

铱掺杂富氧空位电催化剂的制备及其析氧性能研究

冯磊鑫, 刘倩*

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2025年4月5日; 录用日期: 2025年5月7日; 发布日期: 2025年5月21日

摘要

开发先进的酸性析氧反应(OER)电催化剂是提升质子交换膜电解槽效率的关键, 这对绿氢的制备具有重要意义。本文采用溶剂热法与高温煅烧的方式成功制备了铱(Ir)掺杂含有氧空位的三氧化钨($W_{18}O_{49}$)催化剂Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 。Ir的掺杂并没有改变 $W_{18}O_{49}$ 的晶体结构。电化学测试结果表明: 当加入的Ir为40mg时, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 具有优异OER性能: 在0.5 M硫酸中, 在 10 mA cm^{-2} 的过电位307 mV, Tafel斜率为64.1 mV/dec和 5.72 mF cm^{-2} 的双电层电容, 并且在酸性环境下保持12小时的稳定性。本研究为酸性环境下析氧电催化剂的应用奠定了一定的理论和研究基础。

关键词

三氧化钨, 铱基, 酸环境, 析氧反应

Preparation of Ir-Doped $W_{18}O_{49}$ Electrocatalysts and Study of Its OER Properties

Leixin Feng, Qian Liu*

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: Apr. 5th, 2025; accepted: May 7th, 2025; published: May 21st, 2025

Abstract

The development of advanced acidic oxygen evolution reaction (OER) electrocatalyst is the key to

*通讯作者。

improve the efficiency of proton exchange membrane electrolyzer, which is of great significance for the preparation of green hydrogen. Iridium doped tungsten trioxide ($\text{W}_{18}\text{O}_{49}$) catalysts containing oxygen vacancies were successfully prepared by solvothermal method and high temperature calcination. IR doping did not change the crystal structure of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$. The electrochemical test results show that: when the added IR is 40 mg, IR doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ has excellent OER performance: in 0.5 m sulfuric acid, the overpotential of 10 mA cm^{-2} is 307 mv, the Tafel slope is 64.1 mv/dec and the double-layer capacitance of 5.72 MF cm^{-2} , and the stability is maintained for 12 hours in acid environment. This study laid a theoretical and research foundation for the application of oxygen evolution electrocatalyst in acidic environment.

Keywords

Tungsten Trioxide, Iridium Group, Acid Environment, Oxygen Evolution Reaction

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着传统化石能源的不断使用以及全球经济的不断发展,开发新能源需求进一步提升[1][2]。根据国际能源署和中国国家统计局的数据,截至2022年中国的主要能源消费来源及其占比:煤炭占比55%~60%、石油占比18%~20%、天然气占比8%~10%、核能占比2%~3%,而可再生能源的消费占比仅有10%~12%。2023年10月23日国际能源署发布的名为《2024年世界能源展望》,文章显示化石燃料在全球能源结构中的份额从2013年的82%逐渐下降到2023年的80%[3]。可再生能源例如太阳能、风能和潮汐能等可再生能源大多受到地理环境和日月交换的限制。氢能作为二十一世纪最有潜力的新能源,具有清洁、零污染、高能量密度等优点[4]。目前,制氢的主要方式有电解水制氢、天然气蒸汽转化、轻油蒸汽转化、水煤气制氢几种方法[5]。在已报道的取氢途径中,可再生能源电化学裂解水是一种高效、清洁的方法与碱性水电解技术相比,质子交换膜水电解(PEMWE)技术因其导电性高、少副反应、气体纯、低欧姆损耗和紧凑的体系设计而更有前景然而,电解水阳极OER是一个四电子转移过程,因而在实际电解水过程中增加了相当的过电位,导致反应动力学发展缓慢,效率降低[6]。PEMWE制氢一般是在酸性环境中进行的,这对大多数过渡金属氧化物,合金,硫化物,磷化物存在腐蚀,影响催化剂的稳定性,目前需要以贵金属作为催化剂,这大大增加了这一过程的成本。因此,寻找一种易得、廉价的替代品是至关重要的[7]。

在酸性环境下,钌(Ru)基氧化物催化水氧化的活性略优于Ir基氧化物,而Ru位点在高过电位下总是经历更严重的溶解,活性衰减更快,因而Ir基催化剂是酸性OER最具潜力的材料之一[8]。目前,开发Ir基电催化剂的一个吸引人的策略是通过将贵金属负载在过渡金属氧化上以此来降低贵金属的使用,同时保持令人满意的OER活性[9]。许多非贵金属如铁,镍,铜已经被用来制作与铱的杂化材料,但是由于酸中添加的不稳定,催化剂中的Ir含量仍需达到相对较高的10~40 atom%水平,才能保证所需的性能和稳定性[10]。二氧化钛,氧化锡,二氧化锰,三氧化钨等酸稳定的过渡金属氧化物引起关注,特别是三氧化钨,由于钨元素在地壳中储量丰富,其氧化物具有较强的抗酸腐蚀性,具有多种价态以及丰富的氧化还原性能,可以合成多种形貌如纳米片,纳米线等以此暴露更多的活性位点提高催化性能,缺陷的引入将导致局部晶格的重排,提升催化剂的导电性。由于三氧化钨对含氧中间体的吸附能垒较弱,所以几乎不具备OER性能,而 IrO_2 对氧中间体的吸附能力过强导致吸附氧在脱离活性位点时需要更大过电

位, 通过在单一催化剂上构建一对 Ir-W 活性位点, 以此改善含氧中间体的吸附强度[11]。

本文通过水热-退火两步成功将贵金属 Ir 与 $W_{18}O_{49}$ 复合, 成功制备出优异性能的酸性 OER 催化剂。通过掺杂贵金属 Ir, 明显提升电化学性能, 煅烧后形成的蠕虫状纳米结构, 加速了催化过程中反应物的传输与电解液的渗透, 为反应提供了更多的电化学活性位点。电化学测试表明, 相对可逆氢电极, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 催化剂在酸性电解液中, 电流密度为 10 mA/cm^2 时过电位 307 mV , Tafel 斜率为 64.1 mV/dec , 并且在酸性环境下保持 12 小时的稳定性, 性能优异。本文的研究工作对贵金属掺杂过渡金属氧化物电催化剂的制备具有一定参考意义。

2. 实验部分

2.1. 试剂

六氯化钨(WCl_6 、AR、阿拉丁化学试剂有限公司), 氯铱酸($H_2Cl_6Ir \cdot xH_2O$ 、AR、阿拉丁化学试剂有限公司), 无水乙醇(C_2H_6O 、AR、天津市风船化学试剂科技有限公司), 二氧化铱(IrO_2 、99.9%、麦克林生化科技股份有限公司), 硫酸(H_2SO_4 、99.9%、天津市江天化工技术有限公司), 高纯氩气(Ar、99.999%、天津环宇气体有限公司), 高纯氧气(O_2 、99.999%、天津环宇气体有限公司), 碳纸($4 \times 3 \text{ cm}$ 、苏州晟尔诺能源商城), 实验中所用的试剂未经任何额外处理, 实验用水均为去离子水。

2.2. Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 的制备

将 0.4 g 的 WCl_6 溶解在 18 mL 的无水乙醇(C_2H_5OH)中, 将 40 mg 氯铱酸 $H_2Cl_6Ir \cdot xH_2O$ 溶解在 2 mL 无水乙醇中, 分别搅拌 15 分钟完全溶解后合并, 将溶液导入反应釜内胆中, 加入一片 $1 \times 3 \text{ cm}$ 的碳纸。 160°C 的反应条件下进行 24 h 冷却至室温后, 取出内胆中的碳纸基底, 使用去离子水反复清洗多次, 清洗后干净, 并在真空环境下以 20°C 保持 12 h, 得到了 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 前驱体, 最后在 Ar 气氛中, 350°C 下煅烧 2 h, 待管式炉冷却至室温, 得到的样品命名为 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 。

2.3. 结构特征和电化学测试

通过扫描电子显微镜(SEM)研究了样品的微观形貌。本论文中采用捷克生产的 TESCAN MIRA LMS 型场发射扫描电子显微镜来观察样品的表面微观形貌。通过 X 射线衍射(XRD)研究了样品的晶体结构。本论文采用 Bruker D8 Advance 型的 X 射线衍射(XRD)分析仪进行测试。

通过 X 射线衍射(XRD)研究了样品的晶体结构。本论文采用 Bruker D8 Advance 型的 X 射线衍射(XRD)分析仪进行测试。X 射线靶源为 Cu 靶, $K\alpha$ 射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), 步宽 0.02° , 测试电压为 40 kV , 电流为 40 mA , 扫描速度为 5° min^{-1} , 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。制样方法: 将碳纸上生长的样品平放在无反射单晶硅片上进行测试。

电化学测试均使用电化学工作站(CHI 760E), 选择三电极体系进行相关测试。以玻碳电极夹组装催化剂为工作电极, 石墨棒为对电极, OER 测试参比电极为 Hg/Hg_2SO_4 , 电解液为 0.5 M 硫酸。测试中的所有电位都转化为可逆氢电极(RHE)电位, 转换公式:

$$E_{RHE} = E_{Hg/Hg_2SO_4} + 0.652 + 0.059 * pH \quad (1)$$

其中, E_{RHE} 为相对于可逆氢电极的电势(V), E_{Hg/Hg_2SO_4} 为实验测得的相对于 Hg/Hg_2SO_4 参比电极的电位(V), pH 由电解液的 pH 测得。

3. 结果与讨论

首先, 为了得到 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 的微观形貌, 对样品进行了 SEM 表征。由扫描电镜图像图 1(a)~(c)

可以看出, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 催化剂成功在碳纳米纤维上生长均匀, 图 1(c)显示了它具有蠕虫状的纳米结构, 三维形貌结构能够使活性位点暴露更多, 加大与电解液的接触面积。

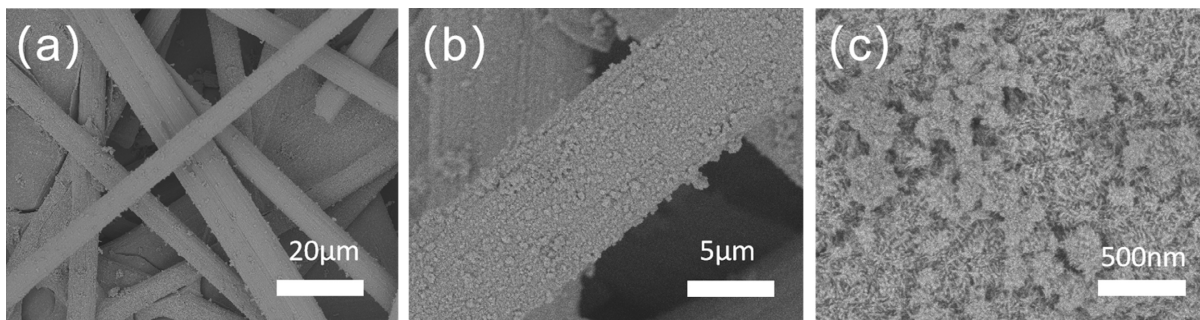


Figure 1. (a)~(c) Scanning electron microscope images of Ir-doped $W_{18}O_{49}$

图 1. (a)~(c) Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 的扫描电子显微镜图像

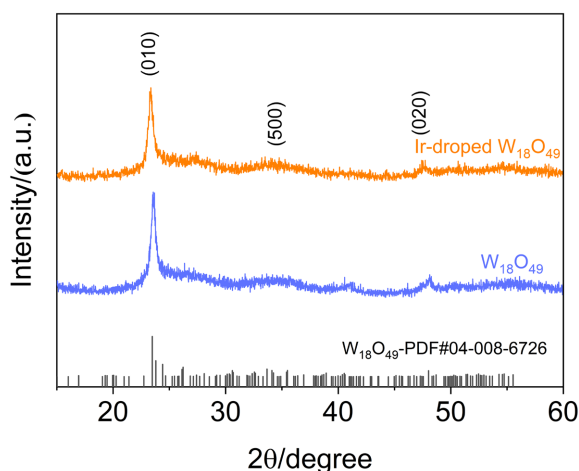


Figure 2. XRD patterns of Ir-doped $W_{18}O_{49}$ and $W_{18}O_{49}$

图 2. Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 和 $W_{18}O_{49}$ 的 XRD 图像

我们还通过 X 射线衍射光谱(XRD)得到了 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 的物相结构。Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 的 XRD 结果如图 2 所示, 结果表明, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 仍保持了 $W_{18}O_{49}$ 的物相结构, 在 23.48° 、 24.39° 、 34.14° 和 48.02° 处, 分别与 $W_{18}O_{49}$ (PDF#04-008-6726)的(010)、(100)、(500)和(020)晶面对应, 结果中未发现 Ir 的 XRD 信号, 这可能与 Ir 的少量掺杂有关。

我们在 O_2 饱和的 0.5 M 硫酸溶液电解液中评估了 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 的活性, 并与商业 IrO_2 催化剂对比。通过线性扫描伏安法(LSV)进一步研究所有样品的催化活性, 扫描速率分别设置为 5 mV s^{-1} 。如图 3(a)所示, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 表现出优秀的 OER 催化活性, 在 10 mA cm^{-2} 时的过电位($\eta_{10} = E_j - 1.23 \text{ V}$)仅为 307 mV, 优于商用 IrO_2 ($\eta_{10} = 380 \text{ mV}$), 而 $W_{18}O_{49}$ 本身几乎不具备 OER 活性证明了, 说明 Ir 掺杂成功后 OER 性能得到显著提升。

为了进一步地测试 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 和商业 IrO_2 的反应动力学快慢, 如图 3(b)所示采用线性扫描伏安法进行 OER 测试中得到了析氧反应的塔菲尔(Tafel)斜率, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 的 OER 塔菲尔斜率为 64.0 mV dec^{-1} , 优于商业 IrO_2 的 97.8 mV dec^{-1} 。塔菲尔斜率的相对较小值表明对反应动力学的加速具有积极作用。

图 3(c)是在 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 样品达到 10 mA cm^{-2} 处的电势值下测试的电化学阻抗谱(EIS), 结果显示, 与

IrO_2 ($28.4\ \Omega$) 电荷转移电阻(Rct)相比, Ir-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 仅为 $3.4\ \Omega$, 这表明 Ir-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 具有更小的电荷转移电阻。

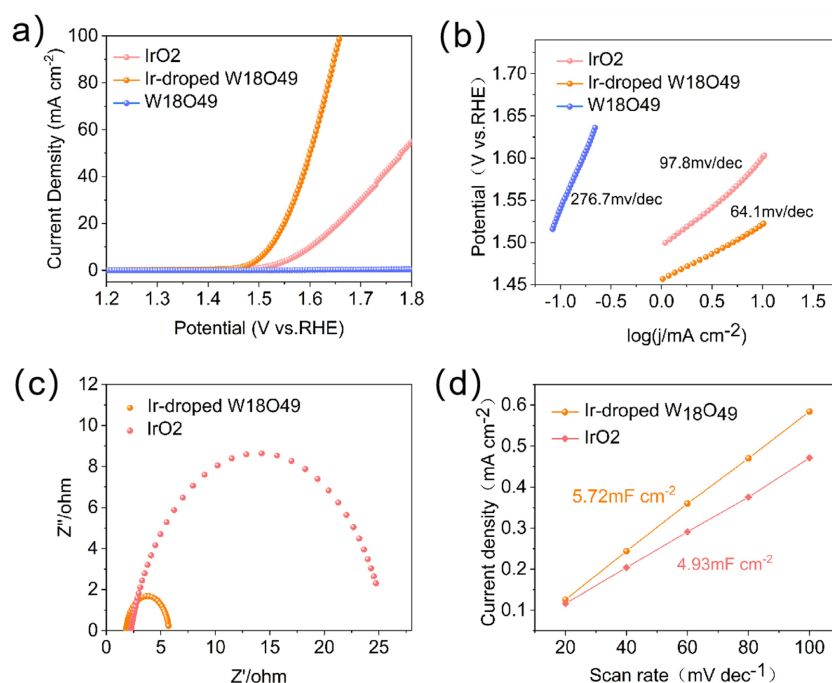


Figure 3. An electrocatalytic performance of doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$; (b) Tafel slope; (c) Impedance; (d) Double layer capacitance
图 3. Ir-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的电催化性能图(a) OER 极化曲线; (b) 塔菲尔斜率; (c) 阻抗; (d) 双电层电容

为了进一步地探究 Ir-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 和商业 IrO_2 的活性位点数量, 以 $20\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $40\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $60\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $80\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $100\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率在 $0.926\sim 0.1026\ \text{V vs. RHE}$ 下的非法拉第区间进行循环伏安测试, 以不同扫描速率下的电流响应值与对应的扫描速率进行线性拟合, 得到一条直线, 得到的斜率是双电层电容(Cdl)整理结果如图 3(d)所示。电化学活性表面积为双电层电容(Cdl)除以电容(C_s)的值, 酸性环境中比电容(C_s)一般取 $0.035\ \text{mF cm}^{-2}$ 。Ir-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 的 Cdl 值为 $5.72\ \text{mF cm}^{-2}$, 高于商业 IrO_2 ($4.93\ \text{mF cm}^{-2}$) 这说明该催化剂具有较大的电化学活性表面积(ECSA), OER 反应过程中能够暴露出更多的活性位点。

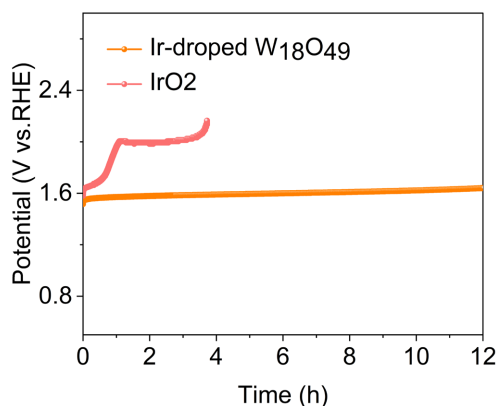


Figure 4. Chronopotentiometry test curves of Ir-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ and commercial IrO_2
图 4. Ir-doped $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 与商业 IrO_2 的计时电位法测试曲线

稳定性是除了催化活性外, 评价催化剂在酸性恶劣 OER 环境下电催化性能的另一个重要指标。本文中采用了计时电位法(p-t)去测试了 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 和商业 IrO_2 的稳定性。结果如图 4 所示, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 在 10 mA cm^{-2} 的电流密度下表现出近 12 h 的长期稳定性, 优于商业 IrO_2 大约 4 h 的稳定性。结果表明, Ir 掺杂富氧空位的氧化钨 $W_{18}O_{49}$ 后, 在酸性恶劣环境下依然保持良好的稳定性。

4. 总结

氢能作为一种高效、清洁的能源载体, 具有能量密度高、燃烧产物无污染等优点, 被认为是未来能源体系的重要载体。通过收集过剩的可再生能源来使用电解水的方式产氢被认为是高效、可持续的产氢方式。开发高活性且稳定的 OER 电催化剂对电解水制氢至关重要。过渡金属氧化物中氧化钨基电催化剂具备良好的导电性、酸稳定性和可调的电子结构。本文采用溶剂热法与高温煅烧的方式成功制备了铱(Ir)掺杂含有氧空位的三氧化钨($W_{18}O_{49}$)催化剂 Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 。通过掺杂贵金属 Ir, 电化学性能明显提升, 且优于商业 IrO_2 电催化剂, 煅烧后形成的蠕虫状纳米结构, 加速了催化过程中反应物的传输与电解液的渗透, 为反应提供了更多的电化学活性位点, Ir 的掺杂并没有改变 $W_{18}O_{49}$ 的晶体结构。电化学测试表明, 相对可逆氢电极, Ir-doped $W_{18}O_{49}$ 催化剂在酸性电解液中, 电流密度为 10 mA/cm^2 时过电位 307 mV, Tafel 斜率为 64.1 mV/dec 和 5.72 mF cm^{-2} 的双电层电容, 并且在酸性环境下保持 12 小时的稳定性, 电化学析氧性能优异。本文的研究工作对贵金属掺杂过渡金属氧化物电催化剂的制备具有一定参考意义。

参考文献

- [1] Zhu, X., Zhang, X., Li, Y. and Liu, Y. (2024) Exploring Transition Metal Oxide-Based Oxygen Vacancy Supercapacitors: A Review. *Journal of Energy Storage*, **80**, Article 110350. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.110350>
- [2] Wondimu, T.H., Bayeh, A.W., Kabtamu, D.M., Xu, Q., Leung, P. and Shah, A.A. (2022) Recent Progress on Tungsten Oxide-Based Materials for the Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 20378-20397. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.226>
- [3] Yang, F., Yang, X. and Li, X. (2024) China's Diverse Energy Transition Pathways toward Carbon Neutrality by 2060. *Sustainable Production and Consumption*, **47**, 236-250. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2024.04.007>
- [4] Xiang, H., Dong, Q., Yang, M. and Liu, S. (2024) Rational Design and Application of Electrocatalysts Based on Transition Metal Selenides for Water Splitting. *Materials Chemistry Frontiers*, **8**, 1888-1926. <https://doi.org/10.1039/d4qm00021h>
- [5] Rolo, I., Costa, V.A.F. and Brito, F.P. (2023) Hydrogen-Based Energy Systems: Current Technology Development Status, Opportunities and Challenges. *Energies*, **17**, Article 180. <https://doi.org/10.3390/en17010180>
- [6] Qin, R., Chen, G., Feng, X., Weng, J. and Han, Y. (2024) Ru/Ir-Based Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Acidic Conditions: From Mechanisms, Optimizations to Challenges. *Advanced Science*, **11**, Article 2309364. <https://doi.org/10.1002/advs.202309364>
- [7] Bin, S., Chen, Z., Zhu, Y., Zhang, Y., Xia, Y., Gong, S., et al. (2024) High-Pressure Proton Exchange Membrane Water Electrolysis: Current Status and Challenges in Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **67**, 390-405. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.188>
- [8] Benghanem, M., Almohamadi, H., Haddad, S., Mellit, A. and Chettibi, N. (2024) The Effect of Voltage and Electrode Types on Hydrogen Production Powered by Photovoltaic System Using Alkaline and PEM Electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy*, **57**, 625-636. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.232>
- [9] Arsad, S.R., Arsad, A.Z., Ker, P.J., Hannan, M.A., Tang, S.G.H., Goh, S.M., et al. (2024) Recent Advancement in Water Electrolysis for Hydrogen Production: A Comprehensive Bibliometric Analysis and Technology Updates. *International Journal of Hydrogen Energy*, **60**, 780-801. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.184>
- [10] Wang, X., Jang, H., Liu, S., Li, Z., Zhao, X., Chen, Y., et al. (2023) Enhancing the Catalytic Kinetics and Stability of Ru Sites for Acidic Water Oxidation by Forming Brønsted Acid Sites in Tungsten Oxide Matrix. *Advanced Energy Materials*, **13**, Article 2301673. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301673>
- [11] Zhang, Z., Wu, X., Kou, Z., Song, N., Nie, G., Wang, C., et al. (2022) Rational Design of Electrospun Nanofiber-Typed Electrocatalysts for Water Splitting: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **428**, Article 131133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131133>