 1993, **23**(4): 322
- 6 Vork F T A, Janssen L J J, Barendrecht E. *Electrochim* Acta, 1986, **31**(12): 1569
- 7 Chabanier C, Guay D. J Electroanal Chem, 2004, **570**(1):13
- 8 Chen L L , Guay D , Lasia A. J Electrochem Soc , 1996 , 143(11): 3576
- 9 Baruffaldi C, Cattarin S, Musiani M. Electrochim Acta, 2003, 48(25-26): 3921
- 10 Blouin M, Guay D. J Electrochem Soc, 1997, 144(2): 573
- Pauporte T, Andolfatto F, Durand R. *Electrochim Acta*, 1999, 45(3): 431
- 12 Borresen B, Hagen G, Tunold R. *Electrochim Acta*, 2002, **47**(11): 1819
- 13 Vercesi G P, Salamin J Y, Comninellis C. Electrochim Acta, 1991, 36(5-6): 991
- 14 Comninellis C, Vercesi G P. J Appl Electrochem, 1991,
 21(4): 335
- 15 Rudenja S, Pan I, Wallinder IO, Leygraf C, Kulu P. J Electrochem Soc, 1999, 146(11): 4082
- 16 Kaskel S, Schlichte K, Chaplais G, Khanna M. J Mater Chem, 2003, 13(6): 1496
- 17 Centeno M A, Carrizosa I, Odriozola J A. Appl Catal A, 2003, 246(2): 365

(Ed ChRH; Pr XHX)