文章编号：1004-0609(2013)07-1985-05

IrO_2 纳米棒的制备及电化学性能

汪广进，徐 甜，程 凤，余 意，梁 聪，潘 牧

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070)

摘 要：在惰性气氛条件下，以 $IrCl_3 \cdot nH_2O$ 为原料，通过溶胶−凝胶法制备纳米棒 IrO_2 催化剂。采用 X 射线衍射、透射电子显微镜和电化学性能测试分别对所得催化剂样品的物相组成、形貌结构和电化学性能进行表征。XRD 结果显示，催化剂样品 IrO_2 是直径为 10~20 nm、长度约为 90 nm 的金红石型纳米棒状单晶氧化物。循环伏安测试表明，电极电势低于 0.3 V 或高于 1.2 V 时催化剂表面发生水的电解反应，而电极电势约为 0.83 V 时催化活性中心离子对(Ir(III)/Ir(IV))发生自身氧化还原反应。线性扫描电势测试表明，所制备 IrO_2 纳米棒催化剂的析氧电催化活性高于商业 IrO_2 催化剂的析氧电催化活性，且当电极电势为 1.7 V 时其析氧电催化活性约是商业催化剂析氧电催化活性的 1.38 倍。

关键词：IrO_2；纳米棒；溶胶−凝胶法；析氧反应

中图分类号：O613.51；O614.41；O643.36 **文献标志码**：A

Preparation and electrochemical performance of IrO_2 nanorods

WANG Guang-jin, XU Tian, CHENG Feng, YU Yi, LIANG Cong, PAN Mu

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: IrO_2 nano-rod catalysts were prepared using $IrCl_3 \cdot nH_2O$ as raw material by sol−gel method under inert atmosphere. Their phase composition, morphology and electrochemical performance were characterized by X-ray diffractometry, transmission electron microscopy and electrochemical properties test techniques, respectively. The result of XRD indicates that the catalyst sample IrO_2 is a single crystal nanorod rutile oxide with a diameter in the range of 10−20 nm and a length of around 90 nm. The results of cyclic voltammetries show that, when the electrode potential is lower than 0.3 V or higher than 1.2 V, a water electrolysis reaction can be detected on the catalyst samples. The transforming process of catalytic activity center ion pair Ir(III)/Ir(IV) takes place at electrode potential of about 0.83 V. Finally, linear sweep voltammetry reveals that the oxygen evolution reaction catalytic activity of IrO_2 nanorods is superior to that of the commercial IrO_2 catalysts, which is about 1.38 times as much as that of the commercial catalysts at electrode potential of about 1.7 V.

Key words: IrO_2; nano-rods; sol−gel method; oxygen evolution reaction

减少温室气体排放的要求和化石能源资源的不断消耗，推动了可再生能源转化和储存技术的发展，如燃料电池[1]和锂离子电池[2]等。再生燃料电池是将氢氧燃料电池与水电解相结合的新型能源转化和储存技术，通过($2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O$+电能)与(电能+$2H_2O \rightarrow 2H_2+O_2$)过程得以循环进行，使氢氧燃料电池的燃料 H_2 和氧化剂 O_2 可通过水电解过程得以“再生”，起到蓄能作用[3]。最常用的再生燃料电池电催化剂主要有 RuO_2 和 IrO_2 基化合物两大类[4]。由于电化学稳定性不佳，RuO_2 基化合物在再生燃料电池的应用受到了限制。虽

基金项目：国家高技术研究发展计划重大项目(2009AA034400)
收稿日期：2012-09-28；**修订日期**：2013-04-19
通信作者：潘 牧，教授，博士；电话：027-87651837-8305；E-mail：panmu@whut.edu.cn

然 IrO_2 的催化活性不及 RuO_2 基化合物的催化活性，但是 IrO_2 基化合物的电化学稳定性却优于 RuO_2 基化合物的电化学稳定性，因此，从稳定性的角度考虑，IrO_2 基化合在再生燃料电池中具有更广阔的应用前景[4]。

目前，用于再生燃料电池电催化剂研究的 IrO_2 基催化剂主要是 IrO_2 基复合催化剂涂层[5−6]，而其他纳米结构的 IrO_2 基化合物，如纳米纤维[7]、纳米管[8]和纳米棒[9−11]等在再生燃料电池中的应用尚未见相关报道。因此，本文作者报道了具有纳米棒状结构的 IrO_2 在酸性电解质溶液中的析氧催化性能。另外，目前 IrO_2 纳米棒制备方法主要是金属−有机气相沉积法(Metal-organic chemical vapor deposition，MOCVD)，然而该法能量消耗高、工作温度高、且以(5−甲基环戊)(1,5−环二烯)基铱等有机金属化合物为铱源的成本高，不具备商业化应用的可能[9−11]。因此，本文作者采用传统的溶胶−凝胶法，以简单化合物($IrCl_3·nH_2O$)为铱源制备纳米棒状 IrO_2；通过物理化学方法和电化学方法对制备 IrO_2 催化剂样品的物理化学性质及电化学性能进行研究。

1 实验

1.1 试剂与仪器

三氯化铱($IrCl_3·nH_2O$)(w(Ir)≥60%)、商业氧化铱(IrO_2)，陕西开达化工有限责任公司生产；乙醇钠(CH_3CH_2ONa)、双氧水(H_2O_2)、氨水($NH_3·H_2O$)，国药集团化学试剂有限公司生产；乙醇(CH_3CH_2OH)，上海振兴化学试剂一厂生产；5% Nafion 乳液，DuPont 公司生产；去离子水采用 Barnstead Nanopure 水纯化系统制备，其电导率为 18.0 MΩ/cm；N_2、O_2(99.9%)，武汉市明辉气体科技有限公司生产；石英管式炉、湖北英山县建力电炉制造有限公司生产；三口烧瓶、冷凝管、油浴锅、铁架台、超声器(R−S150 超声细胞粉碎机)。实验所涉及药品均为分析纯，所有的玻璃仪器均用去离子水洗涤后烘干。

1.2 样品的制备

在恒定的磁力搅拌条件下，将三氯化铱($IrCl_3·nH_2O$)溶于 50 mL 无水乙醇溶液配制成三氯化铱乙醇溶液，再将 25 mL 乙醇钠乙醇溶液缓慢滴加到三氯化铱乙醇溶液中，在惰性气体保护下，于 70 ℃强力搅拌并冷凝回流 4 h 后，自然冷却至室温。为将三价铱离子氧化成为四价铱离子，向冷却的乙醇盐溶液中缓慢滴加 5 mL 30%的双氧水，待乙醇盐溶液水解 12 h 后，加入 25 mL 含 25%氨水的乙醇溶液以获得溶胶产物，将溶胶产物充分干燥得到凝胶产物。最后将干燥得到的凝胶产物置于石英管式炉中，在氧气保护条件下，于 500 ℃热处理 4 h 后可得到黑色催化剂样品。

1.3 样品的表征

采用日本理光 D/Max−IIIA X 射线衍射仪(XRD)对催化剂样品的物相组成进行测试。其中，扫描范围 2θ=15°~75°，扫描速率为 2 (°)/min；Cu 射线源，λ=0.154 056 nm，Ni 滤波，管压为 35 kV，管流为 30 mA。利用日本 JEOL 公司生产的 JEM−2010FEF 型 TEM 对催化剂样品的颗粒形貌及晶面间距进行表征。

利用电化学暂态技术对 IrO_2 催化剂样品的电化学性能进行表征。实验电化学工作站为 CHI600D，采用传统的三电极体法进行电化学测试。其中，以经 IrO_2 催化剂修饰的玻璃碳电极为工作电极，饱和甘汞电极(SCE)为参比电极，铂电极为对电极。研究体系所采用的电解质溶液为 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液。所有电化学测试实验均在常温下进行。

按照文献[12]所述催化层制备方法，制备 IrO_2 催化剂修饰的玻璃碳电极。将 10 mg IrO_2 催化剂和商业 IrO_2 催化剂，分别溶解于体积比为 3:1 的去离子水和乙醇的混合溶剂中超声分散 10 min 至形成均匀的催化剂墨水。使用微量注射器吸取 10 μL 催化剂墨水涂覆在清洗过的玻璃碳电极表面，待自然风干后，再滴加 5 μL Nafion 乳液于风干的催化剂墨水表面以防止催化剂墨水从玻璃碳电极表面剥落，待再次风干后，将催化剂修饰的玻璃碳电极浸没于电解质溶液中，作为工作电极。实验中的所有电极电势均采用相对氢电极(RHE)进行归一化处理。

2 结果与讨论

2.1 催化剂样品的物相组成

图 1 所示为催化剂样品的 XRD 谱。从图 1 可以看出，催化剂样品的 X 射线衍射峰位置与 IrO_2 的标准图谱基本对应。其中，2θ=27.98°、34.66°、39.99°、53.93°、57.84°和 65.96°的衍射峰分别对应于金红石的(110)、(101)、(200)、(211)、(220)和(112)面。另外，在催化剂样品的 XRD 谱中无杂质衍射峰，说明产物由 IrO_2 晶体组成。由文献[13]报道，IrO_2 晶体属于四方晶系 $P42/MNM$ 空间群，其基本组成单元为[IrO_6]八

面体，八面体通过共棱边和共顶点的方式形成双链结构。

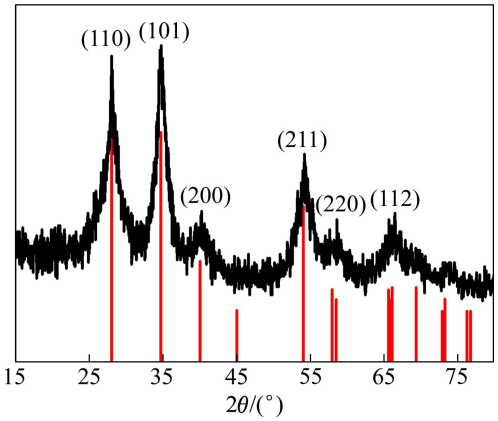

图 1　催化剂的 XRD 谱

Fig. 1　XRD pattern of catalyst

2.2　催化剂样品的形貌结构

图 2 所示为催化剂样品的 TEM 和 HR-TEM 像。从图 2(a)可以得出，IrO_2 纳米棒的直径介于 10~20 nm 之间，长度约为 90 nm。另外，图 2(b)所示为图 2(a)中椭圆范围内 IrO_2 纳米棒的 HR-TEM 像。由图 2(b)可以看出，制备的 IrO_2 纳米棒催化剂属于单晶结构的氧化物，图 2(b)中所标注的晶面间距大小(0.295 nm)与 (110)面的晶面间距相对应。

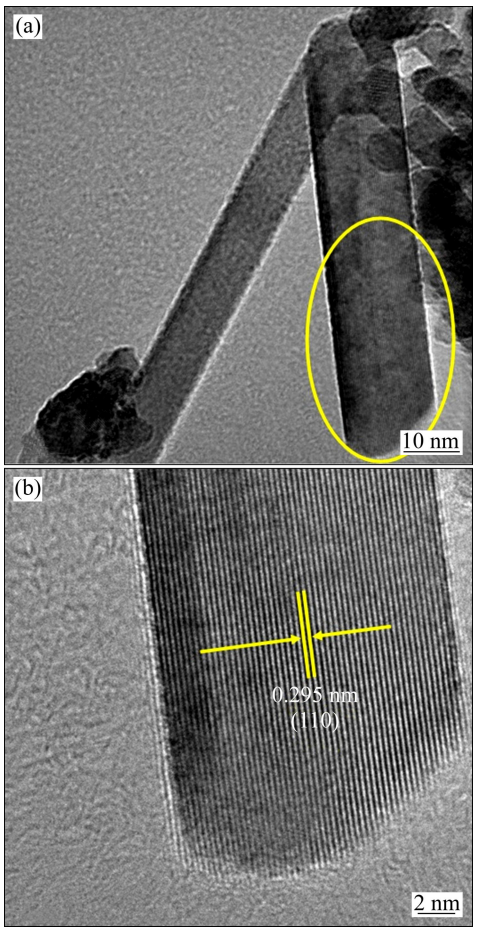

图 2　催化剂样品的 TEM 及图 2(a)中局部区域的 HR-TEM 像

Fig. 2　TEM image of catalyst sample (a) and HR-TEM image (b) of local area in Fig. 2(a)

2.3　催化剂样品的电化学特征

图 3 所示为电极电势为 0~1.4、0~1.2 和 0.3~1.4 V，扫描速度为 20 mV/s 时，IrO_2 纳米棒的循环伏安曲线。从图 3 可以得出，当电极电势为 0.3~1.2 V 时，阴、阳极扫描的 CV 曲线呈镜面对称，说明在此电势范围内表现为催化剂的赝电容特征[12]；当电极电势高于 1.2 V 时，阳极电流明显增加，而当电极电势低于 0.3 V 时，阴极电流明显增加，这部分增加的电流是由纳米棒催化剂表面的阳极析氧和阴极析氢催化反应造成的[14−15]。在电极电势约为 0.83 V 处出现一对可逆的氧还原电流峰，这与 IrO_2 纳米棒的氧还原电对 Ir(III)/Ir(IV)间的转化密切相关[16]。

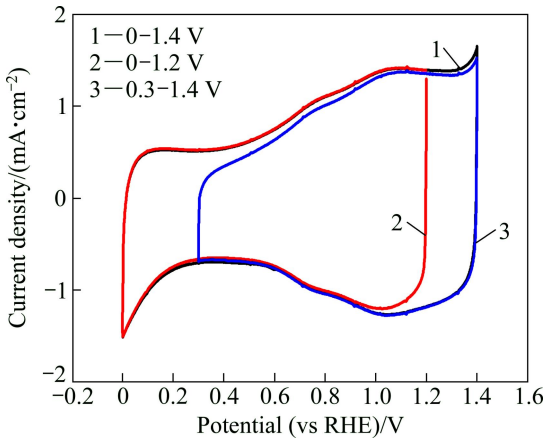

图 3　IrO_2 纳米棒在不同扫描电势下的 CV 曲线

Fig. 3　Cyclic voltammogram curves of IrO_2-nanorods under different scanning potentials

图 4 所示为扫描速率为 5、10、20、50、100 和 300 mV/s，电极电势为 0~1.2 V 时，IrO_2 纳米棒的循环伏安曲线。从图 4 可以得出，CV 曲线的形状不随扫描速率的改变而改变，这说明在扫描速率的变化范围内催化剂的电压降效应不明显，说明可以利用扫描速率的改变来分析 IrO_2 纳米棒的电化学本质特征。对于 IrO_2 纳米棒的电流密度随扫描速率的变化而变化，目前存在如下两种解释：1) 根据电极表面的活性中心数目，ARDIZZONE 等[17]指出质子在多孔电极内部的低扩散率导致质子之间的相互排斥作用，从而引起低速扫描电流密度；2) 根据电极表面的电容存在形式，

SUGIMOTO 等[12]指出在高速扫描时双电层电容(非法拉第快速过程)起决定性作用，而低速扫描时表面电容(法拉第慢表面过程)起决定性作用。

图 5(a)所示为扫描速率为 5、10、20、50、100 和 300 mV/s 下，IrO_2 纳米棒析氧催化的极化曲线。结合图 5 和文献[15]可得，本研究中所制备的 IrO_2 纳米棒的析氧催化活性与金属铱阳极氧化和 H_2IrO_4 热分解制备的 IrO_2 薄膜的析氧催化活性相当。另外，图 5(b)以柱状图形式给出了电极电势为 1.6 V 的电催化析氧反应电流密度与扫描速率的关系。由图 5(b)可知，IrO_2 纳米棒的析氧催化性能与扫描速率无关。此外，图 5(a)中的电流密度出现了微小波动，这是由析氧反应产生的氧气在催化层与电极表面之间积累所造成的。

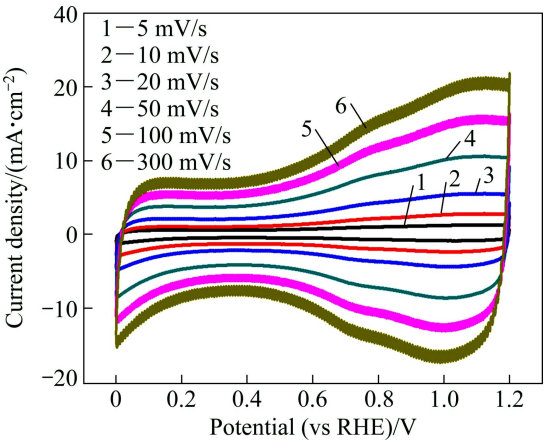

图 4 IrO_2 纳米棒在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram curves of IrO_2-nanorods at different scanning rates

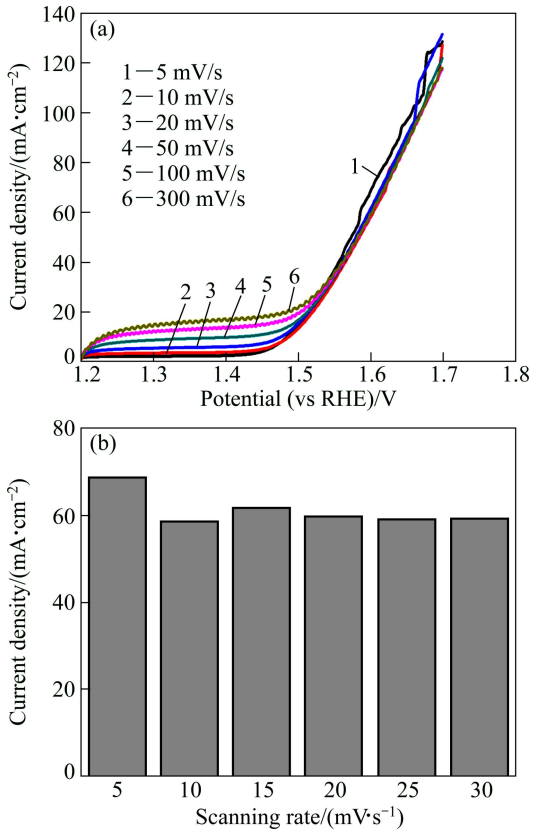

图 5 在不同扫描速率下 IrO_2 纳米棒的析氧极化曲线及电流密度与扫描速率的关系

Fig. 5 Polarization curves for oxygen evolution of IrO_2 nanorods at different scanning rates (a) and relationship between current density and scanning rates (b)

图 6 所示为 IrO_2 纳米棒和商业 IrO_2 催化剂的析氧催化极化曲线。由图 6 可知，纳米棒的析氧电催化活性明显优于商业 IrO_2 的，且在电极电势为 1.7 V 时，纳米棒 IrO_2 的析氧电催化电流密度为 20.71 mA/cm^2，约是商业 IrO_2 催化剂电催化析氧活性(电流密度为 14.99 mA/cm^2)的 1.38 倍。这可能取决于催化剂颗粒尺寸与催化活性的关系，由于制备样品的颗粒尺寸远小于商业催化剂样品的颗粒尺寸(<5.0 μm)，因此，其电催化析氧活性高于商业催化剂的电催化析氧活性。

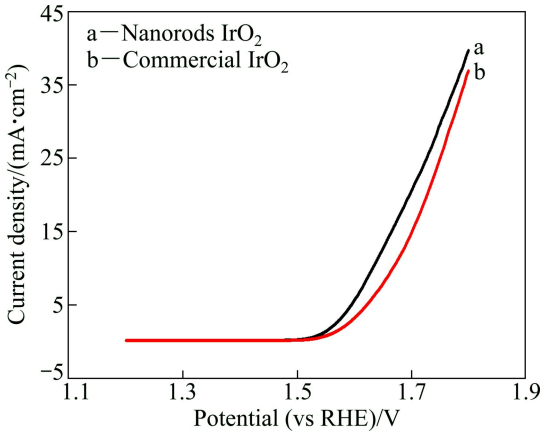

图 6 IrO_2 纳米棒和商业 IrO_2 催化剂的析氧极化曲线

Fig. 6 Polarization curves for oxygen evolution of nanorods IrO_2 (a) and commercial IrO_2 (b) catalysts

3 结论

1) 利用溶胶−凝胶法制备了直径介于 10~20 nm 之间、长度约为 90 nm 的金红石单晶 IrO_2 纳米棒。

2) 当电极电势低于 0.3 V 或高于 1.2 V 时，IrO_2 纳米棒具有明显的阴极析氢和阳极析氧催化性能；当电极电势介于 0.3~1.2 V 之间时，存在明显的赝电容；在电极电势约为 0.83 V 处的氧还原电流峰与表面氧化还原电对 Ir(III)/Ir(IV)之间的转化相关。

3) 纳米棒 IrO_2 的析氧催化性能不受电势扫描速

率的影响。

4) IrO_2 纳米棒具有较高的析氧催化活性，且在电极电势为 1.7 V 时，其析氧催化活性约为商业 IrO_2 催化活性的 1.38 倍。

REFERENCES

[1] 段良涛, 张东明, 郭　路, 王再义. 质子交换膜燃料电池钛基双极板多弧离子镀 TiN 膜的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(1): 159−164.
DUAN Liang-tao, ZHANG Dong-ming, GUO Lu, WANG Zai-yi. Corrosion behavior of TiN-coated titanium as bipolar plates for PEMFC by multiarc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(1): 159−164

[2] 汤小辉, 李国希, 高桂红, 胡金丰, 梁国标. 锂离子电池正极材料 $LiCoO_2$-$LiFePO_4$ 的性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 139−143.
TANG Xiao-hui, LI Guo-xi, GAO Gui-hong, HU Jin-feng, LIANG Guo-biao. Performance of $LiCoO_2$-$LiFePO_4$ cathode materials for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 139−143.

[3] 邵志刚, 衣宝廉, 俞红梅. 再生氢氧燃料电池[J]. 化学通报, 2000, 63(3): 26−30.
SHAO Zhi-gang, YI Bao-lian, YU Hong-mei. Regenerative hydrogen/oxygen fuel cell[J]. Chemistry Bulletin, 2000, 63(3): 26−30.

[4] TUNOLD R, MARSHALL A, RASTEN E, TSYPKIN M, OWE L, SUNDE S. Materials for electrocatalysis of oxygen evolution in PEM water electrolysis[C]//Proceedings of the 216th Electrochemical Society Meeting. Vienna: University of Canterbury, 2010: 103−117.

[5] SLAVCHEVA E, RADEV I, BLIZNAKOV S, TOPALOV G, ANDREEV P, BUDEVSKI E, Sputtered iridium oxide films as electrocatalysts for water splitting via PEM electrolysis[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(12): 3889−3894.

[6] LI B S, LIN A, GAN F X. Preparation and electrocatalytic properties of Ti/IrO_2-Ta_2O_5 anodes for oxygen evolution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(5): 1193−1199.

[7] SANTALA E, HAMALAINEN J, LU J, LESKELA M, RITALA M. Metallic Ir, IrO_2 and Pt nanotubes and fibers by electrospinning and atomic layer deposition[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2009, 1(3): 218−223.

[8] MAFAKHERI E, SALIMI A, HALLAJ R, RAMAZANI A, KASHI M A. Synthesis of iridium oxide nanotubes by electrodeposition into polycarbonate template: Fabrication of chromium(III) and arsenic(III) electrochemical sensor[J]. Electroanalysis, 2011, 23(10): 2429−2437.

[9] CHEN R S, HUANG Y S, LIANG Y M, TSAI D S, CHI Y, KAI J J. Growth control and characterization of vertically aligned IrO_2 nanorods[J]. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13(10): 2525−2529.

[10] LIN Y H, LEE T C, LIN J J, CHANGE H M, HUANG Y S. Electrical measurements on iridium dioxide nanorods[C]//Proceedings of the 24th International Conference on Low Temperature Physics. Orlando, 2006: 1484−1485.

[11] LIN Y H, SUN Y C, JIAN W B, CHANG H M, HUANG Y S, LIN J J. Electrical transport studies of individual IrO_2 nanorods and their nanorod contacts[J]. Nanotechnology, 2008, 19(4): 045711−045718.

[12] SUGIMOTO W, KIZAKI T, YOKOSHIMA K, MURAKAMI Y, TAKASU Y. Evaluation of the pseudocapacitance in RuO_2 with a RuO_2/GC thin film electrode[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(2): 313−320.

[13] 汪广进, 潘　牧. IrO_2 复合涂层电极的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(2): 85−89.
WANG Guang-jin, PAN Mu. Research progress of iridium oxide composites electrodes[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2012, 32(2): 85−89.

[14] FIERRO S, OUATTARA L, CALDRON E H, COMNINELLIS C. Influence of temperature on the charging/discharging process of IrO_2 coating deposited on p-Si substrate[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(6): 955−959.

[15] OUATTARA L, FIERRO S, FREY O, KOUDELKA M, COMNINELLIS C. Electrochemical comparison of IrO_2 prepared by anodic oxidation of pure iridium and IrO_2 prepared by thermal decomposition of H_2IrCl_6 precursor solution[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(8): 1361−1367.

[16] BAUR J E, SPAINE T W. Electrochemical deposition of iridium (IV) oxide from alkaline solutions of iridium(III) oxide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 443(2): 208−216.

[17] ARDIZZONE S, FREGONARA G, TRASATTI S. “Inner” and “outer” active surface of RuO_2 electrodes[J]. Electrochimica Acta, 1990, 35(1): 263−267.

(编辑　陈卫萍)