

贵金属阳极材料的应用与研究进展

徐明玥, 申兵伟, 王塞北, 张 巧, 谢 明, 陈 松*
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 贵金属阳极材料具有优异的电催化性能, 为提高其催化活性, 节能减耗减少其用量人们做了大量的研究。基于近十年来 50 余篇文献的分析, 本文综述了贵金属阳极材料在基础化学工业的广泛应用及研究现状。展示了不同贵金属阳极的特点、发展历程和应用领域。介绍了贵金属氧化物阳极在电解水、氯碱工业、工业催化和废水处理等方面的应用进展, 讨论了阳极材料的载体、控制形状、组成与物理化学特征之间的关系。对贵金属阳极材料的进一步发展及合理设计进行了展望。

关键词: 阳极材料; 贵金属; 电解水; 析氯反应; 催化

中图分类号: TQ151.2; TQ151.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)04-0077-10

Research progress and application of noble metal anode materials

XU Ming-yue, SHEN Bing-wei, WANG Sai-bei, ZHANG Qiao, XIE Ming, CHEN Song*
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Precious Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Noble metal anode materials have excellent electrocatalytic performance. In order to improve their catalytic activity, save energy and reduce consumption, a lot of research has been done. Based on the analysis of more than 50 literatures in the last 10 years, this paper reviews the extensive application and research status of noble metal anode materials in basic chemical industry. The characteristics, development and application fields of different noble metal anodes are presented. The application progress of noble metal oxide anodes in water electrolysis, chlor-alkali industry, industrial catalysis and wastewater treatment is introduced. The relationship among the carrier, control shape, composition and physical and chemical characteristics of anode materials is discussed. The further development and rational design of noble metal anode materials are prospected.

Key words: anode material; precious metal; brine electrolysis; chlorine evolution reaction; catalyst

金属阳极的应用历史已有一个多世纪, 在电镀、电解等金属电化学反应中, 大量使用金属阳极。早期实验室电解食盐水曾使用过铂电极、天然碳素电极、天然石墨电极, 还有磁性氧化铁电极、二氧化铅电极。1968 年 Beers 发明了钛基铂族氧化物电极, 开创了电极新时代^[1-2]。在电化学反应中, 贵金属阳极一般是由基体材料和导电的贵金属

氧化物活性涂层所构成。用作阳极的贵金属基材可由钛、钽、铌、锆、钨等制成。当在电解质中进行阳极极化时, 基体表面会被氧化而得到保护, 不会发挥它阳极作用而溶解。只有当极化电位过大时, 其氧化膜才会产生破坏, 因此涂覆的复合金属氧化物层对基材也起到一定的保护作用。涂层成分主要为促进特定的反应电催化剂、增加稳定性的组分、

收稿日期: 2021-10-21

基金项目: 国家自然科学基金(51767011, U1602275); 国家重点研发计划(2017YFB0305700); 云南省稀贵金属材料基因工程(202002AB080001-6)

第一作者: 徐明玥, 男, 硕士研究生。研究方向: 贵金属材料。E-mail: 89362790@qq.com

*通信作者: 陈 松, 男, 博士, 研究员。研究方向: 贵金属材料。E-mail: cs@ipm.com.cn

粘结剂和导电体等部分组成。金属氧化物代替元素单质有更优良的物理化学性质,涂层更薄与基材结合更紧密。钛的机械性、化学稳定性和电催化活性优越,且价格较低,适合做复合阳极基体材料^[3]。

贵金属及其氧化物在阳极析氧反应(OER)中具有优异的性能,现已被广泛研究。**Ru**、**Ir** 贵金属氧化物为金红石结构,其中 **Ru** 和 **Ir** 占据八面体中心位置,氧原子占据顶点的位置,八面体之间通过共用顶点相互连接。其他金属氧化物(通常为 **TiO₂**、**ZrO₂**、**SnO₂**、**Ta₂O₅**、**Nb₂O₅**)用于稳定晶格内的 **Ru** 阳离子,表现出半导体或绝缘特性。**Ru** 在形稳阳极(Dimensionally Stable Anode, DSA)中的实际摩尔含量为 30%,这是活性、稳定性、选择性和材料成本折中的结果。当 **Ru** 的摩尔含量大 50%时副反应($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, $E^\circ = 1.23 \text{ V vs SHE}$)加剧,从而降低电流效率,降低了 **Cl₂** 的纯度。**RuO₂** 是目前析氧反应活性最高的材料,但是其在酸性电解质中的稳定性较差^[4]。电沉积工艺制备的 **RuO₂** 的析氧反应性能优于化学合成的 **RuO₂**,但是该工艺制备的 **RuO₂** 的稳定性要差^[5]。**IrO₂** 是现阶段最合适的候选材料。理论计算表明,电催化剂性能优越的原因是在析氧反应过程中形成了稳定的中间体^[6]。混合金属氧化物有利于形成稳定中间体。除了 **Ru**、**Ir** 贵金属的电催化性能比较之外,有研究系统地比较了在酸性溶液中其他贵金属的析氧反应催化活性,结果表明析氧反应活性的顺序为 **Ir** $\approx$ **Ru** $>$ **Pd** $>$ **Rh** $>$ **Pt** $>$ **Au** $>$ **Nb** $>$ **Zr** $\approx$ **Ti** $\sim$ **Ta**^[7]。

理论上阳极析氧反应的发生,是因为金属氧化物表面析氧电位比对应的金属低/高氧化物对的标准平衡电极电位高。控制对的标准平衡电位越低,对金属氧化物表面析氧越有利^[8]。

由于 **RuO₂**、**IrO₂** 具有较低的氧化还原电势,容易发生析氧反应,因此,在节能环保领域的不断创新和突破为氧化物涂层设计提供新的思路。

贵金属氧化物阳极具有独特的物理、化学特性,可根据阳极发生的反应分为析氯阳极和析氧阳极。析氯阳极主要应用于氯碱工业、氯酸盐生产、次氯酸盐生产、高氯酸盐生产、二氧化氯的制取、海水淡化、有机物污水处理等领域;析氧阳极主要应用于过硫酸盐电解、电解有机合成、电解提取有色金属、水电解、工业废水处理、阴极保护等领域。本文通过对贵金属氧化物阳极在电解水、氯碱工业、废水处理以及工业催化中的应用,说明最近的研究进展。

1 在电解水析氢反应中的应用

1.1 电解水析氢反应的基本原理

氢气是理想的二次能源,清洁无污染,来源丰富。利用水电解制氢是最可靠的制氢方法,因为利用可再生的 **H₂O** 为原料,副产品只有纯氧,对环境没有负面影响。

根据电解质类型、工作温度,水电解可分为碱性电解、固体氧化物电解和质子交换膜电解^[9]。电解过程中,阴极的水还原生成 **H₂**,阳极的水氧化生成 **O₂**,但反应缓慢,能量转换效率低。因此,电极上需要电催化剂来加速反应。**Ir** 和 **Ru** 贵金属催化剂最常用。

在电解水发生的析氧和析氢反应中,贵金属电催化剂应具有以下特点:1) 提供反应物附着的高度活跃表面,并有助于快速去除产物;2) 导电性;3) 与电化学相关的机械稳定性,确保电极的寿命;4) 催化剂所含金属元素可提供较低的氧化还原电位。但是析氧反应的多电子转移慢于析氢反应的两电子转移,产生的过电位也远远高于析氢反应,析氧反应主导水分解反应总反应速率。因此,贵金属氧化物阳极催化剂效率是析氢反应的关键。尽管近年来取得了很大进展,但催化剂的性能在催化活性和稳定性方面仍然有待提高。

1.2 贵金属阳极析氢应用实例

2017 年,You 等^[10]将纳米颗粒 **Co₂P** 优化为 **Ag@Co_xP** 核壳异质纳米颗粒作为高效氧释放反应催化剂。实验表明由于 **Ag** 的加入,使 **Ag@Co_xP** 的催化活性比 **Co₂P** 高八倍。

2017 年,Islam 等^[11]制备了银纳米石墨烯(**rGO**)涂层的复合材料(**AgNPs@rGO/MIL-88B(Fe)**)。**Ag** 纳米颗粒增强了界面处电荷转移,提高了催化剂电催化水氧化性能。该催化剂在中性缓冲溶液中催化析氧反应显示出优异的催化性能(过电位为 395 mV 时,电流密度 1 mA/cm²),是在中性条件下最佳电催化水氧化催化剂之一。

冯坤^[12]制备出了双贵金属钙钛矿结构的 **La₂RhRuO₆**,并将其应用在碱性析氢反应测试中。实验结果表明在 1400℃条件下所得样品与商业 **Pt/C** 催化剂性能相近,且在碱性条件下稳定性非常好。该成果首次将双贵金属钙钛矿氧化物应用在碱性析氢反应中并展现出了出色的催化活性,为钙钛矿材料应用于高效电解水提供新的方向^[13]。

Zhu 等^[14]发现 Ruddlesden-Popper(RP)类型的氧化物 Sr_2RuO_4 呈层状结构，在碱性介质中析氢反应催化活性是最高催化剂之一。该结果表明氧化物晶体结构的改变可以提高电催化活性，为设计和选择高性能的电催化剂提供了新的研究思路。

郭立城^[15]发现无论是碱性环境下还是酸性环境下，异质结构的 Ru/RuO_2 都表现出优异的催化活性和稳定性。结构的变化使复合结构的界面产生电子效应，从而引起催化性能的提高。另外石墨烯基含氮配合物 Ir/NG 纳米复合材料同样在酸、碱性环境下在析氢反应和析氧反应中均具有良好的催化性能，从而有望开发成双功能催化剂，应用于全解水催化。

皮业灿^[16]提出一种制备超薄 Ir 纳米片组装体的合成方法。首次合成出新型二维 Ir 纳米结构，并且简化了负载步骤直接应用电催化实验，对 Ir 基纳

米材料的制备方法提供新选择，有借鉴意义。

Yin 等^[17]报道了一种纳米材料 $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。他们首先合成了单层纳米片 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为载体，通过加入 K_2PtCl_6 前驱体，得到超细的 Pt 纳米线。这种材料表现出优异的析氢反应催化活性、活性表面积以及降低阳极电催化过程中的过电位。单层的纳米片 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Pt 纳米线都具有很高的比表面积，提供大量的反应位点，也能进一步提高贵金属利用率，降低成本。另外，一些过渡金属的磷化物和硫化物纳米线，在碱性环境下也有较高的催化活性。在酸性条件下，大多数金属材料在这种强酸性和强氧化性的环境下会发生严重的溶解。目前只有 Ru 和 Ir 基材料在酸性条件下具有较好的析氧反应催化活性和稳定性。表 1 为贵金属材料的设计及其在电解水中的应用。

表 1 贵金属电极材料的结构及其在电解水反应的应用

Tab.1 design of precious metal materials and their application as the catalysts in hydrogen evolution reactions				
贵金属体系	制备方法	状态	结论	文献
Ruddlesden-Popper(RP)型氧化物 Sr_2RuO_4	来源于 RuO_2 、 SrCO_3 和 RuO_2 ，在乙醇介质中用高能球磨机在 400rpm 下混合 1 h。将均分散的混合物空气中于 1200℃煅烧 20 h。形成 Sr_2RuO_4 粉末。	Ruddlesden-Popper (RP)类型的层状结构氧化物 Sr_2RuO_4 。	Sr_2RuO_4 是碱性介质中活性最高的析氢反应催化剂之一	[13]
Ru/RuO_2 结构	二氰二胺、乙醇溶液，加入 10 mL 的 0.05 mol/L RuCl_3 溶液搅拌 0.5 h 至均一状态。真空烘箱 80℃，直至溶液中的固体全部析出。将固体转移至氧化铝瓷舟中，马弗炉煅烧经 100 min 至 500℃时，保温 2 h，得催化剂 Ru/RuO_2 。	Ru/RuO_2 异质结构	酸、碱性环境， Ru/RuO_2 都表现出非常优异的催化活性和稳定性。	[15]
Ir/NG (石墨烯基 Ir 含氮配合物)	1. IrCl_3 与吡啶配体溶于乙二醇与乙醚水溶液，氩气保护 120℃回流得铱基金属配合物。 2. 将 Ir 基金属配合物与石墨烯 G 按比例分散在乙醇溶液，搅拌蒸发得到黑色固体。氩气保护下 400℃条件下恒温 1 h，再经 5℃/min 的升温速率达到 900℃，烧结 2h。	Ir/NG 纳米复合材料	氮掺杂石墨烯基，在析氢反应和析氧反应中均具有良好的性能，可应用于全解水催化。	[15]
超薄 Ir 纳米片组装体(3D Ir)	在定量的 IrCl_3 、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、柠檬酸反应瓶中加入定量的苯甲醇、乙二醛，超声分散 1 h，转入聚四氟乙烯内衬的反应釜中，烘箱 200℃保湿 5h。	厚度小于 1.5nm 的超薄 Ir 纳米片组装而成	超薄 Ir 纳米片组装体表现出比 Ir 纳米颗粒和商业 Pt/C 催化剂更高的催化活性	[16]
无支撑的 2DRu 纳米片	以乙酰丙酮钌为金属前驱体，在尿素和异丙醇的作用下经水热法生成纳米片。	2DRu 纳米片具有 5~7 层原子厚度，均为 Ru 相。	超薄纳米片层最大限度暴露 Ru 原子催化活性位，加速了电荷转移，提高反应速率。	[18]
Ir 、 Ru 混合氧化物	氯铱酸(H_2IrCl_6)与三氯化钌(RuCl_3)溶解在 NaOH 溶液中，80℃下搅拌 1 h， HNO_3 调节 $\text{pH}=8$ ，沉淀物于空气中 600℃加热 30min。	部分固溶体	化学混合样品的析氧反应的电催化活性近似线性叠加，混合物的催化活性与制备方法相关。	[19]

续表 1 (Tab.1 continued)

贵金属体系	制备方法	状态	结论	文献
Fe ₂ O ₃ /Pd、 Fe ₂ O ₃ /Pt、 Fe ₂ O ₃ /Au	Fe(NO ₃) ₃ 水溶液, 取 10 μL 上述各溶液涂覆在清洁的钯/铂/金片上, 涂覆面积限制在 0.28 cm ² (直径 6 mm)的圆形区域内, 在空气中晾干。然后在空气中分别于 250℃、350℃和 450℃的温度下热解 1 h。	Pd-金属氧化物间的相互作用, 可以在金属氧化物/Pd 界面上构建稳定的氧化态的 Pd ^{δ+} 物种, 且其价态随载体变化可调。	Pd ³⁺ 的 Fe ₂ O ₃ /Pd 的析氧反应催化性能明显提升。Pd、Au 和 Pt 的电催化性能受其表面电子结构影响显著, 且可以通过金属-载体强相互作用进行有效调控。	[20]
NPC@RuO ₂	RuCl ₃ 水溶液与酵母菌悬浮液混合, 离心后冻干, 放入马弗炉保护气 900℃煅烧 2 h。	具有蛋黄结构的 RuO ₂ 纳米颗粒包覆 N/P 双掺杂碳(NPC@RuO ₂)	全解水降低电解水电压, 减少能耗提高 RuO ₂ 的催化活性和稳定性。驱动 10 mA/cm ² 的电流密度所需的电压仅为 1.5 V	[21]

贵金属电催化剂的高成本阻碍了水电解技术的商业化。尽管很多研究已经通过改变材料组成、形貌或用过渡金属取代贵金属来降低贵金属负载量, 但还没有取得显著进展。贵金属元素依然不能被完全替代。

2 钌、铱金属氧化物阳极在氯碱工业中的应用

氯碱工业是电解饱和食盐水, 阳极析氧或是析氯, 阴极析氢, 制取 NaOH、Cl₂、H₂、氯酸盐等基本工业原料。氯碱工业是电催化技术中最具能源和资源密集型的应用之一。但是, 氯碱工业能耗高, 目前其耗电量占全世界耗电量的 10%^[22]。因此, 从技术和应用上解决氯碱工业的高能耗问题成为可持续发展和缓解能源环境危机的关键问题, 对

社会经济发展贡献巨大。

18 世纪晚期实现了电解氯化钠水溶液制 Cl₂ 的规模化生产(阳极反应: 2Cl⁻→Cl₂ + 2e⁻, E[⊖] = 1.36 V vs SHE)。氯碱工业中为了提高阳极析氯的电流效率, 扩大析氯和析氧两个反应的过电位的差距, 尽量减少析氯反应的过电位, 增加析氧反应的过电位^[23]。1965 年发明的钛基贵金属氧化物涂层电极(形稳阳极)在增强析氯反应活性降低析氯过电位, 抑制析氧副反应发生且提高析氧过电位方面取得重大突破。该电极一般以钛为基体, 以一定比例的 RuO₂ 和 TiO₂ 为电催化剂基本组分的金属氧化物电极。因其对析氯反应有良好的电催化活性, 且稳定性好耐腐蚀而受到广泛关注。表 2 是几种具有代表性钛基形稳阳极探索研究, 其最主要目的就是改善电极的催化活性、稳定性和使用寿命, 增加“氧氯差”, 以达到节能低耗的目的。

表 2 贵金属氧化物阳极探索与研究

Tab.2 Exploration and study of noble metal oxide anodes

贵金属体系	研究目的	制备方法	状态	结论	文献
Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂	比较不同的 DSA 阳极在次氯酸盐氧化中的行为, 阐述氯酸盐工艺中阳极性能的局限性	亚硝酰基硝酸钌为原料, 采用喷雾冷冻干燥法制备 RuO ₂ 纳米晶, 在空气中 400℃退火。	钛网涂层 DSA 电极	电极表面的选择性是由于氯的析出和次氯酸盐氧化对电极表面相同活性位点的竞争, 所以需要优化 DSA 电极, 以达到抑制氯酸盐和氯化物对活性点的竞争, 增加析氯活性。	[24]
RuO ₂ -TiO ₂ /TNTs (纳米管阵列)	RuO ₂ -TiO ₂ 催化效率的提高	1) 预处理后钛片作阳极, HF 为电解液进行阳极氧化, 纳米多孔 TiO ₂ /Ti 在马弗炉 475℃保温 2 h。2) 以 RuCl ₃ 和 Ti(OC ₄ H ₉) ₄ 配成涂敷液, 涂敷在 TNTs/Ti 和预处理的 Ti 片表面, 放到马弗炉中热氧化, 冷却至室温, 然后重复上述步骤。最后一次热氧化 2 h 后随炉冷却至室温。	钛片长出管状阵列结构的多孔状氧化膜管径 83 nm, 壁厚约 18 nm。涂层分布较均匀。	RuO ₂ -TiO ₂ /TNTs 阳极涂层烧结温度为 500℃时, RuO ₂ 、TiO ₂ 与 TNTs 管壁中的 TiO ₂ 形成固溶体, 增加基体与涂层的结合力, 增加催化剂的寿命。	[25]

续表 2 (Tab.2 continued)

贵金属体系	研究目的	制备方法	状态	结论	文献
Ti 基 Ru、Ir 涂层电极	海水淡化装置排放的浓盐水回收	在盐水中加入亚氯酸钠，在 40℃下进行电解反应。	DSA 涂层电极	在连续电解过程中，当阳极电解液的流速 120 mL/min，30 min 后会产生恒定浓度为 0.9mmol 的二氯化氯。	[26]
多壁碳纳米管负载 IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	用作盐水隔膜电解槽的阳极。	在 350℃~550℃的不同焙烧温度下，在钛电极上合成了 IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ 多壁碳纳米管(MWCNT)复合涂层	DSA 涂层电极	裂缝密度下降，IrO ₂ 晶体取向从 (101)平面趋向于稳定的(110)面，透导压力使多壁纳米管的管状结构变为层状和片状形态。	[27]
用于氯气生产超过 10 年的 RuO ₂ -TiO ₂ /Ti 和 IrO ₂ -RuO ₂ -TiO ₂ /Ti 阳极	观察阳极表面形态变化能及 Ru、Ir 元素溶解情况	典型的热氧化法制备的 DSA 阳极。	DSA 涂层电极	RuO ₂ -TiO ₂ /Ti 阳极：钌溶解 43%，形成直径不到 1 μm 的空洞；氧化层部分脱落，但结构未发生变化；IrO ₂ -RuO ₂ -TiO ₂ /Ti 阳极，铱下降 15%，钌下降 14%，氧化涂层导电成分选择性溶解。可以得出铱增强了 RuO ₂ -TiO ₂ 的耐久性。	[28]

Palma-Goyes 等^[29]研究了 Ti/RuO₂-ZrO₂-Sb₂O₅ 阳极的析氯性能，Sb₂O₅ 对导电性能贡献较大，而 ZrO₂ 则是增强阳极涂层的结合度，延长了使用寿命。嵇雷等^[30]研究了钌锡的比例对 Ti/RuO₂-IrO₂-Sb₂O₅ 阳极析氯性能的影响，得出涂层中随着钌含量增加，阳极的析氯电位存在一个极小值，阳极的使用寿命则会出现一个极大值，综合考虑钌锡比为 2:7 最佳。潘建跃等^[31]在 IrO₂-Ta₂O₅ 阳极中间层中加入 PtTi₃，制备出了 Ti/PtTi₃/IrO₂-Ta₂O₅ 电极。实验得出该电极活性表面积较大且催化活性良好。

徐海波等^[32]发现 TiN 基体更为稳定，可替代 Ti 作为催化电极的载体。胡杰珍等^[33]采用浸渍-热分解法制备了含 IrO₂-TiO₂ 中间层的 Ti 基 IrO₂ 电极，研究表明，中间层 IrO₂-TiO₂ 的加入提高了电极的催化活性和 Ti 基 IrO₂ 电极的使用寿命，制备 Ti 基 IrO₂ 电极的最佳条件为烧结温度 450℃，中间层 Ir:Ti 原子比为 2:3。

实验发现，除了 RuO₂ 在硫酸中的抗腐蚀性能比 IrO₂ 差，RuO₂ 的析氧催化活性要优于 IrO₂^[34]。且 IrO₂ 价格较为昂贵，阳极制备成本较高。因此在 IrO₂ 和 RuO₂ 等活性氧化物涂层中掺入非贵金属氧化物，以期降低阳极的制备成本。

3 贵金属氧化物阳极在有机废水处理中的应用

在诸多难降解废水处理技术中，电化学水处理技术经济、易于建造和操作，电极替代有机物氧化的固定活性表面并将有机物氧化为 CO₂ 和 H₂O，更

重要的是不需要额外添加化学试剂。唯一的要求就是废水要有足够的导电性。

电化学水处理技术是指在特定电化学反应发生时，外加电场作用下，实现电催化氧化过程机制或与物理过程结合，去除废水中的有机污染物。在电解过程中，有机物的氧化过程主要是通过直接与阳极交换电子(直接氧化)和通过电解过程中的活性物质(间接氧化)两种方式。间接氧化中的活性物质有羟基自由基(·OH)、超氧自由基(·O₂)、H₂O₂、·ClO 等，最终将有机物降解为 CO₂ 和 H₂O 等无机物^[35]

阳极材料是电化学氧化技术中的关键组成部分，目前国内外国应用比较广泛的各类电极有石墨电极、掺硼金刚石电极及形稳阳极(DSA)，其中涂层在阀金属(Ti、Zr、Ta、Nb、Hf、W)上的铂族金属氧化物电极备受关注。钛基贵金属氧化物阳极目前研究较多，处理有机废水的电化学性能比较优越。钛基铱系(Ti/IrO₂)、钛基钌系(Ti/RuO₂)电极在电化学处理废水时具有较好的效果，但电极表面的催化活性和涂层的稳定性还有待于进一步提高。其他如钛基锰系(Ti/MnO₂)、钛基铅系(Ti/PbO₂)、钛基锡系(Ti/SnO₂)等电极虽然成本较低，但催化效率及使用寿命较差，难以工业应用。

电极材料在电解时析氯反应会伴有析氧反应的发生，为了满足有机物降解的需求，电极应具备较低的析氯电位和较高的析氧电位及耐腐蚀等性能，通常的钛基铱系、钛基钌系电极满足不了这种苛刻的工作环境，对其性能的改进成为电化学氧化有机废水的研究热点，如表 3 中改性 RuO₂ 和 IrO₂ 阳极性能对比。

表 3 贵金属氧化物阳极制备的方法与应用结果对照

Tab.3 Comparison of the synthetic methods and the performances of DSA-type electrodes

污染物	电极	实验条件	化学需氧量(COD)、总有机碳(TOC)去除率	结论	文献
苯酚-甲醛	Ti/Ru _{0.3} Ti _{0.7} O ₂	苯酚-IC=0.425 mol/L, 甲醛=67.0 mol/L, SE: NaCl(1.0 mol/L), pH=5.5, j=40	TOC=68	分别研究了 Na ₂ SO ₄ 和 NaNO ₃ 为电解质时去除效果, NaCl 存在的情况下去除率更高。电极耐腐蚀性良好	[36]
酸性湖蓝染料	Ti/IrO ₂	IC=500 mg/L, SE:Na ₂ SO ₄ , j=30	COD=60, %CE=3, TEC=254	与析氧反应(OER=1.3 V vs SCE)相比, 染料氧化速度较慢。	[37]
活性红 120	Ti/IrO ₂ -RuO ₂	120 mL, 1 mol/L HClO ₄ , 5 h	TOC=10 (25°C), TOC=40 (80°C), COD=43 (j=50mA/cm ²), COD=32 (j=15mA/cm ²), 瞬时%CE=1	只发生选择性氧化。提供 26 Ah/L 电荷, COD 去除率可达 60%	[38]
苯酚	Ti/IrO ₂ -Pt	IC=8 mg/L, SE=0.3 mg/L, NaCl 50 min, j=10	TOC=100	OER 电位 1.2 V vs SCE。TOC 去除率随电流密度的增大而增大	[39]
	Ti/RuO ₂ -Pt	IC=8 mg/L, SE=0.3 g/L, NaCl 30 min, j=10	TOC=100	OER 电位 1.58 V vs SCE	
草酸	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	IC=0.1 mol/L, FR=1.2 L/min, 25°C, j=17	COD=91 至 95, 瞬时%CE=62 至 66	监测完全矿化时间(778 min)。去除率随样品流速和外加电流密度的增大而增大	[40]
		IC=0.1 mol/L, FR=0.2 L/min, SE=5 g/L NaCl, 25°C, j=39	COD≥98	耗时 334 min	
活性蓝 4	Ti/(RuO ₂) _{0.7} -(Ta ₂ O ₅) _{0.3}	IC=100 mg/L (50 mL), SE=Na ₂ SO ₄ , j=50	TOC=20	在氯离子存在的情况下, COD 去除率从 30%提高到 80%。	[41]
活性橙 16	Ti/Ru _{0.3} Sn _{0.7} O ₂	IC=100 mg/L (50 mL), SE=Na ₂ SO ₄ , j=50	TOC=27		
活性艳红 K-2BP	Ti/RuTiIr SnMn 氧化物	100 mg/L (200 mL), j=30, FR=50 mL/min, SE: NaCl (0.4 g/L)		Ti/RuTiIrSnMn 电极电解, NaCl 的存在, 促进 K-2BP 在酸性高温环境下的降解。	[42]

龙萍^[43]以钌基系列氧化物和稀土 La 为主要研究对象, 研究发现 La 的添加能够通过提高表面粗糙度增加孔隙率有效地促进 RuO₂ 电极表面的活性, 使电极的过电位下降, 交换电流密度增大, 有利于析氯反应的进行。

王晓培^[25]采用 Pechini 法制备了 Ti/RuO₂-SiO₂ 试样。范洪富等通过加入铈、钽新元素制备了多元涂层的 Ti/RuO₂-IrO₂-TaO₂ 电极。电极的析氯电位明显降低, 析氯的选择性也有所提高, 电极活性涂层的电催化活性也有增强。赵小云^[44]在 Ti/RuO₂-IrO₂ 电极涂层中掺入适量的 Ce、Si 等元素, 在混合体系中 SiO₂ 热稳定性高并且其无定形结构易于分散均匀; CeO₂ 有助于优化涂层表面形态结构, 改善催化性能。Ce 和 Ru 的氧化物协同作用可以降低析氯电位。

Eloy 等^[45]用热氧化法制备了 Ti/Ir-Pb、Ti/Ir-Sn、Ti/Ru-Pb、Ti/Pt-Pd 和 Ti/RuO₂ 贵金属复合氧化物阳极, 在恒电流 Ph=7.0 的 Na₂SO₄ 溶液中降解甲基橙偶氮染料, Ti/Ir-Pb、Ti/Ir-Sn、Ti/Ru-Pb 脱色

率达到 96%~98%, Ti/Pt-Pd 和 Ti/RuO₂ 阳极脱色率较低。阳极氧化能力依次为 Ti/RuO₂<Ti/Pt-Pd<Ti/Ru-Pb<Ti/Ir-Sn<Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Pb 阳极可实现 76.0%的矿化。复合金属氧化物阳极比仅由单一贵金属氧化物组成的阳极具有更高氧化能力。在复合贵金属氧化物阳极中, Ir 比 Ru 更具优势, 因为有机物在 Ir 表面有更大的吸附作用, 从而有利于氧化反应, 其氧化产物为短直链脂肪族羧酸。

采用贵金属氧化物电极去除废水中的有机物是环保节能的有效工具。电极的性质、污染物和操作条件相互协调, 来消除有机物。电极的物理和化学性质可以通过适当的工艺技术来调节, 以达到目的。如 IrO₂ 和 RuO₂ 的 OER 电位最低, 但该类电极的析氧反应与有机物氧化反应存在竞争关系, 而 SnO₂ 和 PbO₂ 对有机物的氧化表现出非常好的电催化活性, 对羟基自由基的产生表现出电催化活性, 因此掺杂 SnO₂ 和 PbO₂ 的 Ru-Ir 系电极具有高的稳定性、电化学和电催化性能。过渡金属掺杂贵金属氧化物电极已大规模用于电化学废水处理工业中。

4 钌、铱金属氧化物阳极的其他应用

除了在电解水、氯碱和废水处理方面的诸多实际应用外, 贵金属由于其优越的催化性能, 在燃料电池、废气净化、生物医学、甲苯、甲醛、醇类、卤代芳香化合物氧化等领域中还有着诸多应用。许多理论和实验表明, 钌和铱氧化物催化剂具有良好的析氧反应动力学^[46]。为了最大限度地减少贵金属的使用, 并提高其催化性能, 主要通过组成优化和结构优化来实现高效的贵金属电催化剂。

4.1 组成优化

一般来说, 纳米微体的组分优化主要目的是减少贵金属的用量, 提高活性位点的本征催化效率。因此, 首先要找出析氧反应的实际活性物质, 但是高过电位进行的析氧反应可能会产生相变, 带来一定的困难; 其次要合理引进外来原子对活性点进行修饰, 因为电子结构和几何结构的修饰导致成键能向析氧反应中间体在催化剂表面的吸附方向转移。引入过渡金属原子的协同效应或几何效应对电催化行为影响很大, 通常会使得催化活性显著提高。Sun等^[47]将铜原子引入 IrO_2 晶格, 并揭示了具有独特电子结构($3d^{10}4s^1$)的掺杂铜原子如何影响主体 IrO_2 晶格结构, 最终影响析氧反应催化行为。在 IrO_2 的金红石结构中 Cu 的替代产生强 Jahn-Teller 效应使顶端 Ir-O 键拉长, 在晶格中诱导部分氧缺陷, 改变了 IrO_6 八面体几何结构。提升 5d 轨道($t_{2g}^5 e_g^0$)简并度, 降低了 d_{z^2} 并增加了 d_{xy} 轨道能量。因此, 掺杂过渡金属元素调节 Ir 位点的 t_{2g} 和 e_g 轨道的电子排布, 可以有效提升析氧反应的催化效率。Diaz 小组^[48]提出用原子半径较小的镧系元素和钇原子掺杂, 引起的晶格应变可以削弱对氧中间体的吸附能, 有助于 IrO_2 催化性能的改善。

4.2 结构优化

组成优化可改变贵金属催化剂的化学性质(电子结构或表面化学物质), 而结构优化能够改变它们的物理性质(表面积或电子转移, 金属和载体之间的相互作用)。通过组成优化产生高能活性位点, 结构优化则增加活性位点的密度和利用率。现已设计出各种结构的催化剂, 包括零维(0D)的纳米团簇(NCLs)、纳米颗粒(NPs)、纳米笼(NCAs)、纳米框架(NFs), 一维(1D)的纳米管(NTs)、纳米线(NWs), 二维(2D)纳米片(NSs), 三维(3D)纳米线网络(NNs)、气凝胶等。

减小纳米颗粒的尺寸, 实现活性点暴露, 可以最大限度的利用活性位。因此选择合适的载体相对比较困难。Fu 等^[49]报道了具有窄尺寸分布的 IrM ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$) 纳米笼的一步合成法。该方法无表面活性剂在碳载体上原位生长, 减少有机配体去除步骤, 避免了活性位点的覆盖。适当的载体还可以调节界面相互作用, 以优化催化剂和载体的物理化学性质, 包括负载量、活性表面积、电子结构、耐腐蚀性、电荷转移率, 每个参数对调节固有催化活性和稳定性都有明显的影响。Mehdipour 等^[50]在 $350^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$ 的不同煅烧温度下, 合成了铱基 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 多壁碳纳米管涂层电极, 涂层的无定形结构提高了低过电位下的析氧反应活性, 但高温下形成的氧化物会阻碍涂层的导电性。

碳负载 Pt-M 双金属纳米粒子($M=\text{Ru}, \text{Os}, \text{Mo}$ 和 Sn)的研究已经在低温燃料电池领域应用, 但其活性和稳定性有待提高。铱基合金纳米粒子的研究很少, 原因是使用贵金属的成本相对较高^[51]。

肖雨辰等^[52]用水热法合成了铂铱合金纳米颗粒催化剂, 对比发现纳米立方的暴露(100)面具有最高的甲醇电氧化活性, 而纳米八面体的(111)面对硝基甲苯选择性氢化反应速率最快。

Endo 等^[53]用热解法在玻璃碳基底上沉积了 Pt-Ir、Pt-Ru 等 Pt 基双金属电极, 作为电氧化 NH_3 的阳极, 发现 Pt-Ir 的 NH_3 氧化起始电位比纯 Pt-Ir 更低(-0.6V vs 0.1V), Mao 等^[54]合成了具有高晶面指数 {711} 的 Pt-7Ir 纳米晶, 归功于表层 Ir 原子对析氢反应的抑制及高指数的阶梯状高能晶面, 这些纳米晶催化剂表现出了对 N_2 向 NH_3 加氢反应的高法拉第效率(40.8%)、高活性($28\text{ }\mu\text{g}/(\text{h}\cdot\text{cm}^2)$ @ 0.3 V vs RHE)、以及高选择性(无 N_2H_4)。

Pt 和 Au 负载型催化剂有更出色的催化氧化甲醛活性, 且在室温下就可达到对甲醛的完全去除。影响贵金属催化剂催化氧化甲醛活性的因素众多, 如载体的种类、催化剂制备方法、贵金属粒径大小和分散性等都是影响活性高低的关键性因素。

贵金属纳米颗粒被用作多相催化剂, 氧化态中由于正电阳离子而产生的诱导、稳定效应, 金属离子在氧化物中的行为方式在很大程度上取决于其他离子的存在。其特征组在于组分之间的特定相互作用、不同的电子性质和通常独特的形态。某些无机氧化物(例如 WO_3 、 MoO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 V_2O_5 和 CeO_2)和钼或钨的多金属氧酸盐以不同于简单分散在电极区域上的方式影响负载金属中心。此外, 载

体可以改变催化金属纳米颗粒的活性, 从而影响其化学吸附和催化性能。它们可以在低电势下生成-OH 基团, 从而诱导钝化 CO 吸附物(例如 Pt 上)的氧化; 它们可以潜在地破坏 C-H 键; 并且它们可能在乙醇氧化过程中削弱 C-C 键。对这些问题的处理与设计, 使得贵金属材料在催化剂中使用更加合理、可控和可持续。

5 结语与展望

本文所述贵金属阳极材料包括贵金属及合金阳极、贵金属复合氧化物阳极、涂层电极等。在复合氧化物电极中, 电极基材的选择与处理非常重要, 它直接决定基体和复合氧化物结合度。其需要同时具备高催化活性、高稳定性、高选择性以及高电导率等条件。随着贵金属阳极的制备技术和应用方向的不断发展, 对电极性能要求越来越高。在工业生产应用过程中存在催化机理不明确、易产生钝化层、电解产物不纯等诸多问题。因此根据国内外关于贵金属阳极的研究现状, 未来贵金属阳极的研究重点应从以下三个方面展开:

1) 在理论研究方面, 探究不同元素、组分、晶型对贵金属阳极催化性能的影响, 同时对电解反应的催化机理进行深入研究, 进一步完善电极的导电机理、催化机理以及电极失活机理。使析氯或析氧催化性能与稳定性最佳统一。

2) 在电极制备方面, 创新电极的制备方法, 省时减耗; 结合纳米技术研发具有纳米尺寸表面结构、涂层/中间层多元化电极, 增加电极的活性位点数量, 提高电解效率; 利用耐腐蚀、高电导率的复合材料提高电极的稳定性, 避免电极失活, 以延长电极的使用寿命。

3) 在电极应用方面, 在实际应用过程提高电极的选择性催化能力, 简化工艺流程, 设置温和的反应条件, 避免电解过程中副产物的产生, 扩大电极的应用方向; 加强电极电解与其他应用协同处理能力, 降低电解能耗; 简化电极制备方法, 降低电极生产成本。

参考文献:

- [1] 张招贤. 涂层钛电极的研究和应用[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(4): 1-7.
ZHANG Z X. Research and application of coated titanium electrode[J]. Rare Metals Letters, 2004, 23(4): 1-7.
- [2] 陈康宁. 金属阳极[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1989.
- [3] CHEN K N. Dimensional stable anode[M]. Shanghai: East China Normal University Press, 1989.
- [3] 许立坤. 阴极保护用金属氧化物阳极研究[D]. 天津: 天津大学, 2005.
XU L K. Study on mixed metal oxide anodes for cathodic protection [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005
- [4] GE R, LI L, SU J, et al. Ultrafine defective RuO₂ electrocatalyst integrated on carbon cloth for robust water oxidation in acidic media[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(35): 1901313.
- [5] YOUSEFPOUR M, SHOKUHY A. Electrodeposition of TiO₂-RuO₂-IrO₂ coating on titanium substrate[J]. Superlattices and Microstructures, 2012, 51(6): 842-853.
- [6] SORIANO-LOPEZ J, SCHMITT W, GARCIA-MELCHOR M. Computational modelling of water oxidation catalysts [J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2018, 7: 22-30.
- [7] PITTKOWSKI R, KRTIL P, ROSSMEISL J. Rationality in the new oxygen evolution catalyst development[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2018, 12: 218-224.
- [8] 王雅琼. 含 Sb-SnO₂ 中间层的钛基金属氧化物电极的结构与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
WANG Y Q. Study on the structure and characteristics of Ti-based metal-oxide electrodes with Sb-SnO₂ intermediate layers[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.
- [9] GONG M, WANG D Y, CHEN C C, et al. A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction[J]. Nano Research, 2016, 9(1): 28-46.
- [10] HOU Y, LIU Y, GAO R, et al. Ag@Co₂P core-shell heterogeneous nanoparticles as efficient oxygen evolution reaction catalysts[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 7038.
- [11] ISLAM D A, BARMAN K, JASIMUDDIN S, et al. Ag-nanoparticle-anchored rGO-coated mil-88b (Fe) hybrids as robust electrocatalysts for the highly efficient oxygen evolution reaction at neutral pH[J]. ChemElectroChem, 2017, 4(12): 3110-3118.
- [12] 冯坤. 金属基纳米复合材料的高效电化学分解水研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.
FENG K. Metal-based nanocomposites for efficient electrochemical water splitting[D]. Suzhou: Soochow University, 2020.
- [13] SAVANI C D, IRVINE J T S. La-doped SrTiO₃ as anode material for IT-SOFC[J]. Solid State Ionics, 2011, 192(1): 491-493.
- [14] ZHU Y, TAHINI H A, HU Z, et al. Unusual synergistic effect in layered Ruddlesden-Popper oxide enables ultrafast

- hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-9.
- [15] 郭立城. 钌基、铱基复合材料的制备及其电解水性能的研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2019.
- GUO L C. Preparation of ruthenium and iridium matrix composites and study on water electrolysis performance [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019.
- [16] 皮业灿. 铱基纳米材料的可控合成与电解水性能研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2020.
- PI Y C. Controlled synthesis of iridium-based nano-materials and their performances for electrocatalytic water [D]. Suzhou: Soochow University, 2020.
- [17] YIN H, ZHAO S, ZHAO K, et al. Ultrathin platinum nanowires grown on single-layered nickel hydroxide with high hydrogen evolution activity[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6430.
- [18] LEDENDECKER M, GEIGER S, HENGGE K, et al. Towards maximized utilization of iridium for the acidic oxygen evolution reaction[J]. *Nano Research*, 2019, 12(9): 2275-2280.
- [19] OWE L E, TSYPKIN M, WALLWORK K S, et al. Iridium-ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70: 158-164.
- [20] MACOUNOVÁ K M, SIMIC N, AHLBERG E, et al. Electrocatalytic aspects of the chlorate process: A voltammetric and DEMS comparison of RuO₂ and DSA anodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(14): E751-E758.
- [21] 余加源. 全解水复合系统优化及电极催化活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- YU J Y. Optimization of overall water splitting composite system and investigation on the catalytic activity of electrodes[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [22] MOUSSALLEM I, JRISSSEN J, KUNZ U, et al. Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(9): 1177-1194.
- [23] 陈延禧. 电解工程[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993.
- CHEN Y X. Electrochemical engineering[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1993.
- [24] CHEREVKO S, GEIGER S, KASIAN O, et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability[J]. *Catalysis Today*, 2016, 262: 170-180.
- [25] 王晓培. 改性 RuO₂-TiO₂ 氧化物涂层催化剂析氧析氯性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- WANG X P. Studying on the modification RuO₂-TiO₂ oxide coating catalyst with chlorine evolution and oxygen evolution reaction[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [26] PILLAI K C, KWON T O, PARK B B, et al. Using RuO₂ anode for chlorine dioxide production in an un-divided electrochemical cell[J]. *Water Science & Technology*, 2010, 61(8): 2151-2160.
- [27] HABIBULLAH G, VIKTOROVA J, RUMML T. Current strategies for noble metal nanoparticle synthesis[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2021, 16(1): 1-12.
- [28] TRIEU V, SCHLEY B, NATTER H, et al. RuO₂-based anodes with tailored surface morphology for improved chlorine electro-activity[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 188-194.
- [29] PALMA-GOYES R E, VAZQUEZ-ARENAS J, TORRES-PALMA R A, et al. The abatement of indigo carmine using active chlorine electrogenerated on ternary Sb₂O₅-doped Ti/RuO₂-ZrO₂ anodes in a filter-press FM01-LC reactor[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 735-744.
- [30] 嵇雷, 王均涛, 刘文彬, 等. 钌锡比对 Ru-Ir-Sn 氧化物阳极涂层性能的影响[J]. *电化学*, 2008, 14(3): 6.
- JI L, WANG J T, LIU W B, et al. Effect of Ru-Sn ratio on anodic coating properties of Ru-Ir-Sn oxide[J]. *Electrochemistry*, 2008, 14(3): 6.
- [31] 潘建跃, 陶自春, 罗启富. 铂中间层的制备及对铱钽涂层钛阳极性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2004(2): 240-244.
- PAN J Y, TAO Z C, LUO Q F. Study on preparations of Pt inter-media and effects of the inter-media on the performances of Ti-substrate[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2004(2): 240-244.
- [32] 徐海波, 姜俊峰, 王廷勇, 等. TiN 基 IrO₂-Ta₂O₅ 涂层析氢电极的催化性能[J]. *催化学报*, 2006, 27(11): 952-956.
- XU H B, JIANG J F, WANG T Y, et al. Electrocatalytic properties of TiN-based IrO₂-Ta₂O₅ coating electrodes for hydrogen evolution reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(11): 952-956.
- [33] 胡杰珍, 徐海波, 芦永红, 等. 纳米 TiN 粉体氧化制备铱钽氧化物为中间层的钛基氧化铱电极[J]. *催化学报*, 2008, 29(12): 1253-1258.
- HU J Z, XU H B, LU Y H, et al. Ti/IrO₂-coated electrode with iridium-titanium oxide interlayer by TiN nano-particle

- oxidation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(12): 1253-1258.
- [34] 刘宝. 基于掺杂改性的 Ti 基析氧阳极制备及应用研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- LIU B. Preparation of Ti-based oxygen evolution anode based on doping modification and its application[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2020.
- [35] KAUR, RAVNEET, KUSHWAHA, et al. Electro-oxidation of ofloxacin antibiotic by dimensionally stable Ti/RuO₂ anode: evaluation and mechanistic approach[J]. Chemosphere: Environmental Toxicology and Risk Assessment, 2018, 193: 685-694.
- [36] FORNAZARI A L T, MALPASS G R P, MIWA D W, et al. Application of electrochemical degradation of wastewater composed of mixtures of phenol-formaldehyde[J]. Water, Air and Soil Pollution, 2012, 223(8): 4895-4904.
- [37] BENSALAH N, ALFARO M A Q, MARTÍNEZ-HUITLE C A. Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 149(1/3): 348-352.
- [38] PANAKOULIAS T, KALATZIS P, KALDERIS D, et al. Electrochemical degradation of Reactive Red 120 using DSA and BDD anodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 40(10): 1759-1765.
- [39] LI M, FENG C, HU W, et al. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 455-462.
- [40] SCIALDONE O, RANDAZZO S, GALIA A, et al. Electrochemical oxidation of organics at metal oxide electrodes: The incineration of oxalic acid at IrO₂-Ta₂O₅ (DSA-O₂) anode[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(4): 1210-1217.
- [41] SILVA R G, AQUINO NETO S, ANDRADE A R. Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA® compositions[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2011, 22(1): 126-133.
- [42] JIANCHENG L, JIE Y, WEISHAN L, et al. Electrochemical degradation of reactive brilliant Red K-2BP on Ti/RuTiIrSnMn oxide anode in a batch cell[J]. Journal of Electrochemical Science and Engineering, 2012, 2(4): 171-183.
- [43] 龙萍. 钌钨基氧化物涂层电极材料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- LONG P. Study on electrode materials of Ru-La based oxidation[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [44] 赵小云. 稀土 Ce 掺杂钛基 IrSi 电极的制备与性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- ZHAO X Y. The preparation and properties of rare earth Ce-doped Ti-based IrSi electrode[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2020.
- [45] ISARAIN-CHÁVEZ E, BARÓ M D, ROSSINYOL E, et al. Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes[J]. Electrochimica Acta, 2017, 244: 199-208.
- [46] KULKARNI A, SIAHROSTAMI S, PATEL A, et al. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction[J]. Chemical Reviews, 2018, 118(5): 2302-2312.
- [47] SUN W, SONG Y, GONG X Q, et al. An efficiently tuned d-orbital occupation of IrO₂ by doping Cu for enhancing oxygen evolution reaction activity[J]. Chemical Science, 2015, 6: 4993-5000.
- [48] 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): 1-6.
- [49] FU L, CHENG G, LUO W. Colloidal synthesis of monodisperse trimetallic IrNiFe nanoparticles as highly active bifunctional electrocatalysts for acidic overall water splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5: 24836-24841.
- [50] MEHDIPOUR M, TABAIAN S H, FIROOZI S. Effect of IrO₂ crystallinity on electrocatalytic behavior of IrO₂-Ta₂O₅/MWCNT composite as anodes in chlor-alkali membrane cell[J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 19971-19980.
- [51] SIVARAMAKRISHNA A, CLAYTON H S, MAKHUBELA B C E, et al. Platinum based mixed-metal clusters (Pt_nM_m(CO)_xL_y, M= Ru or Os; n+m= 2 to 10 and L_y=other ligands) - Synthesis, structure, reactivity and applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2008, 252(12/14): 1460.
- [52] 肖雨辰, 唐会毅, 吴保安, 等. 铂铱合金的应用现状[J]. 功能材料, 2020, 51(5): 7.
- XIAO Y C, TANG H Y, WU B A, et al. Application status of Platinum-Iridium alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2020, 51(5): 7.
- [53] ENDO K, NAKAMURA K, KATAYAMA Y, et al. Pt-Me (Me= Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(15): 2503-2509.
- [54] MAO Y J, WEI L, ZHAO X S, et al. Excavated cubic platinum-iridium alloy nanocrystals with high-index facets as highly efficient electrocatalysts in N₂ fixation to NH₃[J]. Chemical Communications, 2019, 55: 9335-9338.