

酸性析氧反应中铱基催化剂的发展现状

郑明耀, 陈四国

(重庆大学化学化工学院, 重庆市, 401331)

摘要: 利用可再生电能为动力的质子交换膜电解水 (PEMWE) 为清洁制氢提供了一条简便的途径。然而, 强酸和强氧化的操作条件对 PEMWE 的发展提出了严峻的挑战。探索稳定且高效的阳极催化剂用于复杂的析氧反应 (OER) 迫在眉睫。目前, 铱 (Ir) 基材料仍是酸性 OER 催化剂的主要候选者。然而, Ir 物种昂贵且稀缺的特性严重阻碍了 PEMWEs 的广泛部署。因此有必要系统了解 Ir 基催化剂的最新研究进展, 以启发研究人员设计高效稳定的 Ir 基催化剂, 满足工业需求。本综述概括了 Ir 基金属、氧化物、钙钛矿和烧绿石四种典型的 Ir 基催化剂的发展现状, 然后将催化剂的结构特征与其性能相关联, 最后讨论了 Ir 基 OER 催化剂发展仍存在的问题并作出展望。

关键词: 质子交换膜电解水; 析氧反应; Ir 基催化剂

中图分类号: O

Development status of Iridium-based catalysts in acidic oxygen evolution reaction

ZHENG Mingyao, CHEN Siguo

(Chemistry and Chemical engineering School, Chongqing University, Chongqing, 401331)

Abstract: Proton exchange membrane electrolysis of water (PEMWE) powered by renewable electricity provides a simple way for clean hydrogen production. However, the operating conditions of strong acid and drastic oxidation pose severe challenges to the development of PEMWE. It is urgent to explore stable and efficient anode catalysts for complex oxygen evolution reaction (OER). At present, Iridium(Ir)-based materials are still the main candidates for acidic OER catalysts. However, the expensive and scarce of Ir species seriously hinders the widespread deployment of PEMWEs. Therefore, it is necessary to systematically understand the latest research progress of Ir-based catalysts to inspire researchers to design efficient and stable Ir-based catalysts to meet industrial needs. This review summarizes the development status of four typical Ir-based catalysts, including Ir-based metals, oxides, perovskites and pyrochlores. Then, the structural characteristics of the catalysts are related to their properties. Finally, the existing problems in the development of Ir-based OER catalysts are discussed and the prospects are made.

Keywords: PEMWE; OER; Ir-based catalysts

0 引言

实现可持续和经济可行的清洁能源供应是人类面临的重要挑战。氢气因其超高的能量密度和零排放, 被认为是最清洁、最理想的能源载体和最有可能实现碳中和的候选者, 受到了广泛关注。在众多制氢手段中, 将太阳能、风能等可再生能源与电解水制氢技术耦合生产“绿氢”被认为是最有前景和有效的方式^[1]。根据中国氢能联盟对未来中国氢气供给结构的预测, 未来我国可再生能源制氢的占比将逐年升高, 到 2050 年, 约 70% 左右的氢气将来自可再生能源电解制氢, 剩余 30% 则由化石能源制取以及其他制氢技术来填补^[2-4]。

作者简介: 郑明耀 (1998 年), 男, 主要研究方向: 电化学催化, 新能源材料

通信联系人: 陈四国 (1981 年), 男, 教授、博导, 主要研究方向: 电化学催化、新能源材料. E-mail: csg810519@126.com

而在众多电解水技术中, PEMWE 由于具有电解效率高、氢气纯度高、装置结构紧凑、响应速度快等优点, 20 世纪以来受到了研究者的广泛关注^[5]。然而 PEMWE 阳极侧迟缓的析氧反应 (OER) 动力学和苛刻的强酸性氧化环境, 目前只有在酸性中具有较高稳定性的 IrO₂ 一直被用作商业 PEMWE 的阳极催化剂。当前在 PEMWE 阳极侧贵金属负载量为 2~5 mg_{IrO₂} cm⁻², 即使是以最少的 IrO₂ 负载量进行计算, 100MW PEMWE 将需要 50kg Ir (发电功率以 4W cm⁻² 计算)。以目前 Ir 的价格 (203 美元/克) 计算, 建设 100 MW PEMWE 仅在 Ir 的成本便达到了 1015 万美元, 这还没有考虑到 Ir 的稀缺性 (目前铱的年生产量仅为 7~8 吨)^[6]。因此开发低 Ir 载量, 性能高的 OER 催化剂受到了广泛关注。

经过多年研究, 研究者设计并合成了多种 Ir 基催化剂, 本综述讨论了酸性介质中对 OER 具有代表性的 Ir 基催化剂在 PEMWE 中的最新进展。并且将各 Ir 基催化剂性能与其结构特点进行了分析概括, 最后还对 Ir 基催化剂发展存在的问题进行了总结, 这些见解有望对 PEMWE 制氢技术的推广做出重要贡献。

1 铱基金属催化剂

1.1 Ir 单金属催化剂

提升 Ir 单金属催化剂性能的方法主要有 Ir 纳米颗粒的粒径控制和形貌调控。如图 1a 所示, Lee 等人通过缩合反应制备了一系列与共价有机聚合物 (COP) 配位的超均匀 Ir 金属纳米晶 (Ir-COPs)^[7]。并且他们通过高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 可以清晰地观察到 Ir 纳米颗粒粒径仅为 1.52 nm (图 2b), 这主要归因于 COP 可以提供丰富的锚定位点, 并且极大限制了 Ir 的移动和生长。电化学测试表明所得 Ir-COPs (800℃) 在 0.5 M H₂SO₄ 中, 在 10 mA cm⁻² 的电流密度下表现出 242 mV 的低过电位, 这归因于 Ir 的粒径较小提高了原子利用率以及碳层中 N 和 O 对 Ir 位点的电子调控降低了含氧中间体的形成能垒。此外, Ir 纳米颗粒还可以与合适的载体材料结合, 不仅可以促进金属粒子的分散, 防止纳米粒子的聚集, 还可以利用载体与 Ir 金属的电子配位提升催化剂的本征活性。Yi 等人通过射频 N₂ 等离子体工艺在石墨烯片层中掺杂了大量的 N 原子, 并将其用作独特载体, 将超小 Ir 纳米颗粒负载在该石墨烯片上制备了 Ir@N-G-600 催化剂 (图 1c)^[8]。如图 1d 所示, 在极低的 Ir 负载量 (6.98 μg cm⁻²) 下, OER 活性明显优于商业 RuO₂ 和 Ir/C 催化剂。Ir 纳米颗粒的均匀分布和 Ir 与 N 之间的强配位作用改变了 Ir 原子周围的电子排布, 产生了理想的电子构型, 从而提高了电催化活性。此外, 对 Ir 纳米颗粒进行结构调控也可以提升 Ir 金属催化剂的性能。Huang 等人通过湿化学法合成了一种 Ir 纳米颗粒 (图 1e)^[9]。这种结构设计可以促使活性表面积的增加, 从而导致提升纳米颗粒在酸性电解液中的 OER 性能。活性测试表明这种催化剂在 0.1 M HClO₄ 中具有约 1.45 V_{RHE} 的低起始电位, 在 0.5 M HClO₄ 中具有约 1.47 V_{RHE} 的低起始电位。Chen 等人采用水热自模板法制备了具有多孔表面的空心 Ir 纳米管 (Ir NTs)^[10]。独特的一维中空结构产生了更多的可用活性位点和更大的表面积, 从而促进了催化剂性能的提升 (过电位为 245 mV)。

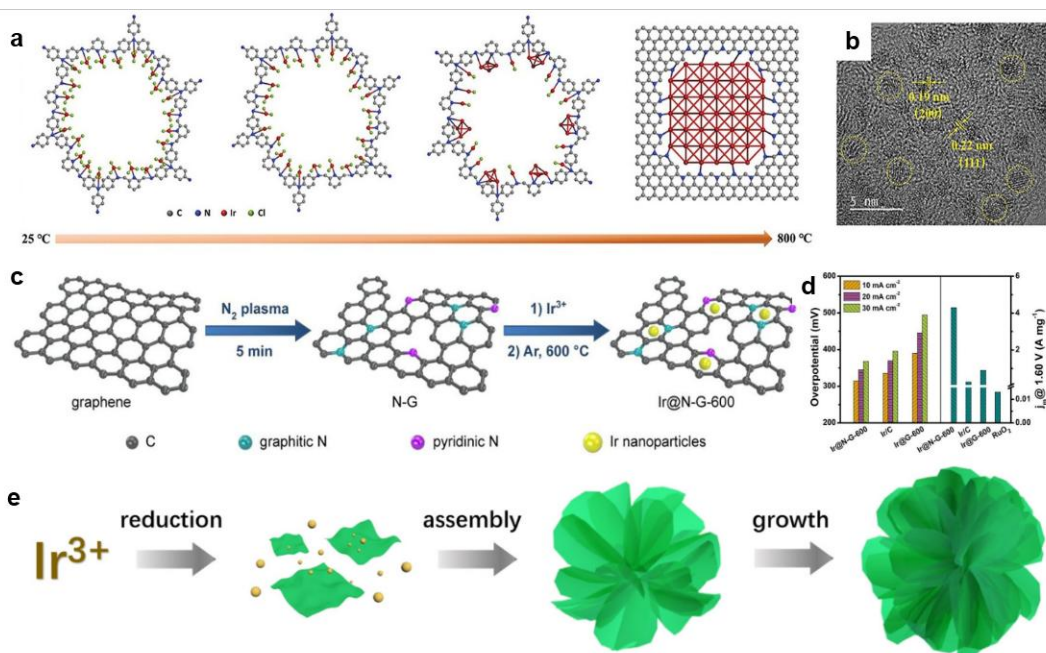


图 1 (a) Ir - COP 催化剂的形成机理； (b) 高倍率下 Ir - COP 的 HRTEM^[7]； (c) Ir@N-G-600 的合成示意图； (d) Ir@N-G-600 在 0.5 M H₂SO₄ 中的 OER 性能^[8]； (e) 三维 Ir 生长机制的示意图^[9]

80

Fig. 1(a) The mechanism of forming the Ir-COP catalyst;(b) HRTEM of Ir-COP at high magnification^[7];(c)Schematic depiction of the synthesis of Ir@N-G-600;(d) OER performance of Ir@N-G-600 in 0.5 M H₂SO₄^[8];(e) Schematic illustration on the growth mechanism of the 3D Ir superstructures^[9]

1.2 Ir 合金催化剂

85

为了进一步提高 Ir 单金属催化剂的催化性能，通过将 Ir 与其他金属合金化是常见的方法。例如，Guo 与其团队采用微波辅助还原法制备了 10nm 以下，组分可调的 Rh_xIr_(100-x)合金纳米颗粒（图 2a）^[11]。其中，Rh₂₂Ir₇₈ 纳米颗粒的质量活性约为 1.17 A mg_{Ir}⁻¹，是纯 Ir 纳米颗粒的 3 倍。较快的动力学和增强的 OER 活性归因于少量 Rh 与 Ir 的合金化产生的电子效应，降低了含氧中间体的结合能。Li 等人以 Te 纳米线为模板，采用模板辅助合成法制备了平均直径为 22.8 nm、高孔隙率的 Ir-Te 多孔纳米线（Ir-Te NWs）^[12]。在 0.5 M H₂SO₄ 中，电流密度为 10 mA cm⁻² 下的 OER 过电位为 284 mV，远低于商业 IrO₂ 和 Ir/C，这归因于 Ir-Te NWs 增加的电化学表面积和较低的电阻。除此了二元合金以外，研究者还希望通过更多种类的元素组合，从而提升催化剂的性能。如图 2b 和 2c 所示，Liu 等人通过置换反应将 Ir、Ru 元素引入 Te 纳米线合成了中空树枝状结构的 RuIrTe 纳米管（RuIrTe NTs），它们对酸性 OER 表现出优异的催化活性，在 10 mA cm⁻² 的电流密度下所需的过电位低至 205 mV^[13]。催化活性的增强主要归因于纳米管的独特结构增大了催化剂的活性表面积并且增强了催化剂物质和电荷转移能力。此外 Ru、Ir 和 Te 之间的强电子效应，减少了 Ir 的 d 带中心并优化了含氧中间体在催化剂上的吸附能。Feng 等人合成了一种具有高孔隙率的 IrCoNi 多孔空心纳米晶^[14]。密度泛函理论(DFT)模拟发现 Ir 与 3d 过渡金属合金化引起的配体效应，会导致 Ir 的 d 带中心远离费米能级。这种转变减弱了氧中间体的吸附，从而显著提高了 IrCoNi 催化剂在酸性电解质中 OER 性能的活性。

100

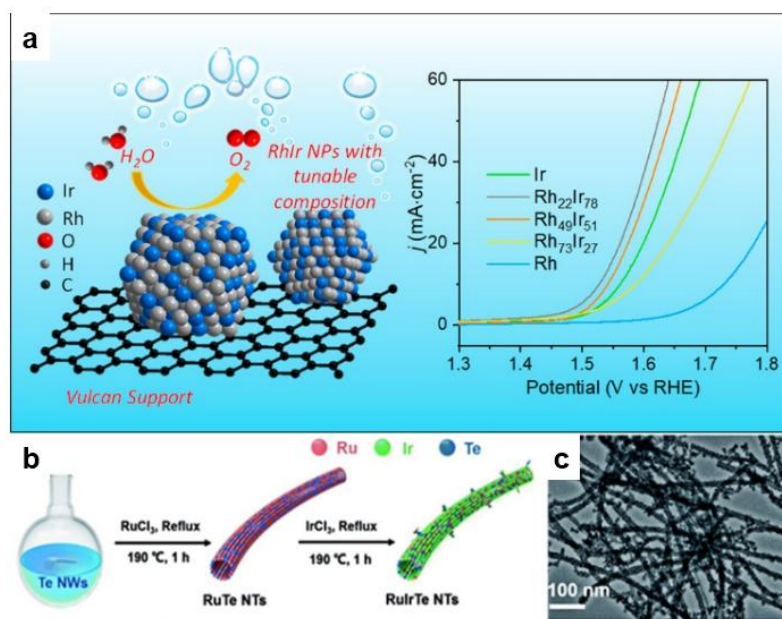


图 2 (a) $Rh_xIr_{(100-x)}$ 的合成示意图和 OER 性能图^[11]; (b) $RuIrTe$ 纳米管的合成示意图; (c) $RuIrTe$ 纳米管的 TEM 图^[12]

Fig.2 (a)Schematic illustration and OER performance of $Rh_xIr_{(100-x)}$ ^[11];(b)Schematic diagram of the synthetic route of the $RuIrTe$ NTs;(c)TEM images of the $RuIrTe$ NTs^[12]

105

2 铱基氧化物催化剂

2.1 单组分 IrO_2 基催化剂

除了金属 Ir，它们的氧化物在酸性环境中也表现出显著的 OER 活性，从而开发出高效的 IrO_2 基催化剂。近几十年来，人们采取了多种策略来提高这些氧化物的活性。在几种策略中，设计非晶态纳米结构在平衡 OER 活性和稳定性方面起着至关重要的作用。例如，Smith 等人通过光诱导分解法，使用乙酰丙酮盐作为前驱体，在导电玻璃上合成了一种非晶态氧化铱($\alpha-IrO_x$)薄膜(图 3a 和 3b)^[15]。这些 $\alpha-IrO_x$ 薄膜在酸性介质中对 OER 表现出优异的电催化性能，在 10 mA cm^{-2} 电流密度下显示出 220 mV 的过电位(图 3c)。值得注意的是，该方法为 $\alpha-IrO_x$ 在电极表面的沉积提供了一种低成本和可扩展的方法。Li 等人采用氨诱导造孔法制备了一种比表面积为 $363.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 的纳米多孔 IrO_2 催化剂，并有效地将其放大到几千克^[16]。该催化剂的结构导致了较低的电荷转移电阻、较低的过电位和较高的酸性 OER 活性耐久性。

110

115

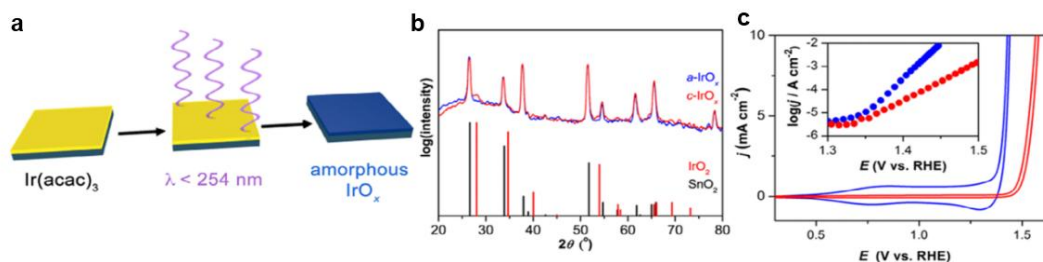


图3 (a) 非晶态 IrO_x 生成过程示意图; (b) $\alpha\text{-IrO}_x$ 和 c-IrO_x 的 XRD 图谱; (c) $\alpha\text{-IrO}_x$ 和 c-IrO_x 薄膜在 1.0 M H_2SO_4 中记录的循环伏安图(CV)^[15]

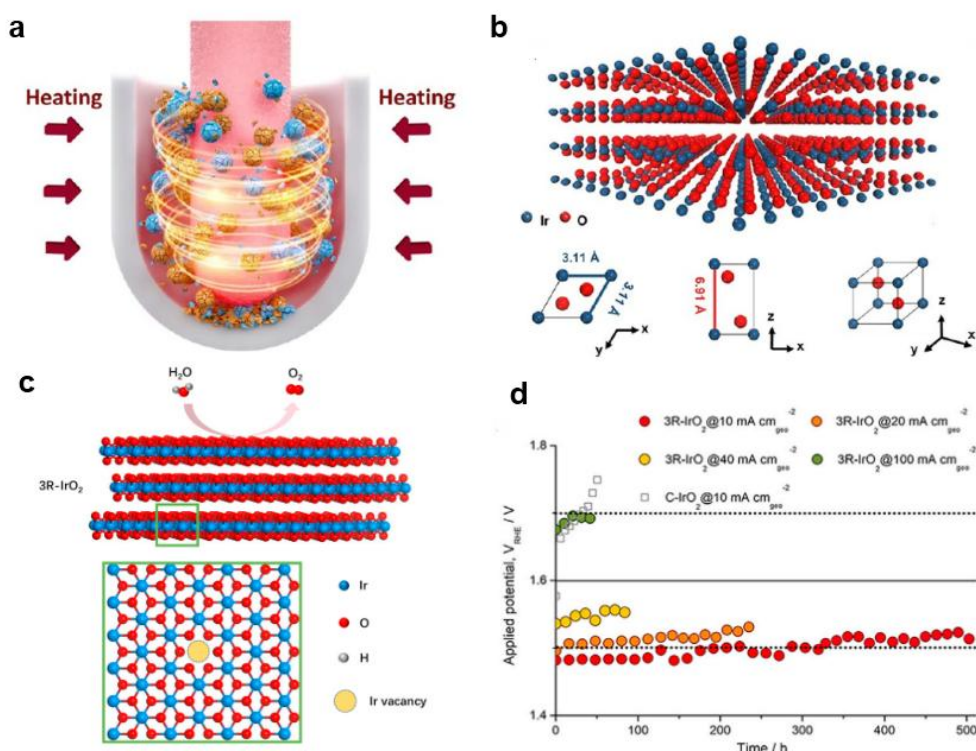
120

Fig.3(a) Illustration depicting the process of creating amorphous IrO_x ; (b) XRD patterns for $\alpha\text{-IrO}_x$ and c-IrO_x ; (c) Cyclic voltammograms (CVs) recorded on film of $\alpha\text{-IrO}_x$ and c-IrO_x in 1.0 M H_2SO_4 ^[15]

125

此外, 晶相和形貌调控也被应用于增强 Ir 基氧化物的性能。2021 年, Shao 与其团队设计出了具有 1T 或 3R 晶相的低维 IrO_2 纳米片, 因其具有独特的表面电子态、丰富的原子利用率以及随纳米层厚度减小而增强的相稳定性, 从而显著增强了 IrO_2 的催化活性和稳定性^{[17][18]}。如图 4a 和 4b 所示, 他们在强碱性环境中通过机械化学耦合热处理合成了 1T- IrO_2 , 电化学测试表明, 1T- IrO_2 在酸性电解质中过电位低至 197 mV^[17]。并且在单个 PEMWE 中, 1T- IrO_2 在 250 mA cm^{-2} 的电流密度下经过 126 h 连续电解后也几乎没有降解。他们把 1T- IrO_2 优异的 OER 活性和稳定性归因于共边 $[\text{IrO}_6]$ 八面体中优化的 Ir 位点以及在超薄的二维结构中, 1T- IrO_2 可以实现沿层间和层内的直接质子传输。Shao 等人还通过引入微波辅助法(图 4c) 制备了具有独特二维层状结构的 3R- IrO_2 ^[18]。3R- IrO_2 同样表现出了优异的催化活性 (10 mA cm^{-2} 电流密度下, 过电位为 188 mV), 并且在 511 h 稳定性测试后没有明显的性能衰减(图 4d)。这种性能的提升主要归功于 3R- IrO_2 特定晶相独特的电子结构和配位化学环境。

130



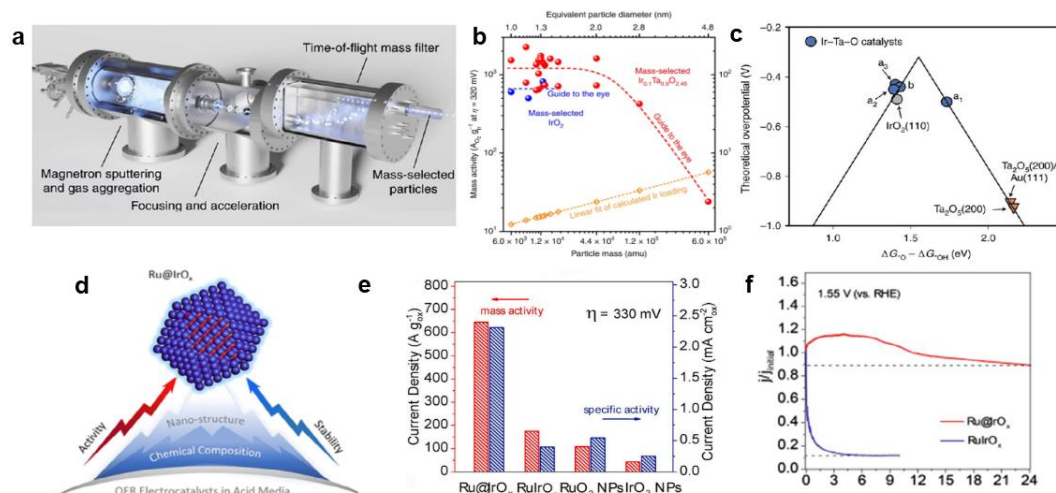
135 图 4 (a) 1T-IrO₂ 的制备示意图(色码:黄色小球, KOH; 蓝色球, IrCl₃); (b) 层状 1T-IrO₂ 的原子结构模型以及 1T-IrO₂ 晶胞模型图(底部)^[15]; (c) 3R-IrO₂ 的结构图; (d) 3R-IrO₂ 的稳定性测试^[16]

Fig.4 (a) Schematic diagram of the preparation of 1T-IrO₂ (color code: yellow ball, KOH; blue ball, IrCl₃); (b) Atomic structure model of the layered 1T-IrO₂. Unit cell model diagram of 1T-IrO₂ (bottom)^[15]; (c) The structure scheme of 3R-IrO₂; (d) Stability test of 3R-IrO₂^[16]

140 **2.2 多组分 IrO₂ 基催化剂**

由于单组分催化剂的可控性有限, 大量的报道倾向于采用合理的掺杂策略来提高电催化的本征性能。得益于主体元素和外来元素组成的差异, 外来元素可以显著优化主体的电子结构, 以及氧气释放途径的能量势垒。如图 5a 所示, Chorkendorff 与其合作者通过磁控溅射法成功合成了一系列铌钽氧化物催化剂^[19]。其中, 小于 2 nm 的 Ir_{0.1}Ta_{0.9}O_{2.45} 纳米颗粒在 320 mV 过电位下表现出 1.2 ± 0.5 kA g_{Ir}⁻¹ 的质量活性, 是 IrO₂ 的 2 倍(图 5b)。DFT 计算表明, Ta 的引入改变了 Ir 配位的环境, 降低的水分解自由能, 从而提高了催化剂的性能(图 5c)。除此以外, 外来元素的掺杂还被利用于调节 Ir 基催化剂的结构和结晶度。例如, Shan 等人多元醇法开发了一种核壳结构的 Ru@IrO_x 催化剂, 该催化剂由晶格应变显著的 Ru 核和部分氧化的 IrO_x 壳组成(图 5d)^[20]。测试结果表明 Ru@IrO_x 表现出最高的电流密度 644.8 A g⁻¹ (在 330 mV 的过电位下), 是 IrO₂ 纳米颗粒的 14.8 倍(图 5e)。结合 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线吸收光谱(XAS)等表征技术可知, 这种活性的提升主要来自 Ru 和 IrO_x 之间界面的电子再分布。Ru-IrO_x 异质结处的电荷再分布优化了氧中间体的吸附, 从而提高了 OER 活性。如图 5f 所示, 在 1.55 V_{RHE} 电位下进行的计时电流测试证明了 Ru@IrO_x 优异的稳定性, 即使在连续运行 24 h 后, 其活性损失也微乎其微。相比之下, RuIrO_x 经历了明显的活性下降, 在不到 1 h 的时间内失去了近 80% 的初始性能。Liu 等人则将 Li

元素引入了 IrO_2 从而构建 Li-IrO_x 催化剂, 他们通过 XAS 测试表明 Li 的引入会打破 IrO_2 的长程有序结构形成更多无序 $[\text{IrO}_6]$ 八面体, 从而导致 IrO_2 的无定形化^[21]。电化学测试表明 Li-IrO_x 过电位为 270 mV, Tafel 斜率为 39 mV dec^{-1} 。他们把这种活性的增强归因于 OER 过程中 Ir 位点的快速氧化和亲电 Ir-O 键的收缩。



160

图 5(a) $\text{Ir-Ta}_2\text{O}_5$ 合成过程示意图; (b) $\text{Ir-Ta}_2\text{O}_5$ 的质量活性; (c) Ir 掺杂 Ta_2O_5 (200)、 Ir 掺杂 Ta_2O_5 (200) / Au (111) 和 IrO_2 (110) 的理论过电位火山图^[19]; (d) Ru@IrO_x 核壳纳米晶的制备方案; (e) Ru@IrO_x 核壳纳米晶的质量活性; (f) Ru@IrO_x 和 RuIrO_x 电催化剂在 1.55 V 下的电流-时间计时电流响应^[20]

165

Fig.5(a) Schematic diagram of the ultrahigh vacuum mass-selective cluster source technique for the synthesis of $\text{Ir-Ta}_2\text{O}_5$; (b) Mass activity of $\text{Ir-Ta}_2\text{O}_5$; (c) Theoretical overpotential volcano plot of Ir -doped Ta_2O_5 (200), Ir -doped Ta_2O_5 (200)/ Au (111) and IrO_2 (110)^[19]; (d) Scheme of Ru@IrO_x core-shell nanocrystals; (e) Mass activity of Ru@IrO_x core-shell nanocrystals; (f) Current-time chronoamperometric response of Ru@IrO_x and RuIrO_x electrocatalysts at 1.55 V^[20]

170

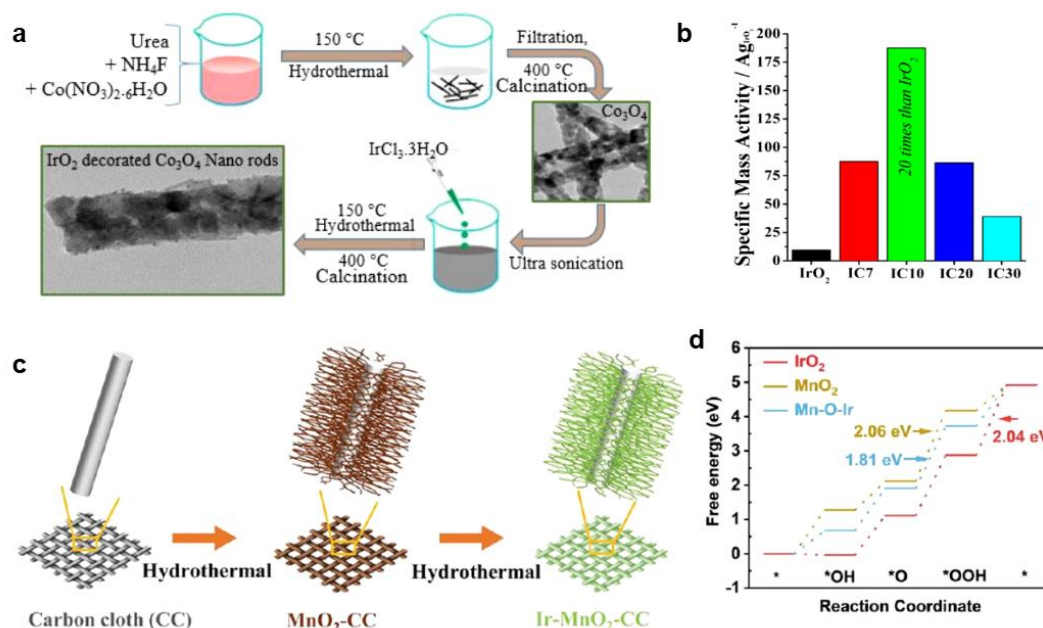
另外载体材料的引入不仅可以大幅减少 Ir 的用量, 而且通过载体与 IrO_2 的相互作用, 可以提升 Ir 基催化剂的性能。Zaman 等人采用水热合成法将微小的 IrO_2 纳米颗粒锚定在 Co_3O_4 纳米棒表面 (图 6a), 制备出高效的 Ir 基催化剂^[22]。测试结果表明与 IrO_2 相比, 最佳混合复合物的比质量活性提高了 20 倍 (图 6b)。金属阳离子的协同效应对金属电子结构产生了调制以及一维纳米棒基底的使用对催化剂性能的显著提升起了至关重要的作用。

175

Weng 等人以负载有 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的碳布 (CC) 为基底, 通过水热-氧化还原反应法驱动 Ir 物种在 MnO_2 基底上锚定形成 Mn-O-Ir 配位结构, 进一步作为 Ir 原子阵列的牢固的锚定位点 (图 6c), 这种结构使得催化剂在酸性环境中具有优异的 OER 活性和稳定性^[23]。电化学测试表明 Ir-MnO_2 (160)-CC 表现出 181 mV 的超低过电位, 并且在酸性介质中保持 180 h 的长期稳定性, 优于大多数已报道的电催化剂。密度泛函理论 (DFT) 计算进一步揭示了 Mn-O-Ir 配位结构的形成可以优化含氧中间体的吸附强度, 从而提高酸性 OER 活性和稳定性 (图 6d)。

180

Cheng 等人将 IrO_x 纳米颗粒沉积在 Ti 基纳米棒表面, 构建了 3D 结构^[24]。所得催化剂在酸性 OER 中表现出显著的催化活性 (过电位为 200 mV)。此外, 即使在 10 mA cm^{-2} 下进行 100 h 的计时电位测试和 700 次循环伏安测试后, 电位也没有明显的增加。



185 图 6(a)IrO₂ 修饰的 Co₃O₄ 纳米棒合成图; (b)IrO₂ 修饰的 Co₃O₄ 纳米棒的比质量活性图^[22]; (c)Ir-MnO₂-CC 的合成工艺; (d) IrO₂、MnO₂ 和 Ir-MnO₂ 的 ΔG 图的 DFT 计算^[23]

Fig.6(a)Illustration showing synthesis of IrO₂ decorated Co₃O₄ nanorods;(b)Specific mass activity of IrO₂ decorated Co₃O₄ nanorods^[22];(c)The synthesis procedure for the Ir-MnO₂-CC;(d)DFT calculations of ΔG diagram for IrO₂, MnO₂ and Ir-MnO₂^[23]

3 钙钛矿型催化剂

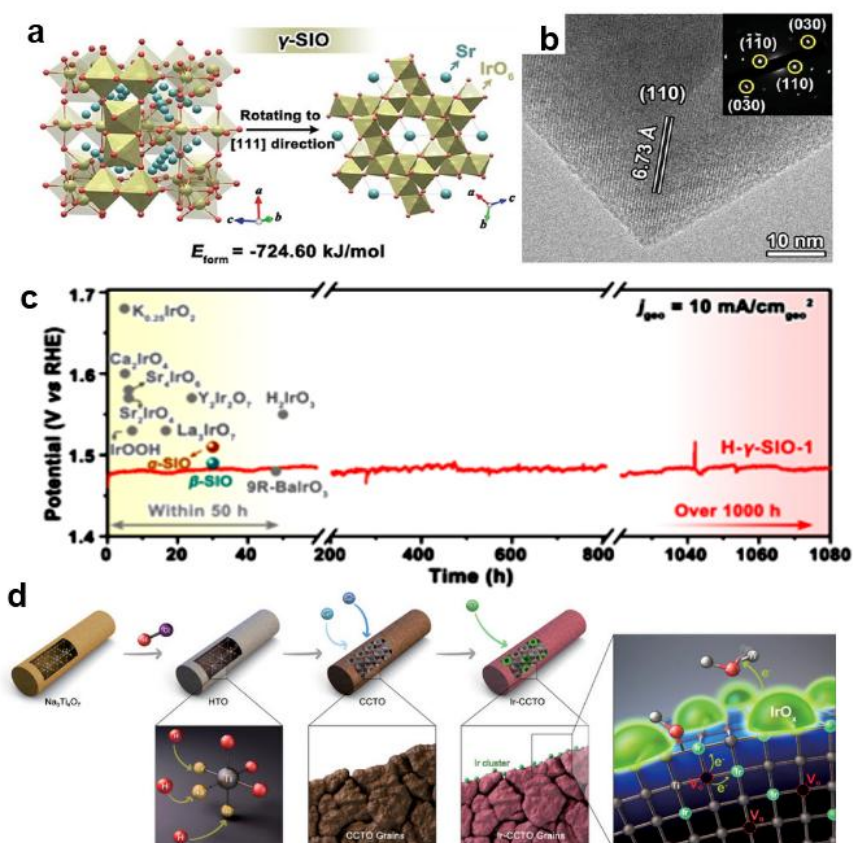
190 早在 1995 年, Kōtz 小组便报道了一系列具有不同晶体结构的 Ir 基催化剂^[25]。其中, 钙钛矿氧化物家族 (ABO₃) 由于具有 A 位和 B 位两种金属位点以及灵活的结构和可调节的价态等天然优势, 得到了极大的拓展和探索^[26-28]。钙钛矿的结构通式为 ABO₃, 通常情况下, A 位可以由碱土金属 (如 Ca、Sr、Ba 等)、稀土金属 (如 La 或 Pr) 或两者的组合组成。而 B 位通常会被一个过渡金属离子占据, 与氧离子和氧原子组成的六重八面体 (BO₆) 形成配位结构^[25]。2016 年, Jaramillo 团队首次证明了探索了钙钛矿氧化物在酸性水氧化反应中的应用^[26]。该团队通过脉冲激光法在 SrTiO₃ 衬底上制备了厚度为 60 或 100 nm 的 SrIrO₃ 薄膜, 并发现在电化学活化过程中, Sr 会从 SrIrO₃ 薄膜表面不断浸出形成 IrO_x, 最终在 30h 的活化过程后, 催化剂过电位最终达到 270-290mV。此后, 大量的 Ir 基钙钛矿氧化物被探索, 目的是减少 Ir 的负载量, 并提高质量活性和稳定性^[29-33]。Zou 等人报道了具有开放骨架结构的亚稳态钛酸锶 (γ-SiO) 的相选择性合成并转变为高活性、超稳定的析氧纳米电催化

195 剂的过程^[29]。如图 7a 和 7b 所示, 与前述具有致密结构的 SrIrO₃ 相比, 开放骨架的 γ-SiO 在酸中会发生快速质子交换而不发生骨架非晶化, 从而形成沿 (200) 晶面排列的金红石型纳米催化剂。这些独特的微观结构特征有利于电催化循环中羟基的氧化和 O—O 键的形成。因此, γ-SiO 纳米催化剂在酸性条件下表现出优异的催化能力 (过电位为 200mV), 并能保持超过 1000 h 的催化稳定性 (图 7c)。Maria 等人合成了一系列 Sr₂MIrO₆ (Ca, Mg, Zn) 双钙钛矿的催化剂, 并且发现 Sr₂CaIrO₆ 具有最优秀的催化性能 (在 10mA cm⁻² 的电流密度下, 过

200

205

210 电位为 250mV)^[31]。在酸性电解液中和首次催化循环过程中, Sr₂CaIrO₆ 中的 Sr 和 Ca 会以离子形式浸出, 从而导致钙钛矿表面发生重构, 形成由短程有序共边[IrO₆]八面体组成的开放结构, 这种结构是催化剂活性和稳定性提升的主要原因。Han 等人将 Ir 引入到 Ca₃Cu₄O₁₂ (CCTO)纳米带钙钛矿结构中(图 7d)^[34]。Ir 的存在可以提高了 M-O 共价性, 显著降低了电子转移能垒, 从而提高了 OER 活性。因此, Ir-CCTO 具有超高的质量活性, 在酸性 OER 中达到了 1000 A g_{Ir}⁻¹, 比基准 IrO₂ 催化剂高 66 倍。



215 图 7 (a) γ -SiO 的晶体结构; (b) H- γ -SiO 的 HR-TEM 图像; (c) H- γ -SiO 的计时电位曲线^[29]; (d) Ir- CCTO NBs 催化剂设计策略示意图^[34]

Fig.7(a) Crystal structure of γ -SiO;(b)HR-TEM images of H- γ -SiO;(c)Chronopotentiometric curves of H- γ -SiO^[29];(d)Schematic illustration of catalyst design strategy for Ir-CCTO NBs^[34];

4 烧绿石型催化剂

220 Ir 基烧绿石型催化剂的结构通式为 R₂Ir₂O₇, R 为稀土金属离子^[35-37]。与钙钛矿型催化剂类似, 具有高稳定性的 Ir 基烧绿石型催化剂, 也在 OER 中引起了广泛的关注^[38-40]。如图 8a 所示, Yang 等人采用溶胶-凝胶法制备了单相烧绿石型 Y₂Ir₂O₇ 电催化剂, 从而研究了烧绿石型催化剂中 Ir 的自旋轨道耦合和电子关联^[39]。在 1.55 V 电位下测得 Y₂Ir₂O₇ 电催化剂的比电流密度为 0.86 mA cm⁻² 催化剂, 比 IrO₂ 催化剂 (0.30 mA cm⁻²) 高约 3 倍, 并能在 10mA cm⁻² 的电流密度下维持 24h 的稳定性 (图 8b 和 8c)。通过分析 XAS 测试结构, 他们 225 提出 OER 性能的提升主要归因于 Ir 5d 态的 e⁻ 轨道中发生了单电子填充, 产生了自旋轨道

耦合。Zeng 与其团队同样通过溶胶-凝胶法制备了 $R_2Ir_2O_7$ ($R= Ho, Tb, Gd, Nd, Pr$) 多晶粉末 (图 8d) [40]。如图 8e, 电化学测试发现 $R_2Ir_2O_7$ 在 0.1 M $HClO_4$ 中的酸性 OER 活性强烈依赖于 R 的离子半径, 并随着 R 离子半径的增加而显著增加。在这些催化剂粉末中, $Pr_2Ir_2O_7$ 的催化性能最为优异, 在过电位为 300 mV 时质量活性最高, 为 $424.5 A g_{Ir}^{-1}$, 是商业 IrO_2 纳米颗粒 ($20.4 A g_{Ir}^{-1}$) 的 21 倍。随着 R 离子半径的增加, 电阻率测量表明烧绿石型氧化物经历了从绝缘体到半金属再到金属的转变。这种转变归因于随着 R 离子半径的增加, 导致 Ir 5d 带宽的增加, 从而降低了电子关联, 导致了催化剂粉末从绝缘体到金属的转变以及 Ir 5d 和 O 2p 轨道之间更强的杂化 (图 8f)。增强的导电性和 Ir—O 键的共价性有助于在 $Nd_2Ir_2O_7$ 和 $Pr_2Ir_2O_7$ 中观察到优异的 OER 活性。此外, Liu 等人报道了 Ir 掺杂 Ru 基烧绿石催化剂 ($Y_2Ru_{1.2}Ir_{0.8}O_7$) 表现出低的过电位, Tafel 斜率, 以及超过 2000 h 的高耐久性, 优于迄今为止报道的酸性介质中的性能 [38]。这种性能的提升主要归因于在 $Y_2Ru_{1.2}Ir_{0.8}O_7$ 中 Ir-O 与 Ru-O 键的增长, 促进了含氧中间体的形成, 抑制了活性位点的过度氧化。

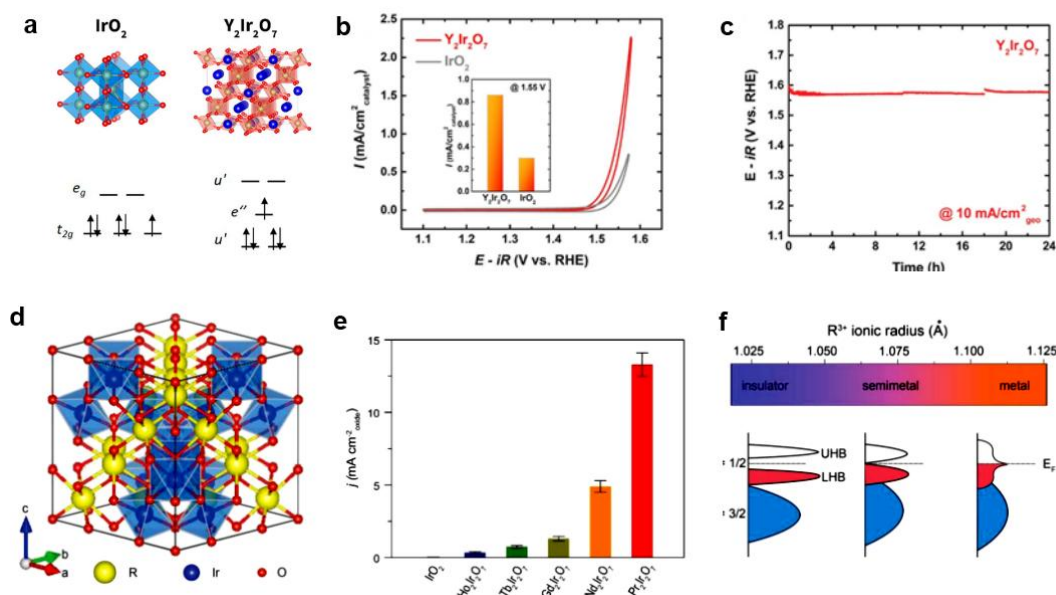


图 8 (a) $Y_2Ir_2O_7$ 的晶体结构和电子轨道; (b) $Y_2Ir_2O_7$ 的 LSV 曲线; (c) $Y_2Ir_2O_7$ 的 OER 稳定性测试 [39]; (d) $R_2Ir_2O_7$ 的晶体结构; (e) $R_2Ir_2O_7$ 的 OER 活性; (f) Ir 5d 轨道的电子相图和能带结构示意图 [40]

Fig.8 (a) Crystal structure and electron orbit of $Y_2Ir_2O_7$; (b) LSV curves of $Y_2Ir_2O_7$; (c) OER stability analysis of $Y_2Ir_2O_7$ [39]; (d) Crystal structure of $R_2Ir_2O_7$; (e) OER activity of $R_2Ir_2O_7$; (f) Electronic phase diagram and the corresponding schematic band structures of Ir 5d orbitals [40]

5 总结

总之, 寻找廉价、高效、稳定的酸性 OER 催化剂对于实现 PEMWEs 广泛部署具有至关重要的意义。随着创新的设计策略和先进的表征技术不断被提出, 使得在开发高效稳定的 Ir 基催化剂方面取得了许多重大进展。本综述概述了用于酸性 OER 的各种 Ir 基催化剂的最新进展, 包括贵金属纳米材料、合金、贵金属基氧化物、烧绿石、钙钛矿。尽管少数 Ir 基催化剂在 PEMWE 领域具有乐观的发展趋势, 但仍远不能满足产业需求。为了加快 PEMWE

250 的发展，仍需要解决一些问题，现将其总结如下：

(1) 具有较高的抗腐蚀性的酸性 OER 催化剂对于实现 PEMWE 大规模商业化具有至关重要的意义，然而目前广泛报道的 Ir 基催化剂的研究重点都集中在提升 Ir 基催化剂的活性上，对于提升 Ir 基催化剂稳定性的机理研究仍比较少；

255 (2) 部分 Ir 基催化剂如钙钛矿，烧绿石，在催化酸性 OER 过程中会发生结构改变，然而，受限于原位技术的发展，难以全面揭示 Ir 基催化剂的局部结构或中间产物的动态演化规律，因此从催化剂结构方面揭示催化剂性能提升原因仍面临着许多限制；

(3) 虽然许多目前报道的 Ir 基酸性 OER 催化剂在三电极体系下取得了优异的活性和稳定性，但是大多数 Ir 基催化剂的性能往往不能满足在 PEMWE 中的实际运行条件，因此对催化剂进行性能测定应该更注重实际运行情况下的活性与稳定性。

260 [参考文献] (References)

- [1] Glenk G, Reichelstein S. Economics of converting renewable power to hydrogen [J]. *Nature Energy*, 2019, 4(3): 216-222.
- [2] Lðre É, Stringer M, Svobodova K, et al. The social and environmental complexities of extracting energy transition metals[J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 4823.
- 265 [3] Herrington R. Mining our green future[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(6): 456-458.
- [4] Bamana G, Miller J D, Young S L, et al. Addressing the social life cycle inventory analysis data gap: Insights from a case study of cobalt mining in the Democratic Republic of the Congo[J]. *One Earth*, 2021, 4(12): 1704-1714.
- [5] Millet P, Mbemba N, Grigoriev S A, et al. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(6): 4134-4142.
- 270 [6] Minke C, Suermann M, Bensmann B, et al. Is iridium demand a potential bottleneck in the realization of large-scale PEM water electrolysis? [J]. 2021, 46(46): 23581-23590.
- [7] Shao X, Liang M, Kim M G, et al. Density - Controlled Metal Nanocluster with Modulated Surface for pH - Universal and Robust Water Splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(12): 2211192.
- 275 [8] Yi L, Feng B, Chen N, et al. Electronic interaction boosted electrocatalysis of iridium nanoparticles on nitrogen-doped graphene for efficient overall water splitting in acidic and alkaline media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 129034.
- [9] Pi Y, Zhang N, Guo S, et al. Ultrathin laminar Ir superstructure as highly efficient oxygen evolution electrocatalyst in broad pH range[J]. *Nano letters*, 2016, 16(7): 4424-4430.
- 280 [10] Zhu J Y, Xue Q, Xue Y Y, et al. Iridium nanotubes as bifunctional electrocatalysts for oxygen evolution and nitrate reduction reactions[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(12): 14064-14070.
- [11] Guo H, Fang Z, Li H, et al. Rational design of rhodium-iridium alloy nanoparticles as highly active catalysts for acidic oxygen evolution[J]. *ACS nano*, 2019, 13(11): 13225-13234.
- 285 [12] Li L, Wang P, Cheng Z, et al. One-dimensional iridium-based nanowires for efficient water electrooxidation and beyond[J]. *Nano Research*, 2022, 15: 1087-1093.
- [13] Liu M, Liu S, Mao Q, et al. Ultrafine ruthenium-iridium-tellurium nanotubes for boosting overall water splitting in acidic media[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(4): 2021-2026.
- [14] Feng J, Lv F, Zhang W, et al. Iridium - based multimetallic porous hollow nanocrystals for efficient overall - water - splitting catalysis[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(47): 1703798.
- 290 [15] Smith R D L, Sporinova B, Fagan R D, et al. Facile photochemical preparation of amorphous iridium oxide films for water oxidation catalysis[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(4): 1654-1659.
- [16] Li G, Li S, Xiao M, et al. Nanoporous IrO₂ catalyst with enhanced activity and durability for water oxidation owing to its micro/mesoporous structure[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(27): 9291-9298.
- [17] Dang Q, Lin H, Fan Z, et al. Iridium metallene oxide for acidic oxygen evolution catalysis[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 6007.
- 295 [18] Fan Z, Ji Y, Shao Q, et al. Extraordinary acidic oxygen evolution on new phase 3R-iridium oxide[J]. *Joule*, 2021, 5(12): 3221-3234.
- [19] Weng Y, Wang K, Li S, et al. High - Valence - Manganese Driven Strong Anchoring of Iridium Species for Robust Acidic Water Oxidation[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(8): 2205920.
- 300 [20] Zhang J, Fu X, Xia F, et al. Core - Shell Nanostructured Ru@Ir-O Electrocatalysts for Superb Oxygen Evolution in Acid[J]. *Small*, 2022, 18(15): 2108031.
- [21] 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.
- [22] Zaman W Q, Sun W, Zhou Z, et al. Anchoring of IrO₂ on one-dimensional Co₃O₄ nanorods for robust

- 305 electrocatalytic water splitting in an acidic environment[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(11): 6374-6380.
- [23] Weng Y, Wang K, Li S, et al. High - Valence - Manganese Driven Strong Anchoring of Iridium Species for Robust Acidic Water Oxidation[J]. Advanced Science, 2023, 10(8): 2205920.
- 310 [24] Cheng J, Yang J, Kitano S, et al. Impact of Ir-valence control and surface nanostructure on oxygen evolution reaction over a highly efficient Ir-TiO₂ nanorod catalyst[J]. ACS catalysis, 2019, 9(8): 6974-6986.
- [25] Ten Kortenaar M V, Vente J F, Ijdo D J W, et al. Oxygen evolution and reduction on iridium oxide compounds[J]. Journal of power sources, 1995, 56(1): 51-60.
- [26] Diaz-Morales O, Raaijman S, Kortlever R, et al. Iridium-based double perovskites for efficient water oxidation in acid media[J]. Nature communications, 2016, 7(1): 12363.
- 315 [27] Liang X, Shi L, Liu Y, et al. Activating inert, nonprecious perovskites with iridium dopants for efficient oxygen evolution reaction under acidic conditions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(23): 7631-7635.
- [28] Modeshia D R, Walton R I. Solvothermal synthesis of perovskites and pyrochlores: crystallisation of functional oxides under mild conditions[J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4303-4325.
- 320 [29] Yang L, Shi L, Chen H, et al. A Highly Active, Long - Lived Oxygen Evolution Electrocatalyst Derived from Open - Framework Iridates[J]. Advanced Materials, 2023, 35(12): 2208539.
- [30] Chen Y, Li H, Wang J, et al. Exceptionally active iridium evolved from a pseudo-cubic perovskite for oxygen evolution in acid[J]. Nature communications, 2019, 10(1): 572.
- 325 [31] Retuerto M, Pascual L, Torrero J, et al. Highly active and stable OER electrocatalysts derived from Sr₂MIrO₆ for proton exchange membrane water electrolyzers[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 7935.
- [32] Akbashev A R, Roddatis V, Baeumer C, et al. Probing the stability of SrIrO₃ during active water electrolysis via operando atomic force microscopy[J]. Energy & Environmental Science, 2023, 16(2): 513-522.
- [33] Zhang X, Su H, Sun X, et al. Quick evolution of edge-shared metal-oxygen octahedrons for boosting acidic water oxidation[J]. Nano Energy, 2022, 102: 107680.
- 330 [34] Thao N T T, Kim K, Ryu J H, et al. Colossal Dielectric Perovskites of Calcium Copper Titanate (CaCu₃Ti₄O₁₂) with Low - Iridium Dopants Enables Ultrahigh Mass Activity for the Acidic Oxygen Evolution Reaction[J]. Advanced Science, 2023, 10(16): 2207695.
- [35] Parrondo J, George M, Capuano C, et al. Pyrochlore electrocatalysts for efficient alkaline water electrolysis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(20): 10819-10828.
- 335 [36] Subramanian M A, Aravamudan G, Rao G V S. Oxide pyrochlores-a review[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1983, 15(2): 55-143.
- [37] Lebedev D, Povia M, Waltar K, et al. Highly active and stable iridium pyrochlores for oxygen evolution reaction[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(12): 5182-5191.
- 340 [38] Shih P C, Kim J, Sun C J, et al. Single-phase pyrochlore Y₂Ir₂O₇ electrocatalyst on the activity of oxygen evolution reaction[J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(8): 3992-3998.
- [39] Liu H, Zhang Z, Li M, et al. Iridium doped pyrochlore ruthenates for efficient and durable electrocatalytic oxygen evolution in acidic media[J]. Small, 2022, 18(30): 2202513.
- [40] Shang C, Cao C, Yu D, et al. Electron correlations engineer catalytic activity of pyrochlore iridates for acidic water oxidation[J]. Advanced Materials, 2019, 31(6): 1805104.
- 345