

文章编号:1674-9669(2017)02-0052-05
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjksx.2017.02.009

以阵列二氧化钛纳米棒为载体制备一体化析氧电极

董超振, 刘文兵, 王新东

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要:以碳纸为支撑体,氯铱酸为前体,利用二氧化钛纳米棒阵列作为载体,采用浸渍-热分解法成功制备 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极. 通过扫描电镜 (SEM)、XRD、XPS 和电化学方法——循环伏安 (CV)、交流阻抗 (EIS) 等手段,研究载体形貌对析氧电极性能的影响. 结果表明:二氧化钛载体能有效抑制支撑体碳纸在高电位下的腐蚀,当电压为 2.4 V 时,极化电流才仅为 $13.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$,一体化析氧电极积分电荷由 $87.2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 增至 $178.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$,电极电化学反应阻抗由 $3.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低到 $1.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$,极大地提高了析氧电极的接触面积和催化剂的电催化活性.

关键词:水电解;二氧化钛纳米棒;二氧化铱;一体化析氧电极

中图分类号:TF803.27;O643.32 **文献标志码:**A

Preparation of integrated oxygen evolution electrode using array of titanium dioxide nanorods as carrier

DONG Chaozhen, LIU Wenbing, WANG Xindong

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The impregnation thermal decomposition method was successfully used to prepare $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ oxygen evolution electrode with chloro iridic acid as a precursor, carbon paper as support, the array of TiO_2 nanorods as the carrier. Scanning electron microscopy (SEM), XRD, XPS and electrochemical methods——cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to study the effect of the morphology of the carrier on the performance of oxygen evolution electrode. The results show that the titanium dioxide carrier can effectively inhibit corrosion of the supporting body of carbon paper under high potential; integral charge of the integrated oxygen evolution electrode increases from $87.2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ to $178.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$, and electrochemical reaction resistance reduces from $3.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ to $1.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$ when voltage is 2.4 V and polarization current is $13.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$, which greatly improves the oxygen evolution electrode contact area and electrocatalytic activity.

Keywords: water electrolysis; TiO_2 nanorods; iridium oxide; integrated oxygen evolution electrode

固体聚合物电解质 (SPE) 纯水电解技术, 具有高寿命、高气体纯度和高安全性等优点, 是制氢领域重点发展方向^[1]. 其核心部件是阳极的析氧电极, 主要起到集流、支撑扩散层以及水、气扩散通道等作用, 其中析氧电极的稳定性和催化性能直接影响水电解池的性能. 同时析氧电极的高稳定性、高活性则是纯水电

解的关键所在, 目前人们已经对此进行了大量的实验研究^[2-4].

TiO_2 纳米材料作为常用的材料, 具有许多独有的光电性质, 已经在光催化^[5]、太阳能薄膜电池^[6]、光裂解水^[7]和传感器^[8]等领域广泛应用, 其中在酸性溶液中, TiO_2 具有良好的耐腐蚀性, 较难腐蚀. 近几年,

收稿日期: 2016-09-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (91010002, 50874008)

通信作者: 王新东 (1961-), 男, 博导, 主要从事电化学科学与工程、化学能源等方面的研究, E-mail: sqzhao@ustb.edu.cn.

如何将二氧化钛制备成特殊的纳微米结构形状备受关注.有研究表明长径比较大的 TiO_2 纳米棒,可将界面电子的定向转移效率得以提高^[9-11].在制备一维纳米 TiO_2 材料的研究发展历程中,利用水热法具有的形貌可控、能耗低、设备简单等优点.Liu 等^[12]采用水热法,以盐酸和钛酸四正丁酯为原料制备出单晶的 TiO_2 纳米棒.Fujihara 等^[13]以 TiCl_3 原料,采用水热法在硼硅酸盐玻璃上生长阵列 TiO_2 纳米棒.

金属钛网因具有高强度、高导电性且耐酸腐蚀性高等优点被用做基底材料,较多的研究工作采用浸渍-热解法制备了一体化析氧电极.任丽彬等^[14]研究表明由不同表面处理方法制得的钛网扩基体对电解池性能及内阻有较大影响,对钛析氧电极进行电沉积方法表面改性处理后,电化学应阻抗由 $5.42 \text{ m}\Omega$ 降低到 $4.4 \text{ m}\Omega$.蒋钊明等^[15]研究热处理时不同煅烧温度对制备氧阳极析氧催化活性的影响,制备析氧催化活性最好的煅烧温度是 400°C .黄敏等^[16]采用双层钛网析氧阳极能提高电极电催化活性,提升单池的性能,且其在提升稳定性及寿命方面有显著效果.

在酸性条件下的纯水电解具有较高析氧电位,使得析氧电极在电解池中工作时处于极强的腐蚀性的环境中.燃料电池中常用的碳基(碳布、碳纸)扩散层若在电解水中使用电化学腐蚀将会较严重,不能用于纯水电解池^[17-18].针对这种情况,采用水热法在碳纸表面生成二氧化钛,再用热解法制备一体化析氧电极.利用耐酸腐蚀性能很好的二氧化钛包覆碳纸,能有效的阻止碳纸的腐蚀,且阵列的二氧化钛纳米棒比表面积大,又能为 IrO_2 更多的生长位点,极大地提高了析氧电极的接触面积.

1 实 验

1.1 一体化析氧电极的制备

碳纸处理:去离子水、乙醇、丙酮按体积比 1:1:1 混合后将碳纸(TGP-H-60)放置其中再超声处理 30 min,洗涤并干燥.

将碳纸处理好并浸没在 0.2 mol/L TiCl_4 溶液中 10 min,取出后干燥并在空气中加热到 350°C 并保温 10 min.将 37 mL 浓盐酸和 37 mL 去离子水混合,并向其中滴加 0.8 mL 钛酸四丁酯,搅拌 15~20 min.再将混合液和有 TiO_2 生长位点的碳纸转移到 100 mL 的高压反应釜内,在 150°C 恒定温度下反应 5 h.室温冷却后,取出碳纸用乙醇洗涤、去离子水洗涤,清洗去除表面离子.最后碳纸在炉子中空气条件下 450°C

保温处理 1 h.

一体化析氧电极的制备:将乙醇与异丙醇体积比为 1:1 混合后,向其中滴加一定量的 $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,配成 $\text{Ir}, 0.05 \text{ mol/L}$ 的前体溶液,并超声处理.将处理后的碳纸放入前体溶液,浸渍 8~10 min.真空 80°C 干燥后, 500°C 下马弗炉中预加热煅烧 10 min.重复上述浸渍-干燥-煅烧过程数次,直至碳纸基体上的催化剂载量达到 1 mg/cm^2 .

1.2 对比工作电极的制备

对比工作电极采用滴涂法制备,分别称取一定量的 Nafion®溶液(质量分数 5%),催化剂 IrO_2 , PTFE 乳液(质量分数 6%)与异丙醇混合,超声处理 2 h,制得催化剂浆料.采用微量移液器量取适量混合溶液滴涂至基体表面, 70°C 干燥后,制得对比工作电极,其催化剂 IrO_2 载量为 1 mg/cm^2 .

1.3 测试分析

采用转靶 X 射线多晶衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2550PC),对材料晶相结构进行分析,电流为 20 mA,加速电压为 40 kV,扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$.采用扫描电镜测试仪对制备的氧阳极表面形貌进行分析时.采用多功能表面分析系统测量制备的氧阳极表面 Ti、Ir 的 XPS 谱.

采用传统的三电极体系进行电化学测试,恒温下在标准的玻璃电解池中测试,工作电极为上述所制电极,对电极为 Pt 片,参比电极(SCE)为饱和甘汞电极,采用 H_2SO_4 (0.5 mol/L)溶液为电解质溶液,工作温度为 $25 \pm 1^\circ\text{C}$.通过 VMP2 (Princeton Applied Research)电化学工作站进行电化学测试.交流阻抗的测试电位是 1.18 V,振幅是 20 mV,频率扫描范围 9~99 kHz.循环伏安测试的电位区间是 0~1 V,扫描速度是 20 mV/s ;极化曲线的电位为 0.9~2.4 V,扫描速度为 5 mV/s .

2 结果与讨论

2.1 一体化析氧电极的理化表征

图 1 所示为 TiO_2/C 的 XRD 图谱,与 TiO_2 的 XRD 标准卡片(JCPDS No.21-1272)对比, TiO_2/C 的 XRD 图谱所有的衍射峰与 TiO_2 标准卡片上的金红石相的衍射峰相吻合,晶型完整且单一,纯度都较高,而且衍射峰较为尖锐,说明 TiO_2 结晶性很好,从而说明水热法在碳纸上合成的产物是纯的金红石相 TiO_2 .

图 2 所示为析氧电极上 Ti、Ir 的 XPS 图谱,通过与标准 XPS 谱线数手册对比,图 2(a)上 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 峰

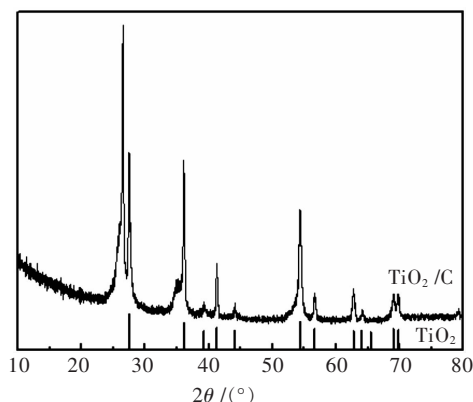
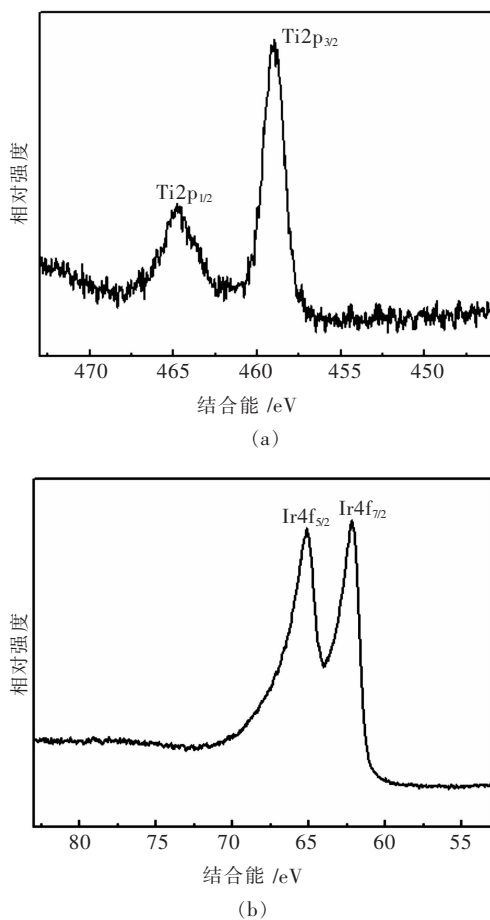
图 1 TiO_2/C 的 XRD 谱Fig. 1 XRD spectrum of TiO_2/C 

图 2 析氧电极上 Ti、Ir 的 XPS 谱

Fig. 2 XPS patterns of Ti and Ir on oxygen electrode

和 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 峰所对应的物质为 TiO_2 , 图 2(b) 上 $\text{Ir}4\text{f}_{5/2}$ 峰和 $\text{Ir}4\text{f}_{7/2}$ 峰所对应的是 Ir 的峰且是 IrO_2 。

从图 3 (a)、图 3 (b) 二氧化钛纳米棒的形貌上可以看出, 在碳纸上生长的阵列 TiO_2 是由纳米棒组成的, 且具有较高定向性, 表面光滑, 基底与纳米棒大致垂直且定向生长, 取向一致阵列良好, 棒呈长方体形,

顶端截面为四方形, 并且棒与棒之间分立有序。纳米棒粗细均匀, 边长 $50 \pm 30 \text{ nm}$ 。此方法在碳纸表面上生成的纳米棒阵列均匀且致密, 能很好的包覆碳纸, 且与基底的附着力强, 使负载的催化剂不易脱落。

图 3(c)、图 3(d) 是 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极和 IrO_2 /石墨析氧电极的扫描电镜像, 可看出 IrO_2 /石墨析氧电极的催化剂颗粒较大且堆积在一起, 接触面积较小, 不能充分利用。而 TiO_2 纳米棒的表面有毛刺状的二氧化铱催化剂附着, 分布均匀, 且粒径为纳米级, 很大程度上提高了其接触面积。

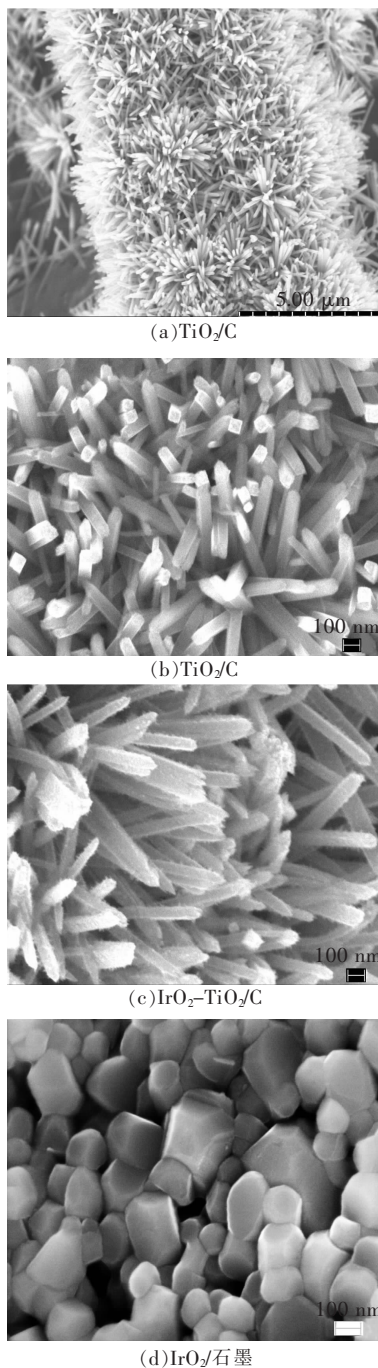


图 3 析氧电极的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of integrated oxygen electrode

2.2 催化剂的电化学表征

碳纸、 TiO_2/C 和 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 阳极极化曲线如图 4 所示. 其中碳纸从 1.75 V 高电位后所对应的电流密度迅速增加,在低于 1.75 V 时电流变化不明显,这说明纯碳纸作为阳极材料时在高点位下会发生电化学腐蚀.由 TiO_2/C 阳极极化曲线可以看出,当碳纸上生成致密的二氧化钛纳米棒时,其阳极极化电流就变得很小,在 1.75 V 时,极化电流为 $3.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$,即使电位达到 2.4 V 时,极化电流才仅仅为 $13.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$.与碳纸阳极极化相比其极化电流明显降低,极化电位在 1.75~2.0 V 内极化电流几乎不变,这说明此电位区间内碳纸腐蚀电流很小,致密的二氧化钛纳米棒能有效地阻碍碳纸的腐蚀.

由 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极的阳极极化曲线,极化电流密度达到 $1800 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时所对应的极化电位为 1.85 V,极化电流密度达到 $1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时所对应的极化电位为 1.68 V,此电位在碳纸腐蚀电位下, $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极的极化电流密度能达到 $1000 \text{ mA}/\text{cm}^2$.这说明经过表面处理生成致密的二氧化钛纳米棒不仅能有效地阻止碳纸的腐蚀,而且还可以作为电解水阳极支撑材料使用.

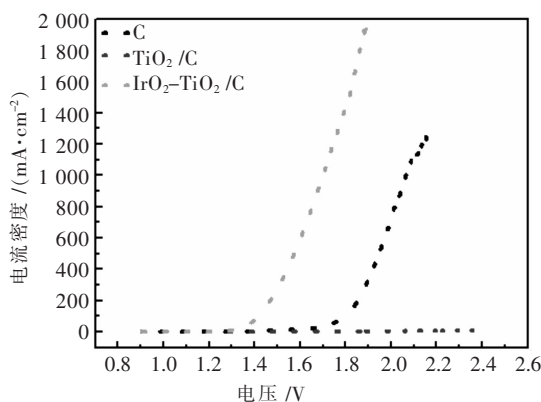


图 4 碳纸、 TiO_2/C 和 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 阳极极化曲线

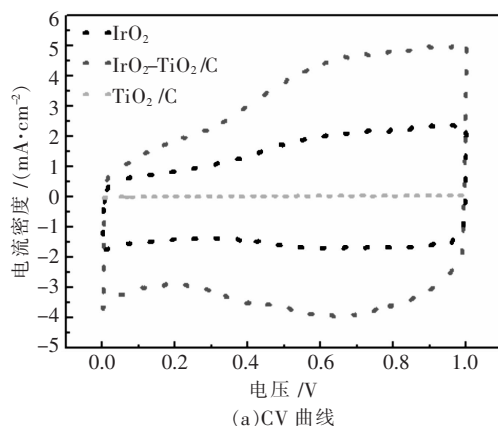
Fig. 4 Anodic polarization curves of carbon paper, TiO_2/C and $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$

制备具有较高催化活性析氧电极是提高纯水电解的重要手段之一.析氧电极表面的电催化反应相关的活性面积与电化学催化活性位点有关,电催化活性位点越多就越能体现良好的析氧催化性^[19].可以用非析氧区间内的伏安电荷(q)来表征析氧电极表面的电催化活性点的多少,电催化活性点数目越多,电极表面的电催化反应活性面积就越大,电极的具有电催化性能就越良好^[20-21].

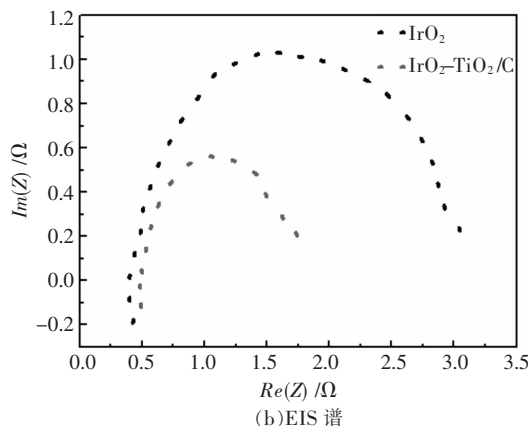
图 5(a)所示为一体化析氧电极的电化学循环伏安曲线. TiO_2/C 电极、普通 IrO_2 /石墨析氧电极和 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$

TiO_2/C 一体化析氧电极的伏安电量分别是 $0.96 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 、 $87.2 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 和 $178.5 \text{ mC}/\text{cm}^2$. 这表明一体化析氧电极的电催化反应的活性位点相对于普通 IrO_2 /石墨析氧电极明显的增多,电催化性能提升较为明显.二氧化钛负载在二氧化钛纳米棒表面,电极的比表面积增加,催化剂粒径小,增加了电解液与催化剂的接触几率,较多的催化剂可以进行电化学反应,使析氧电极的电催化活性得以提升.

图 5 (b)所示为一体化析氧电极的阻抗行为,其测试电位在析氧区间范围以内.交流阻抗的高频电阻区间,表示制备催化剂催化过程中的欧姆阻抗.高频阻抗显示 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极的欧姆阻抗略高于普通 IrO_2 /石墨析氧电极,这是因为 IrO_2 催化剂是电子电导率较高的氧化物,而碳纸上生成的一层致密的二氧化钛纳米棒,其导电性不如二氧化钛.低频电阻表示制备的催化剂在反应中的电化学反应电阻,也就是制备催化剂电催化过程中的电催化活性.分析低频阻抗,可知生长二氧化钛纳米棒的 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极的电化学反应电阻明显要低于普通 IrO_2 /石墨析氧电极. $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极具有较小的电化学反应阻抗,电极由 $3.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 降低至 $1.62 \Omega \cdot \text{cm}^2$,即较高的电化学反应活性.



(a) CV 曲线



(b) EIS 谱

图 5 析氧电极的 CV 及 EIS

Fig. 5 CV and EIS of oxygen evolution electrode

3 结 论

采用水热法在碳纸上生成阵列二氧化钛纳米棒,并以此作为载体,通过浸渍-热分解的工艺,在 TiO_2/C 基体表面制备 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极,并讨论了致密的二氧化钛纳米棒载体对碳纸在高电位下腐蚀的影响。由碳纸、 TiO_2/C 和 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极阳极极化曲线表明,碳纸生长二氧化钛纳米棒载体后,在较高电位下极化电流很小,这说明载体二氧化钛能有效抑制碳纸在高电位下的腐蚀。由扫描电镜图和析氧电极的循环伏安测试及交流阻抗测试对比可知,二氧化钛纳米棒负载二氧化铱极大地提高了 $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2/\text{C}$ 一体化析氧电极的接触面积,降低电化学反应电阻,提高了析氧电极的析氧电催化活性。

参考文献:

- [1] HIJIKATA T. Research and development of international clean energy network using hydrogen energy[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002, 27(2): 115-129.
- [2] WANG M, WANG Z, GONG X. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production-A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014(29): 573-588.
- [3] CARMO M, FRITZ D L, MERJEL J. A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(12): 4901-4934.
- [4] DAROWICKI K, ORLIKOWSKI J. Impedance investigations of the mechanism of oxygen evolution on composite electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 663-668.
- [5] 彭兵,刘琴,柴立元,等. 纳米 TiO_2 光催化水泥降解甲基橙的研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(6): 1-7.
- [6] O'REGAN B, GRFITZELI M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized[J]. *Nature*, 1991, 353: 737-740.
- [7] CAREY J H, OLIVER B G. Intensity effects in the electrochemical photolysis of water at the TiO_2 electrode[J]. *Nature*, 1976, 259:554-556.
- [8] SHI J, LI J, ZHU Y, et al. Nanosized SrCO_3 based chemiluminescence sensor for ethanol[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 466(1): 69-78.
- [9] 翟相阳,卢辉,张梅,等. 水热法制备不同形貌 Bi_2TiO_5 可见光光催化剂[J]. *有色金属科学与工程*, 2015, 6(1):48-52.
- [10] NAKATA K, FUJISHIMA A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012, 13(3): 169-189.
- [11] 余长林,杨凯.异质结构的复合光催化材料的研究新进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2010, 1(2):16-21.
- [12] LIU B, AYDIL E S. Growth of oriented single-crystalline rutile TiO_2 nanorods on transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 131(11): 3985-3990.
- [13] HOSONO E, FUJIHARA S, KAKIUCHI K, et al. Growth of submicrometer-scale rectangular parallelepiped rutile TiO_2 films in aqueous TiCl_3 solutions under hydrothermal conditions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(25):7790-7791.
- [14] 任丽彬,徐志彬,李勇辉,等. SPE 水电解池氧电极研究[J]. *电源技术*, 2009, 33(4): 326-328.
- [15] 蒋钜明,刘高阳,许军元,等. 热分解法制备 SPE 电解池一体化氧阳极[J]. *电池*, 2014, 44(2): 64-67.
- [16] 黄敏,刘高阳,王新东. PEM 水电解用多层钛网析氧阳极制备及性能研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2016, 7(3): 1-5.
- [17] 任学佑. 质子交换膜燃料电池的进展与前景[J]. *电池*, 2003, 33(6): 395-397.
- [18] 刘佩芳,邓海腾,查全性. 碳材料电化学腐蚀的质谱-电化学循环伏安(MSCV)法的研究溶液 pH 值对不同碳材料的影响[J]. *化学学报*, 1991,49: 344-350.
- [19] YE Z G, MENG H M, CHEN D, et al. Structure and characteristics of $\text{Ti}/\text{IrO}_2(x) + \text{MnO}_2(1-x)$ anode for oxygen evolution[J]. *Solid State Sciences*, 2008, 10(4): 346-354.
- [20] CHENG J B, ZHANG H M, CHEN G B, et al. Study of $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(26): 6250-6256.
- [21] XU J Y, LI Q F, HANSEN M K, et al. Antimony doped tin oxides and their composites with tinpyrophosphates as catalyst supports for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 26(7): 18629-18640.