

# 一种用于PEM水电解制氢的高效负载型 锰铱掺杂型催化剂

张舒涵, 马晓锋, 张芮琳, 朱燕群, 何勇, 王智化\*  
(能源清洁利用国家重点实验室(浙江大学), 浙江省 杭州市 310027)

## An Efficient Mn-Ir Doped Supported Catalyst for PEM Water Electrolysis

ZHANG Shuhan, MA Xiaofeng, ZHANG Ruilin, ZHU Yanqun, HE Yong, WANG Zhihua\*

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization (Zhejiang University), Hangzhou 310027, Zhejiang Province, China)

**摘要:** 质子交换膜(proton exchange membrane, PEM)水电解制氢是一种绿色、可持续的氢能制备方法, 开发用于阳极析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)的、高效经济的电催化剂是实现其大规模商业化应用的关键。通过两步合成法, 合成了由不同锰基氧化物作载体的氧化铱催化剂 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 、 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ , 铱的质量分数为55%左右。与现有商业 $\text{IrO}_2$ 和其他含贵金属的电催化剂相比, 合成的氧化铱/锰基氧化物催化剂具有更低的过电位和更高的电流密度。 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 在电流密度为 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时过电位仅为228 mV,  $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 在 $1.53\text{ V}$ 电压下比质量活性达到 $916.7\text{ A}/\text{g}_r$ , 析氧反应活性的提升归功于催化剂表面丰富的羟基氧缺陷和 $\text{Ir}^{\text{III}}$ 物种, 丰富的结晶-非晶界面为反应提供了大量活性位点。所提的氧化铱/锰基氧化物为高效经济的酸性OER催化剂的开发提供了新思路。

**关键词:** 质子交换膜水电解; 析氧反应; 锰基氧化物载体; 氧化铱催化剂

**ABSTRACT:** Proton exchange membrane (PEM) water electrolysis is a green and sustainable method of hydrogen production. The development of efficient and economical electrocatalysts for anodic oxygen evolution reaction (OER) is the key to its large-scale commercialization. Iridium oxide catalysts supported by different manganese based oxide carriers ( $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ ,  $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$  and  $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ ) were prepared by two-step synthesis method, and the content of iridium is about 55%. Compared with the commercial  $\text{IrO}_2$

and other noble metal containing electrocatalysts, the synthesized catalysts have lower overpotential and higher current density. The overpotential of  $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$  is only 228 mV at the current density of  $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ . The specific mass activity of  $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$  reaches  $916.7\text{ A}/\text{g}_r$  at  $1.53\text{ V}$ . The enhancement of OER activity is attributed to the abundant hydroxyl oxygen defects and  $\text{Ir}^{\text{III}}$  species on the catalyst surface. The rich crystalline-amorphous interface provides a large number of active sites for the reaction. The iridium oxide/manganese based oxide catalysts reported in this paper provide new insights for the development of efficient and economical catalysts for acidic OER.

**KEY WORDS:** proton exchange membrane water electrolysis; oxygen evolution reaction; manganese based oxide carriers; iridium oxide catalysts

## 0 引言

由于化石燃料逐渐枯竭和环境污染问题, 来自风能和太阳能的电力将在全球能源系统中占据主导地位<sup>[1-4]</sup>。可再生能源通常具有间歇性, 因此开发高效的能量转换和储能技术是发展可再生能源的关键<sup>[5-8]</sup>。质子交换膜 (proton exchange membrane, PEM)水电解制氢具有电流密度高、气体纯度高、系统紧凑和快速响应等优点, 可以将风能、太阳能等可再生能源电力转换为氢能储备, 被认为是最有前途的绿色制氢技术<sup>[9-13]</sup>。

在PEM水电解槽中, 阳极析氧反应(oxygen evolution reaction, OER)由于受到缓慢的四电子反应动力学限制, 需要施加远高于平衡电位( $1.23\text{ V}$ )的电压来驱动反应的发生, 从而不利于水分解整

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(52125605); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2022ZFH004)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (52125605); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2022ZFH004).

体效率的提高<sup>[14]</sup>。催化剂的使用可以有效降低OER过电位,目前针对酸性OER开发了多种催化材料,包括贵金属基催化剂(Ir、Ru、Pt等)和非贵金属基催化剂(Fe、Co、Mn等)<sup>[15-18]</sup>。然而大多数材料不能承受OER反应的强酸性环境和高阳极电位,只有铱基材料催化剂可在一定程度上平衡活性和稳定性。由于铱的价格昂贵,且在地球上丰度较低,限制了PEM电解水技术的大规模应用,因此需要大幅提高贵金属催化剂的性能,同时降低贵金属用量。

为了寻找可替代的低贵金属含量的电催化剂,一种广泛采用的方法是将稳定且廉价的过渡金属氧化物(如 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、等)与 $\text{IrO}_2$ 混合,混合后的催化剂保持了与 $\text{IrO}_2$ 相似的电子导电性和催化性能<sup>[19-21]</sup>。然而在这种方法中,随着非贵金属氧化物占比的增大,会导致电化学活性表面积和电子电导率降低,从而降低催化活性。另一种提高贵金属利用率的方法是设计新型的催化剂结构。有研究<sup>[22-25]</sup>表明,水合或羟基化无定形形式的氧化铱通常比原始金属铱或金红石结构氧化铱表现出更高的OER活性。非晶态 $\text{IrO}_x$ 催化剂具有丰富的电子缺陷和大量由随机取向键引起的表面不饱和配位,灵活的结构使得催化剂在催化条件下可以进行自我调节,从而增加活性物种和改变原子配位。

近年来,由于锰基材料在酸性介质中存在稳定的OER电位窗口,锰基氧化物得到了广泛研究<sup>[26-29]</sup>。然而锰基材料通常具有相当高的过电位和较差的电子导电性,不适合单独使用,在铱氧化物中引入锰元素是很好的选择<sup>[30-32]</sup>。锰元素的掺杂可以改变Ir-O相互作用,增加 $\text{IrO}_2$ 的表面氧空位缺陷,从而使OER过电位显著降低。此外,有学者<sup>[33]</sup>提出两相共存的结晶-非晶界面可以增加催化活性位点,提高水氧化性能。因此,本文尝试合成由不同锰基氧化物( $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\alpha\text{-MnO}_2$ )作载体的氧化铱催化剂,充分利用无定形氧化铱的丰富表面羟基氧缺陷,以及结晶锰基氧化物与非晶氧化铱界面的活性位点,从而降低贵金属铱的用量。通过比较不同锰基氧化物和氧化铱掺杂对于OER活性和稳定性的差异,为确定适用于PEM水电解制氢的高效电催化剂提供依据。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

$\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 合成:将0.2 g无水氯化锰( $\text{MnCl}_2$ 质量分数99.0%)加入到20 mL异丙醇( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ 质量分数99.7%)溶液中,先超声振荡30 min,加入2 g硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ 质量分数99.0%)白色粉末,在室温下连续搅拌2 h使各物质混合均匀,随后将混合液置于70 °C水浴中加热搅拌以使液体蒸干。将蒸干后的固体置于马弗炉中,在300 °C恒温煅烧30 min,冷却至室温后,用去离子水和乙醇进行多次离心洗涤,将沉积物置于80 °C烘箱中干燥过夜。

$\beta\text{-MnO}_2$ 的合成步骤与 $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 类似,其中前驱体由无水氯化锰改为硝酸锰溶液( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 质量分数50%)。

$\alpha\text{-MnO}_2$ 合成:将0.1 g一水合硫酸锰( $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 质量分数99.0%)和0.25 g高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ 质量分数99.5%)溶解在30 mL去离子水中,在室温下连续搅拌30 min以形成均匀溶液。随后将溶液转移到50 mL水热反应釜中,再160 °C热处理12 h。冷却至室温后,将获得的褐色固体产物用去离子水彻底洗涤数次,置于80 °C烘箱中干燥过夜。

然后,采用恒温煅烧法在锰基氧化物上负载 $\text{IrO}_x$ 活性组分。将20 mg上述制备的锰基氧化物和50 mg四氯化铱水合物( $\text{IrCl}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , Ir质量分数48.0%~55.0%)加入到20 mL异丙醇溶液中,超声搅拌形成均质分散液,随后加入500 mg硝酸钠,常温下搅拌1 h后,置于70 °C水浴中加热搅拌以使液体蒸干。将所得固体置于马弗炉中,在350 °C中煅烧30 min(升温速率5 °C/min),自然退火并降至室温后,加入质量分数10%的高氯酸水溶液,超声振荡进行酸处理,离心洗涤后干燥过夜,研磨装瓶后得到最终催化剂。

按照锰基氧化物的不同,合成的催化剂分别记作 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 、 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ 。

### 1.2 催化剂的结构表征

采用透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)(FEI Tecnai G2 F20 STWIN型)分析催化剂的表面形貌和微观结构,并利用能量

色散X射线光谱仪分析催化剂的元素组成。利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪(X-pert Powder型)对催化剂进行物相分析。利用X射线光电子能谱仪(VG Scientific ESCALab 250i-XL型)获取催化剂表面组成及元素化形态,通过外来碳对测量得到的图谱进行荷电校正。

### 1.3 催化剂的电化学分析

利用电化学工作站(AUTOLAB PGSTAT302N型)在室温下进行电化学测量。采用三电极体系电解池,电解液为0.5 mol/L硫酸溶液,铂丝电极和硫酸亚汞电极分别用作对电极和参比电极,工作电极为负载有催化剂的玻璃碳电极,催化剂负载量为 $360 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,催化剂油墨由2 mg催化剂、285  $\mu\text{L}$ 异丙醇和15  $\mu\text{L}$ 溶质质量分数为5%的Nafion溶液组成。为了结果的统一性,电位转换成以标准可逆氢电极为参照的值,计算公式为

$$E = E_m + 0.65 + 0.059 2p \quad (1)$$

式中: $E_m$ 为测得的工作电极电位; $E$ 为标准电极电位; $p$ 为pH值。

## 2 结果和讨论

### 2.1 催化剂电催化性能评价

#### 2.1.1 氧化铱/锰基氧化物的OER催化活性评价

采用线性扫描伏安法(linear scanning voltammetry, LSV)在0.5 mol/L硫酸溶液中评估不同氧化铱/锰基氧化物催化剂的OER活性,扫描速率为10 mV/s,得到的极化曲线如图1(a)所示,电位已经过IR校正。通常情况下,10 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度对应的过电位是衡量催化剂活性的关键指标。IrO<sub>x</sub>/β-MnO<sub>2</sub>表现出最低的过电位,过电位为228 mV,意味着良好的催化活性。IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>过电位稍高,为230 mV,而随着电位的增加,IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>的电流密度急剧升高,在100 mA/cm<sup>2</sup>时过电位仅为277 mV。在所制备的催化剂中,IrO<sub>x</sub>/α-MnO<sub>2</sub>过电位最高,随着电位的增加,电流密度增长也相对较慢,但明显优于商业金红石型IrO<sub>2</sub>催化剂。图1(b)显示了不同催化剂在反应过程中贵金属Ir的比质量活性,在过电位为300 mV时,IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>的比质量活性最高,可达916.7 A/g<sub>Ir</sub>,约为商业

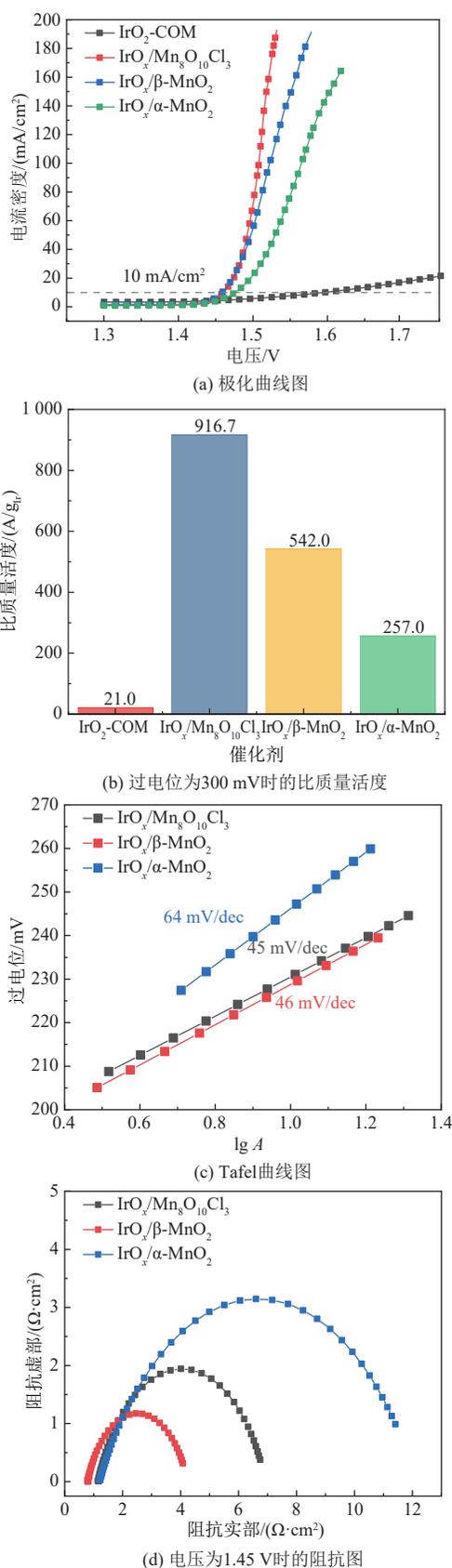


图1 氧化铱/锰基氧化物催化剂的OER活性图  
Fig. 1 Diagram of OER activities of Ir oxide/Mn-based oxide catalysts

$\text{IrO}_2$ 的450倍。

通过塔菲尔(Tafel)曲线研究催化剂的反应动力学, Tafel斜率表示电流相对于过电位增加的速度, 可以反映在催化剂作用下析氧反应发生的快慢。对Tafel曲线进行拟合, 如图1(c)所示,  $A$ 为电流密度。 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 的Tafel斜率为45 mV/dec, 低于其他催化剂, 表明最快的电极动力学对应了极化曲线中电流密度的急剧升高。表1列出了本文以及其他研究者开发的含锰/载体催化剂的OER催化活性指标, 可以看出, 本文合成的不同锰基氧化物为载体的氧化铱催化剂优势明显, 过电位和Tafel斜率相对更低。

表1 不同催化剂的OER催化活性对比

Tab. 1 Comparison of OER activities of different catalysts

催化剂	电解液	10 mA/cm <sup>2</sup> 时过电位/mV	Tafel斜率/(mV/dec)	参考文献
$\text{IrO}_2@-\alpha\text{-MnO}_2$	0.1 mol/L $\text{HClO}_4$	275	59	[32]
$(\text{Mn}_{0.8}\text{Ir}_{0.2})\text{O}_2$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	240	46	[31]
$(\text{Ir}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})\text{O}_2$	0.1 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	383	49	[30]
$\text{IrO}_2\text{-RuO}_2@-\text{Ru}$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	281	53.1	[34]
$\text{Ir}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_x$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	320	40	[35]
$\text{IrO}_2/\text{Ti}$	0.1 mol/L $\text{HClO}_4$	250	50.4	[24]
$\text{Li-IrO}_x$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	300	39	[22]
$\text{Mn}_{7.5}\text{O}_{10}\text{Br}_3$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	295	68	[29]
$\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	245	64	本文
$\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	228	46	本文
$\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$	0.5 mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4$	230	45	本文

### 2.1.2 氧化铱/锰基氧化物的稳定性分析

电化学稳定性是评估催化剂实际应用的关键参数。采用循环伏安法在1.3~1.8 V区间内对催化剂进行连续扫描, 在扫描500圈后对催化剂进行极化曲线和电化学阻抗谱分析。如图2(a)所示, 在经过稳定性测试后,  $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 催化剂的电流密度明显高于其他2种催化剂, 当电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时, 过电位从228.6 mV变为229.3 mV, 仅增加了0.7 mV, 电荷转移阻抗由3.44  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 变为4  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 增幅较小, 表明其具有优良的电化学稳定性。 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 的稳定性次之, 过电位增加了25.7 mV。值得注意的是, 测试后的 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 和 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ 催化剂奈奎斯特图由测试前的一个半圆变为2个半圆, 表明在OER反应过程中, 电极电阻 $R_c$ 逐渐变大, 用等效电路模型 $R_s(R_c\text{CPE}_1)(R_{ct}\text{CPE}_2)$ 进行拟合。 $\text{IrO}_x/$

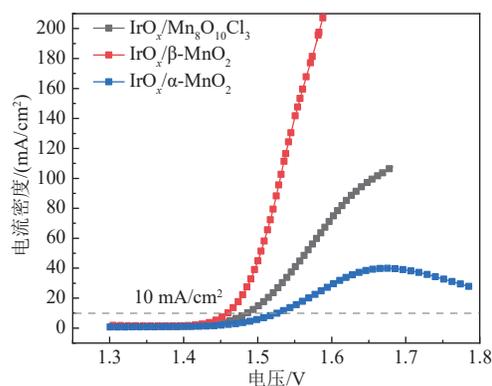
对合成的催化剂进行电化学阻抗谱分析, 进一步研究电极表面的电子传输。图1(d)显示了1.45 V测试电压下得到的奈奎斯特图, 利用等效电路 $R_s(R_{ct}\text{CPE})$ 进行拟合, 获得催化剂的欧姆电阻 $R_s$ 和电荷转移阻抗 $R_{ct}$ , CPE为恒定相位元件。电荷转移阻抗由低频区的半圆直径确定,  $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 具有最小的电荷转移阻抗, 为3.44  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 表明其在1.45 V电压下具有最佳的电子转移能力和电极导电性, 催化剂对OER的活化极化最小, 与其在10 mA/cm<sup>2</sup>时拥有最低过电位相符。 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 和 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ 的电荷转移阻抗稍高, 分别为5.77  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和10.92  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。

$\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 的电极电阻为2.8  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 电荷转移阻抗由原来的5.77  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 变为16.29  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 增加了10.52  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ , 反映了其在电化学过程中的电子导电性降低和电子转移阻碍增加, 并导致催化剂活性明显降低。 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ 的催化性能最差, 从图2(a)中极化曲线图可以看出, 随着施加电压的增大, 电流密度先是缓慢增加, 在达到1.67 V后开始减小, 催化剂对OER反应失活明显。

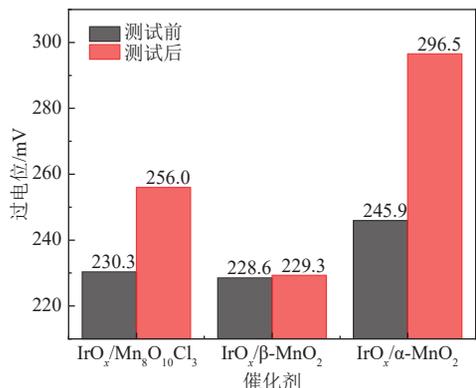
## 2.2 催化剂结构分析

### 2.2.1 催化剂物相分析

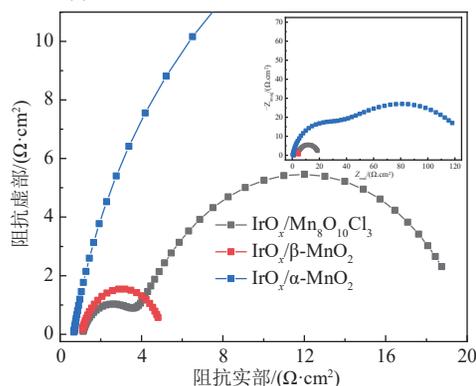
利用XRD图对由不同锰前驱体( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnSO}_4$ )制备的锰基氧化物载体进行物相分析, 如图3(a)所示。结果发现,  $\text{MnCl}_2$ 的分解产物显示了 $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ (JCPDS#81-2247)的典型特征衍射峰, 没有发现明显的杂质峰, 且衍射峰较为尖锐, 表明样品纯度和结晶性较好。 $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 的



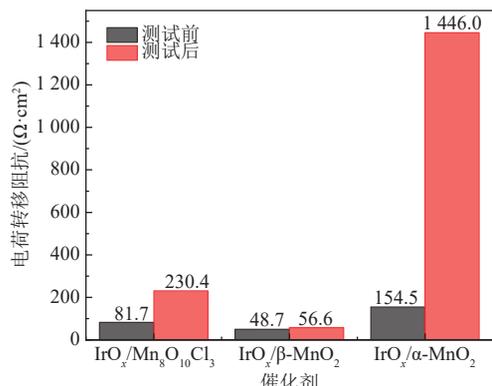
(a) 稳定性测试后的极化曲线图



(b) 定性测试前后催化剂在10 mA/cm²时的过电位



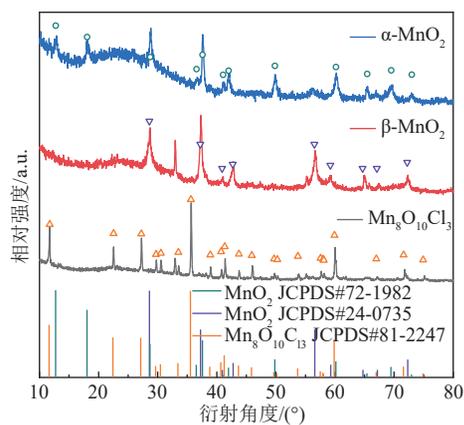
(c) 稳定性测试后的阻抗图



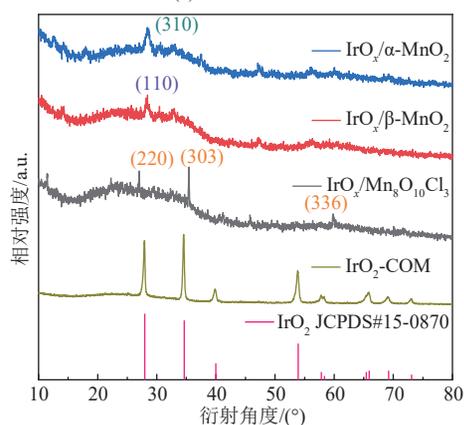
(d) 稳定性测试前后催化剂的电荷转移阻抗

图2 氧化铱/锰基氧化物催化剂的OER稳定性图

Fig. 2 Diagram of OER stabilities of Ir oxide/Mn-based oxide catalysts



(a) 不同锰基载体



(b) 氧化铱/锰基氧化物

图3 催化剂XRD图

Fig. 3 XRD diagram of catalysts

三维骨架晶体结构包含5个结晶独立的锰阳离子，其中 $\text{Mn}^{2+}$ 阳离子位于 $\text{MnO}_8$ 立方体和 $\text{MnCl}_6$ 八面体中， $\text{Mn}^{3+}$ 阳离子位于2个结晶独立的扭曲 $\text{MnCl}_2\text{O}_4$ 八面体和几乎规则的 $\text{MnO}_6$ 八面体<sup>[36]</sup>。 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 的分解产物在衍射角为 $28.72^\circ$ 、 $37.32^\circ$ 、 $41.08^\circ$ 、 $42.74^\circ$ 、 $56.64^\circ$ 、 $59.34^\circ$ 、 $65.02^\circ$ 、 $67.46^\circ$ 和 $72.34^\circ$ 处具有明显衍射峰，对应于软锰矿 $\beta\text{-MnO}_2$ 相(JCPDS#24-0735)的(110)、(101)、(200)、(111)、(211)、(220)、(002)、(310)和(112)面，属于四方晶系结构。 $\text{MnSO}_4$ 和 $\text{KMnO}_4$ 的水热合成产物在衍射角为 $12.82^\circ$ 、 $18.14^\circ$ 、 $28.84^\circ$ 、 $36.68^\circ$ 、 $37.64^\circ$ 、 $41.04^\circ$ 、 $42.16^\circ$ 、 $49.86^\circ$ 、 $60.24^\circ$ 、 $65.52^\circ$ 、 $69.6^\circ$ 和 $72.92^\circ$ 显示衍射峰，分别与 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相(JCPDS#72-1982)的(110)、(200)、(310)、(400)、(121)、(420)、(301)、(411)、(521)、(002)、(451)和(312)面对应良好，属于四方晶系结构。

对合成的氧化铱/锰基氧化物以及商业氧化铱

进行物相分析,如图3(b)所示。商业 $\text{IrO}_2$ 所有尖锐的衍射峰都可以在金红石结构 $\text{IrO}_2$ 的标准卡片(JCPDS#15-0870)中找到。而在 $350^\circ\text{C}$ 合成的氧化铱/锰基氧化物中没有观察到可归因于 $\text{Ir}$ 氧化物相的衍射峰,这可能是由氧化铱活性分子的低结晶度所致。与负载前的锰基氧化物相比,煅烧后的产物衍射峰数量减少,且峰宽增加,表明锰基氧化物的结晶度变低。在 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 样品中,发现了对应于 $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 相(220)和(303)面的衍射峰,衍射角分别为 $27.02^\circ$ 和 $35.42^\circ$ ,相比于负载前均向左偏移,表明晶格间距增加,这是由于负载的 $\text{IrO}_x$ 对 $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 晶格产生了影响。在 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 样品中发现了对应于 $\beta\text{-MnO}_2$ 相(110)面的衍射峰,衍射角为 $28.44^\circ$ ,在 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ 样品中发现了对应于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相的(310)面衍射峰,衍射角为 $28.4^\circ$ ,都显示出向靠近 $\text{IrO}_2$ (110)面的方向偏移。

### 2.2.2 催化剂元素组成和微观形貌分析

为了确定合成的氧化铱/锰基氧化物催化剂元素成分,利用EDX分析催化剂的元素组成及含量,所得结果在表2中列出。合成的催化剂中贵金属铱质量分数为55%左右,相比铱质量分数为86%的 $\text{IrO}_2$ 催化剂明显降低。氧元素和金属元素的原子比按照 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 、 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ 的次序依次升高,与后文催化剂羟基氧含量的依次降低和金属价态的升高相对应。

表2 催化剂元素组成

Tab. 2 Catalyst element composition

催化剂	Ir原子 分数/%	Mn原子 分数/%	Cl原子 分数/%	O原子 分数/%	Ir质量分 数/%
$\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$	14.40	21.40	7.49	56.71	54.10
$\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$	14.19	20.98	—	64.83	55.47
$\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$	12.45	21.00	—	66.55	51.89

用透射电子显微镜拍摄样品表面形貌,呈现的形态如图4所示。在低倍拍摄下, $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 整体呈片状,在高分辨率电子显微镜扫描图中可以看到清晰的晶格条纹,其中大部分晶格条纹间距为 $0.253\text{ nm}$ ,对应于(303)面,与负载 $\text{IrO}_x$ 前的 $\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ ( $0.251\text{ nm}$ )相比晶格间距稍大,这是由于 $\text{Ir}$ 的掺入导致晶格膨胀<sup>[11]</sup>。选区电子衍射(selected area electron diffraction, SAED)图显示

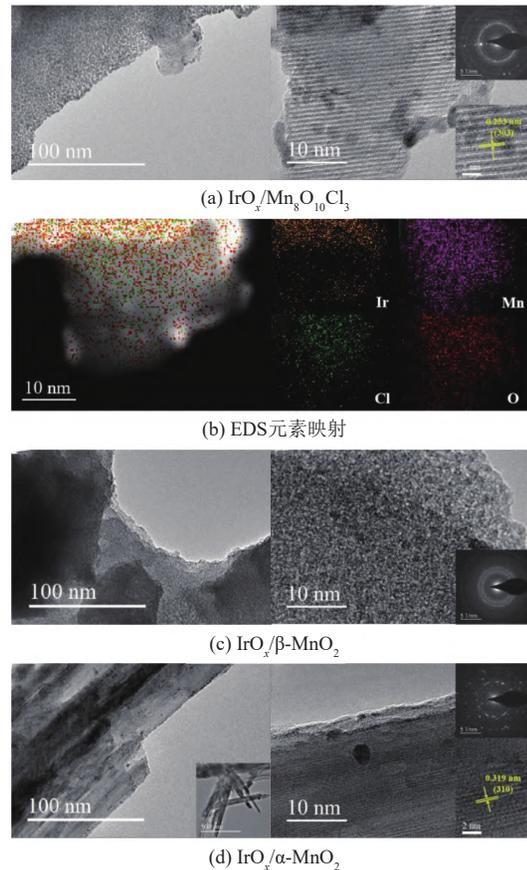


图4 催化剂TEM图

Fig. 4 TEM diagram of catalysts

出以透射斑点为中心的衍射环,表明其具有多晶结构。

图4(b)显示了催化剂的元素映射图,可以看出, $\text{Ir}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cl}$ 和 $\text{O}$ 元素分布均匀,表明氧化铱与氯化锰的均匀掺杂,表面长有的黑色小颗粒可能是非晶态的 $\text{IrO}_x$ 。 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$ 在低倍镜下也显示出层状结构,高倍图中没有显示出强势的晶格条纹,由晶面各异的粒子连成,SAED图中的多个衍射环显示出多晶结构,氧化锰与氧化铱的深度掺杂降低了催化剂的结晶性。 $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$ 在低倍图中整体呈现出纳米棒状形态,在高倍图中发现轴向延伸的清晰的晶格条纹,结晶良好,晶格间距为 $0.319\text{ nm}$ ,对应 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的(310)晶面,属于一维隧道结构。表面凹凸不平附着小粒子,SAED图显示出由很多半径不同的斑点组成的衍射环,表明存在其他晶面。

### 2.2.3 催化剂元素价态分析

X射线光电子能谱通常用于表征电催化剂的

表面组成、电子结构和化学状态。为探究不同锰基氧化物负载  $\text{IrO}_x$  样品中的元素价态的差异，对  $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 、 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$  和  $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$  催化剂的 Mn 3s、Mn 2p、Ir 4f 和 O 1s 谱图进行分析。图 5(a) 显示了催化剂的 Mn 3s 双峰图谱，对其进行解卷积后，分别按照式(2)计算样品中锰的平均氧化价态(average oxidation state, AOS)，其中  $\Delta E_s$  为两峰的结合能差值<sup>[37-38]</sup>。AOS 反映了催化剂整体的锰物种价态， $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$ 、 $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$  和  $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$  的 AOS 分别为 2.58、2.74 和 3.10，锰平均价态依次升高。

$$A_{\text{OS}} = 8.956 - 1.126\Delta E_s \quad (2)$$

图 5(b) 显示了催化剂的 Mn 2p 图谱。 $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$  样品在结合能为 641.56 eV 和 653.37 eV 处显示 2 个峰，分别归因于 Mn  $2p_{3/2}$  和 Mn  $2p_{1/2}$ ，自旋分离能为 11.81 eV，此外，在结合能为 644.88 eV 处观察到一个额外的峰，可被认为是卫星峰<sup>[39]</sup>。对于  $\text{IrO}_x/\beta\text{-MnO}_2$  和  $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$  催化剂，

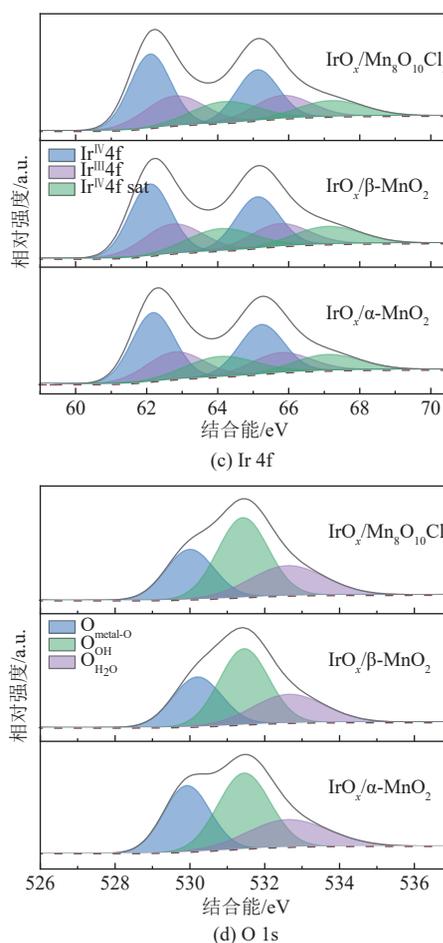
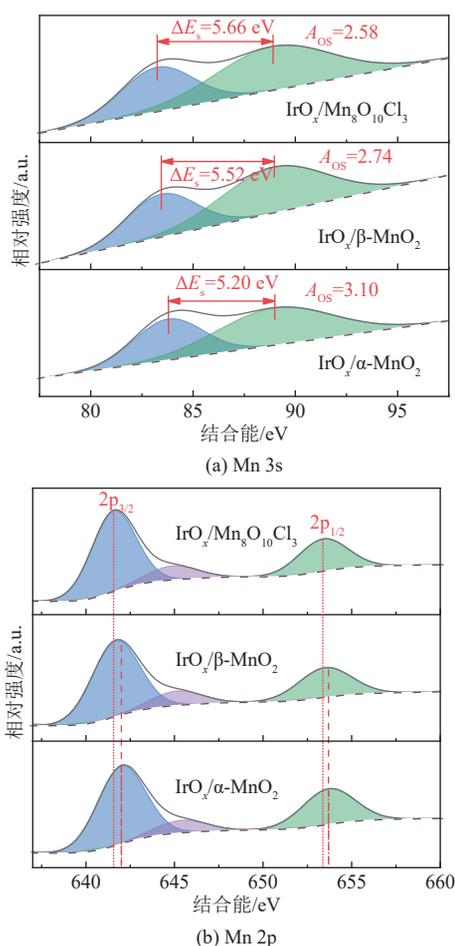


图 5 氧化铱/锰基载体催化剂的 XPS 图

Fig. 5 XPS diagram of iridium oxide/manganese supported catalysts

因为 Mn  $2p_{3/2}$  和 Mn  $2p_{1/2}$  峰的结合能均向右移动，意味着锰价态升高，而更低的锰价态对应更高的 OER 活性。

图 5(c) 显示了催化剂的 Ir 4f 图谱。催化剂在结合能为 62.2 eV 和 65.2 eV 附近显示 2 个峰，分别对应 Ir  $4f_{5/2}$  和 Ir  $4f_{7/2}$ ，2 个峰不对称，说明 Ir 存在不同的氧化态<sup>[40]</sup>。将 Ir 4f 光谱解卷积为 Ir<sup>IV</sup>、Ir<sup>IV</sup> 卫星和 Ir<sup>III</sup> 六个峰，Ir<sup>III</sup> 的存在通常与催化剂表面的氧空位有关，有利于 OER 活性的增加。将解卷积结果中 Ir<sup>III</sup> 的相对面积列在表 3 中，可以发现， $\text{IrO}_x/\text{Mn}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_3$  中的 Ir<sup>III</sup> 物种含量最高，为 28.92%； $\text{IrO}_x/\alpha\text{-MnO}_2$  最低，与 OER 活性测试结果相符。

催化剂 O 1s 图谱可以解卷积为 3 个峰，如图 5(d) 所示，代表 3 种不同化学环境中的氧，分别为结合能为 530 eV 附近的晶格氧 ( $\text{O}_{\text{metal-O}}$ )，531.4 eV 附近的配位不饱和氧或羟基中的氧 ( $\text{O}_{\text{OH}}$ )

表3 催化剂的O1s各峰结合能和相对面积,以及Ir<sup>III</sup>相对面积  
Tab. 3 The binding energy and relative area of O1s peak, and relative area of Ir<sup>III</sup>

催化剂	O <sub>metal-O</sub>		O <sub>OH</sub>		O <sub>H<sub>2</sub>O</sub>		Ir <sup>III</sup> 相对面积/%
	结合能/eV	相对面积/%	结合能/eV	相对面积/%	结合能/eV	相对面积/%	
IrO <sub>x</sub> /Mn <sub>8</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>3</sub>	530.00	27.97	531.42	46.46	532.62	25.57	28.92
IrO <sub>x</sub> /β-MnO <sub>2</sub>	530.20	29.62	531.50	45.52	532.60	24.86	27.89
IrO <sub>x</sub> /α-MnO <sub>2</sub>	529.92	33.39	531.45	42.60	532.62	24.01	26.44

和532.6 eV附近的吸附水中的氧(O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)。将各峰结合能和相对峰面积值列在表3中,可以发现, IrO<sub>x</sub>/α-MnO<sub>2</sub>的晶格氧含量在3种催化剂中占比最高,而IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>和IrO<sub>x</sub>/β-MnO<sub>2</sub>中的晶格氧部分转化为羟基氧和吸附水中的氧。催化剂表面的羟基物质在促进OER方面起着关键作用,OH基团可以转化为亲电的O<sup>+</sup>物种,它易受水分子或羟基物种的影响,从而促进O-O键的形成<sup>[12]</sup>。IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>、IrO<sub>x</sub>/β-MnO<sub>2</sub>和IrO<sub>x</sub>/α-MnO<sub>2</sub>的羟基氧质量分数分别为46.46%、45.52%和42.60%,丰富的羟基氧缺陷对应了氧化铱/锰基氧化物的高OER活性。

### 3 结论

开发了用于PEM电解水制氢中阳极析氧反应的负载型锰铱掺杂型催化剂,将非晶氧化铱负载在不同锰基氧化物载体上,使贵金属铱的利用率和催化性能得到明显改善,为设计高效经济稳定的酸性OER催化剂提供了参考。具体结论如下:

1) 与商业IrO<sub>2</sub>相比,负载型锰铱掺杂型催化剂的贵金属铱质量分数可由86%减少至55%左右,且铱利用率得到显著提升,其中IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>在过电位为300 mV时的比质量活度高达916.7 A/g<sub>Ir</sub>,约为商业IrO<sub>2</sub>的450倍。

2) 在IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>、IrO<sub>x</sub>/β-MnO<sub>2</sub>和IrO<sub>x</sub>/α-MnO<sub>2</sub>三种负载型催化剂中,IrO<sub>x</sub>/β-MnO<sub>2</sub>在电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时表现出228 mV的最低过电位,同时表现出最好的电化学稳定性;IrO<sub>x</sub>/Mn<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>3</sub>具有最快的OER动力学反应速率,Tafel斜率低至45 mV/dec;IrO<sub>x</sub>/α-MnO<sub>2</sub>的活性最差,在催化过程中导电性降低,且最先失去活性。

3) 负载型催化剂中的非晶氧化铱表面具有丰富的羟基氧缺陷和Ir<sup>III</sup>物种,与锰基氧化物之间的

结晶-非晶界面也为反应提供了更多的活性位点,从而使其表现出了更优异的OER催化活性。此外,晶格氧含量和铱锰相互作用是影响催化剂稳定性的关键因素。

### 参考文献

- [1] DETZ R J, REEK J N H, VAN DER ZWAAN B C C. The future of solar fuels: when could they become competitive[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(7): 1653-1669.
- [2] JACOBSON M Z, DELUCCHI M A. Providing all global energy with wind, water, and solar power, part I: technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials[J]. *Energy Policy*, 2011, 39(3): 1154-1169.
- [3] 李英峰, 张涛, 张衡, 等. 太阳能光伏光热高效综合利用技术[J]. *发电技术*, 2022, 43(3): 373-391.
- [4] LI Y F, ZHANG T, ZHANG H, et al. Efficient and comprehensive photovoltaic/photothermal utilization technologies for solar energy[J]. *Power Generation Technology*, 2022, 43(3): 373-391.
- [4] 丁峰, 李晓刚, 梁泽琪, 等. 国外可再生能源发展经验及其对我国相关扶持政策的启示[J]. *电力建设*, 2022, 43(9): 1-11.
- [4] DING F, LI X G, LIANG Z Q, et al. Review of foreign experience in promoting renewable energy development and inspiration to China[J]. *Electric Power Construction*, 2022, 43(9): 1-11.
- [5] LIU Y, LIANG X, CHEN H, et al. Iridium-containing water-oxidation catalysts in acidic electrolyte [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(7): 1054-1077.
- [6] 刘沅昆, 张维静, 张艳, 等. 面向新型电力系统的新能源与储能联合规划方法[J]. *智慧电力*, 2022, 50(10): 1-8.
- [6] LIU Y C, ZHANG W J, ZHANG Y, et al. Joint planning method of renewable energy and energy storage for new-type power system[J]. *Smart Power*, 2022, 50(10): 1-8.

- [7] 孙伟卿, 罗静, 张婕. 高比例风电接入的电力系统储能容量配置及影响因素分析[J]. 电力系统保护与控制, 2021, 49(15): 9-18.  
ZHANG W Q, LUO J, ZHANG J. Energy storage capacity allocation and influence factor analysis of a power system with a high proportion of wind power[J]. Power System Protection and Control, 2021, 49(15): 9-18.
- [8] 陈晓光, 杨秀媛, 卜思齐, 等. 考虑经济功能性的风电场储能系统容量配置[J]. 发电技术, 2022, 43(2): 341-352.  
CHEN X G, YANG X Y, BU S Q, et al. Capacity allocation of wind farm energy storage system considering economic function[J]. Power Generation Technology, 2022, 43(2): 341-352.
- [9] CARMO M, FRITZ D L, MERGEL J, et al. A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(12): 4901-4934.
- [10] 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.
- [11] 田甜, 李怡雪, 黄磊, 等. 海上风电制氢技术经济性对比分析[J]. 电力建设, 2021, 42(12): 136-144.  
TIAN T, LI Y X, HUANG L, et al. Comparative analysis on the economy of hydrogen production technology for offshore wind power consumption[J]. Electric Power Construction, 2021, 42(12): 136-144.
- [12] 顾玖, 王晨磊, 解大. 电力市场环境下的电-氢一体化站优化运行[J]. 电力科学与技术学报, 2022, 37(1): 130-139.  
GU J, WANG C L, XIE D. Research on optimal operation of electricity-hydrogen integrated station in electricity market environment[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2022, 37(1): 130-139.
- [13] 张长云, 黄景光, 李振兴, 等. 极地环境含风氢储混合微电网容量优化配置[J]. 电力工程技术, 2022, 41(1): 108-116.  
ZHANG C Y, HUANG J G, LI Z X, et al. Optimal configuration of wind-hydrogen-storage hybrid microgrid capacity in polar environment[J]. Electric Power Engineering Technology, 2022, 41(1): 108-116.
- [14] KOPER M T M. Thermodynamic theory of multi-electron transfer reactions: implications for electrocatalysis[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 660(2): 254-260.
- [15] BO X, DASTAFKAN K, ZHAO C. Design of multi-metallic-based electrocatalysts for enhanced water oxidation[J]. ChemPhysChem, 2019, 20(22): 2936-2945.
- [16] LEI Z, WANG T, ZHAO B, et al. Recent progress in electrocatalysts for acidic water oxidation[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(23): 2000478.
- [17] SHAN J, ZHENG Y, SHI B, et al. Regulating electrocatalysts via surface and interface engineering for acidic water electrooxidation[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(11): 2719-2730.
- [18] JIN H, JOO J, N. CHAUDHARI K, et al. Recent progress in bifunctional electrocatalysts for overall water splitting under acidic conditions[J]. ChemElectroChem, 2019, 6(13): 3244-3253.
- [19] MARSHALL A T, SUNDE S, TSYPKIN M, et al. Performance of a PEM water electrolysis cell using  $\text{Ir}_x\text{Ru}_y\text{Ta}_z\text{O}_2$  electrocatalysts for the oxygen evolution electrode[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(13): 2320-2324.
- [20] OAKTON E, LEBEDEV D, POVIA M, et al.  $\text{IrO}_2$ - $\text{TiO}_2$ : a high-surface-area, active, and stable electrocatalyst for the oxygen evolution reaction[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(4): 2346-2352.
- [21] ABOU S, CHATTOT R, MARTIN V, et al. Manipulating the corrosion resistance of  $\text{SnO}_2$  aerogels through doping for efficient and durable oxygen evolution reaction electrocatalysis in acidic media[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(13): 7283-7294.
- [22] GAO J, XU C Q, HUNG S F, et al. Breaking long-range order in iridium oxide by alkali ion for efficient water oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(7): 3014-3023.
- [23] JIANG B, KIM J, GUO Y, et al. Efficient oxygen evolution on mesoporous  $\text{IrO}_x$  nanosheets[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(14): 3697-3702.
- [24] ZHAO R, WANG Z, XU Q, et al. Self-supported amorphous iridium oxide catalysts for highly efficient and durable oxygen evolution reaction in acidic media [J]. Electrochimica Acta, 2021, 391: 138955.
- [25] DU M, MENG Y, ZHU G, et al. Intrinsic electrocatalytic activity of a single  $\text{IrO}_x$  nanoparticle towards oxygen evolution reaction[J]. Nanoscale, 2020, 12(43): 22014-22021.
- [26] LI A, OOKA H, BONNET N, et al. Stable potential windows for long-term electrocatalysis by manganese oxides under acidic conditions[J]. Angewandte Chemie

- International Edition, 2019, 58(15): 5054-5058.
- [27] FRYDENDAL R, PAOLI E A, CHORKENDORFF I, et al. Toward an active and stable catalyst for oxygen evolution in acidic media: Ti-stabilized  $\text{MnO}_2$ [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(22): 1500991.
- [28] KANG Q, VERNISSE L, REMSING R C, et al. Effect of interlayer spacing on the activity of layered manganese oxide bilayer catalysts for the oxygen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(5): 1863-1870.
- [29] PAN S, LI H, LIU D, et al. Efficient and stable noble-metal-free catalyst for acidic water oxidation[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 2294.
- [30] PASCUZZI M E C, HOFMANN J P, HENSEN E J M. Promoting oxygen evolution of  $\text{IrO}_2$  in acid electrolyte by Mn[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 366: 137448.
- [31] GHADGE S D, VELIKOKHATNYI O I, DATTA M K, et al. Experimental and theoretical validation of high efficiency and robust electrocatalytic response of one-dimensional (1D) (Mn, Ir) $\text{O}_2$ : 10 F nanorods for the oxygen evolution reaction in PEM-based water electrolysis[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(3): 2134-2157.
- [32] SUN W, ZHOU Z, ZAMAN W Q, et al. Rational manipulation of  $\text{IrO}_2$  lattice strain on  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$  nanorods as a highly efficient water-splitting catalyst[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(48): 41855-41862.
- [33] HAN H, CHOI H, MHIN S, et al. Advantageous crystalline-amorphous phase boundary for enhanced electrochemical water oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(8): 2443-2454.
- [34] LI G, LI S, GE J, et al. Discontinuously covered  $\text{IrO}_2$ - $\text{RuO}_2$ @Ru electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: how high activity and long-term durability can be simultaneously realized in the synergistic and hybrid nano-structure[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(33): 17221-17229.
- [35] HU W, ZHONG H, LIANG W, et al. Ir-surface enriched porous Ir-Co oxide hierarchical architecture for high performance water oxidation in acidic media[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 12729-12736.
- [36] DOSAEV K A, ISTOMIN S Y, ANTIPOV E V. Synthesis and crystal structure of new oxochloride  $(\text{Mn}, \text{Mg})_8\text{Cl}_3\text{O}_{10}$ [J]. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, 67(7): 935-939.
- [37] ZHANG Z, XIANG L, LIN F, et al. Catalytic deep degradation of Cl-VOCs with the assistance of ozone at low temperature over  $\text{MnO}_2$  catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130814.
- [38] 唐海荣. 臭氧耦合催化氧化脱除烟气中 $\text{NO}_x$ 和Cl-VOCs的试验与机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.  
TANG H R. Experimental and mechanism investigation on catalytic ozonation for removal of  $\text{NO}_x$  and Cl-VOCs in flue gas[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [39] LIANG X, HART C, PANG Q, et al. A highly efficient polysulfide mediator for lithium-sulfur batteries [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 5682.
- [40] MINGUZZI A, LOCATELLI C, LUGARESI O, et al. Easy accommodation of different oxidation states in iridium oxide nanoparticles with different hydration degree as water oxidation electrocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(9): 5104-5115.

收稿日期: 2022-12-27。

作者简介:



张舒涵

张舒涵(1996), 女, 博士研究生, 主要研究方向为新能源制氢, zsh031@zju.edu.cn;



王智化

王智化(1977), 男, 博士, 教授, 主要从事污染物治理、激光燃烧诊断、新能源制氢方面的研究, 本文通信作者, wangzh@zju.edu.cn。

(责任编辑 辛培裕)