

IrO₂对SnO₂-NiO-IrO₂/Ti电极组织与电化学性能的影响

黄少敏¹, 庄建煌², 邵艳群³, 张燕斌³

(1. 福建电力职业技术学院, 福建 泉州 362000)

(2. 国网福建省电力有限公司莆田供电公司, 福建 莆田 351100)

(3. 福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350116)

摘要: 因 SnO₂-NiO 特殊的异质结构, 被用作气敏材料和超级电容器电极添加材料, 在电催化氧化污水方面研究较少。通过添加活性氧化物 IrO₂ 提高其导电性来研究 SnO₂-NiO-IrO₂ 电极电催化甲基橙溶液的效果。热分解法制备不同 IrO₂ 含量的 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、比表面测试(BET)、循环伏安法(CV)、交流阻抗谱法(EIS)、极化曲线(LSV)、总有机碳分析(TOC)、紫外可见光谱(UV)、强化寿命等方法研究 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极的电催化性能。结果表明: 添加 IrO₂ 后涂层主要以金红石相氧化物存在。当 IrO₂ 掺杂量为 23.1mol% 时, 比表面积、总孔体积、伏安电荷达最大值, 析氧电位、传荷电阻达最小值。此时电极对甲基橙具有最高降解率 93%, 电解反应累加时间最高可达 678 h, 具有最好的降解效果。

关键词: 电催化氧化; IrO₂ 掺杂; SnO₂-NiO 电极; 甲基橙溶液

中图分类号: TM531

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0516-09

SnO₂ 具有较高的析氧过电位和稳定的电化学性能, 常常被使用在电催化电极材料中^[1-3]。但单组元 SnO₂ 因其在室温时的导电性较差, 对有机物的吸附能力较弱等缺点限制了其在电催化处理方面的应用。为了使电极在电催化氧化水处理过程中具有更高的效率, 当前对 SnO₂ 改性方面的研究主要集中于金属/非金属共掺杂、离子电沉积、碳材料复合等方面。锡镍电极在气敏领域被广泛研究, 因为其独特的异质结构^[4,5]。钛基锡镍系材料往往要通过掺杂活性组元, 其各方面性能才可以得到有效改善^[6-9]。大量金属共掺杂研究表明, 添加适量 IrO₂ 到 SnO₂ 基体中获得 IrO₂-SnO₂ 氧化物固溶体电极材料, 在此基础上添加其它组元可进一步影响其电子结构和催化活性^[10-13], 如常见的 TiO₂、CeO₂、ZnO、Sb₂O₅ 以及 Ta₂O₅ 等, 它们都具有优良的析氧活性, 在污水处理方面也有较好的效果。在气敏领域广为应用的锡镍电极中添加活性物质, 并探讨其电催化降解污水的研究还很少。本研究通过添加 IrO₂ 改性 SnO₂-NiO/Ti 电极, 分析掺杂活性组元 IrO₂ 对电极涂层组织形貌、电子结构、氧空位、导电性的影响, 为处理污染废水制备良好电催化降解效果的复合氧化物电极提供理论基础。

1 实验

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 福建省自然科学基金(2019J01230)

作者简介: 黄少敏, 男, 1982年生, 硕士, 高级工程师, 福建电力职业技术学院, 福建 泉州 362000, E-mail: 99748538@qq.com

1.1 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极的制备

取一定质量的 H₂IrCl₆·6H₂O, NiCl₂, SnCl₂ 作为源物质, 采用无水乙醇为溶剂分别将源物质溶解, 按 Sn, Ni 和 Ir 金属原子的摩尔比 7:3:1、7:3:2、7:3:3、7:3:4 配成混合溶液, 以涂层中 Sn 的名义载量为 1.4 mg/cm² 吸取混合涂液均匀涂覆在钛板上, 置于 500 °C 的马弗炉中进行 10 min 的热氧化过程, 重复涂覆 8 次, 第 8 次放入 500 °C 的马弗炉保温 2 h。

1.2 组织结构表征

扫描电镜(ZEISSupra 55, Carl Zeiss, Oberkochen, Germany)观察涂层的表面形貌, X 射线衍射仪(XRD D/max Ultima III, Rigaku, Japan)表征 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极的物相组成。在美国 Thermofish K-Alpha Scientific 上进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析。样品的恒温吸附曲线、孔径分布和比表面测试在美国 Micromeritics 3Flex 比表面及孔径分析仪上完成。

1.3 电化学性能测试

SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, Pt 片作对电极, 采用三电极体系在瑞士万通 AUTOLAB 电化学工作站(Metrohm, Switzerland, AUT84638, PGSTAT302N)上进行。工作电极面积为 10 mm×10 mm, 电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液。循环伏

安测试(CV)的电位窗口为 0~1.2 V。电化学阻抗谱测试振幅为 10 mV, 频率范围为 0.05~10⁵ Hz。极化曲线的测试电位范围为 1.0~2.8 V, 扫描速度为 10 mV/s。强化寿命在蓝电电池测试系统(LAND-CT2001A)上, 按照 HG/T2471-2001 采用 500 mA/cm² 的电流密度在 0.5 mol/L 的硫酸溶液中进行, 当电解电压超过 15 V 左右即认为电极失活, 电解反应累积时间即为强化寿命。

1.4 电催化降解甲基橙溶液测试

采用制备的 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极为工作电极, Ti 为辅助电极, 在两电极体系下使用恒电流法对 0.1 mol/L Na₂SO₄ 和 20 mg/L 的甲基橙混合溶液进行降解, 降解电流 0.1 A, 工作表面积为 20 mm×20 mm。每隔 0.5 h 取一定量的溶液, 对降解后各时段的甲基橙溶液采用 Cary 50 紫外可见分光光度计进行紫外可见吸收光谱测试。通过总有机碳分析仪(TOC-L ASI-L, 日本)得到降解后各时段溶液的总有机碳含量的剩余量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是掺杂 IrO₂ 制备的 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极在 25°~65° 范围 X 射线衍射图谱。2θ 值为 26.58°、33.77° 处对应 SnO₂ 的(110)、(101)晶面(JCPDS 77-2325)。结合窄扫谱可知, 与未掺杂电极相比, IrO₂ 含量为 9.1% 时, SnO₂(26.58°, 33.77°) 的衍射峰朝高角度偏移, 且偏移程度随 IrO₂ 掺杂量的增加越来越大。同时衍射峰强度降低峰宽增大, 结合 Scherrer 方程 $D = k\lambda / (\beta \cos\theta)$ 可知, IrO₂ 掺杂后涂层晶粒得到细化。在 2θ 为 27° 左右的金红石衍

射峰与纯 IrO₂(110)晶面(JCPDS 43-1019)的标准衍射峰无法完全对应, 可能有部分固溶体生成。当 IrO₂ 含量为 23.1mol% 时, 与 NiO 衍射面接近的(2θ 约为 62.86°)衍射峰开始出现, 可能由于 IrO₂ 过量掺入, IrO₂ 无法全部以固溶相形式存在, 导致部分氧化物析出。

2.2 SEM 分析

图 2 是 IrO₂ 改性后的 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极的表面

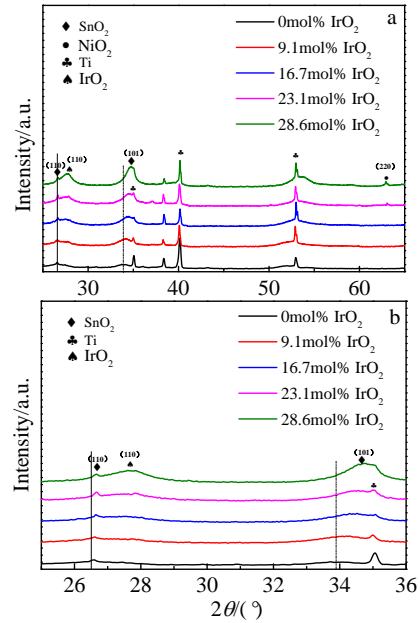


图 1 不同 IrO₂ 掺杂量下 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns (a) and magnified region of SnO₂ (100) peak (b) of SnO₂-NiO-IrO₂/Ti electrodes prepared with different IrO₂ contents

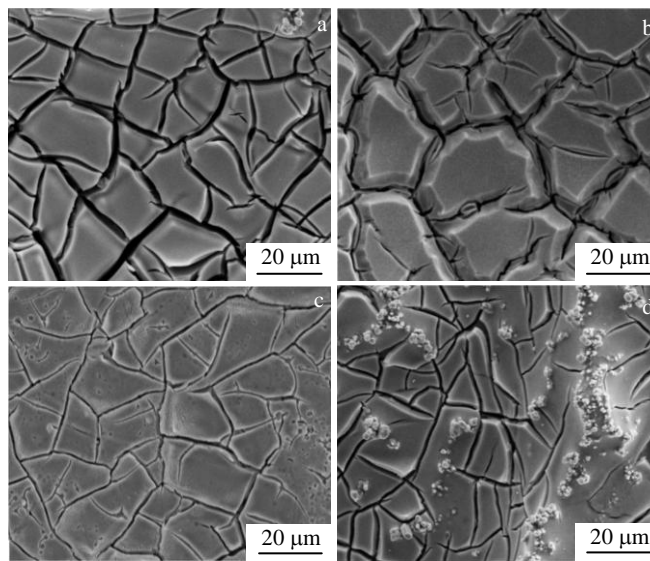


图 2 不同 IrO₂ 掺杂量下 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphologies of SnO₂-NiO-IrO₂/Ti coatings prepared with different IrO₂ contents: (a) 9.1mol%, (b) 16.7mol%, (c) 23.1mol%, and (d) 28.6mol%

形貌。可知, IrO_2 的掺杂对电极表面形貌产生了较大影响。 IrO_2 含量为 9.1mol% 时, 电极涂层表面为典型的“泥裂状”形貌。随着 IrO_2 含量的增加, 涂层表面的裂纹数量逐渐减少, 当 IrO_2 含量为 23.1mol% 时电极涂层表面龟裂程度低, 仅在局部区域出现均匀一致的浅裂缝, 凹凸不平的结构及细小的裂纹可以增加电极的表面积。当 IrO_2 含量为 28.6mol% 时, 观察到涂层表面有少量晶体颗粒析出, 可能由于 IrO_2 过量掺入, 导致部分 NiO 和 IrO_2 以晶体形式在涂层表面析出。

2.3 XPS 分析

图 3 为不同 IrO_2 掺杂量制备的 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 涂层的 XPS 光谱。图 3a 看出, 未掺杂电极其 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 主自旋轨道分别出现在 855.1 和 872.6 eV, 对应为 Ni^{2+} , 并伴随有位于 862.4 和 879.9 eV 的卫星峰, 其分峰拟合得到位于 856.4 eV 和 874.9 eV 的峰可被视为 Ni^{3+} 存在的标志, 随着 IrO_2 含量的增加, $\text{Ni } 2p$ 峰位向结合能大的方向有所偏移, 这主要是因为 $\text{Ni } 2p$ 轨道的电子云密度升高, 产生了蓝移现象。而图 3b 中 IrO_2 含量为 9.1mol% 的 $\text{Ir } 4f$ 特征峰有 $\text{Ir } 4f_{7/2}$ (61.98 eV) 和 $\text{Ir } 4f_{5/2}$ (64.98 eV) 2 个双自旋轨道, 拟合结果中分峰对应为 Ir^{4+} , $\text{Ir } 4f_{7/2}$ (62.88 eV) 峰则归属于 Ir^{3+} , 并伴随位于高结合能 65.88 和 68.1 eV 处的卫星峰对应为高价铱(Ir^{6+})。与 IrO_2 掺杂量为 9.1mol% 的涂层相比, IrO_2 含量为 23.1mol% 的 $\text{Ir } 4f$ 峰的结合能降低了 0.35 eV, 比

RuO_2 (23.1mol%) 涂层的 $\text{Ru } 3d$ 峰偏移更严重^[14], 这可能是 Ir 与 Ni 之间相互作用更强造成的。图 3c 是未掺杂电极的 $\text{O } 1s$ 光谱经过软件拟合后可分为 530.22 eV 处代表晶格氧 O_{latt} 和 532 eV 处代表活泼性吸附氧种 O_{ads} 的 2 个信号峰。图 3d 中 $\text{Sn } 3d$ 特征峰在 486.2 和 494.8 eV 的峰位均未发生移动, 这是因为 SnO_2 是一种化学状态较为稳定的半导体氧化物。结合表 1 可知涂层中 O_{ads} 含量随着 IrO_2 的掺杂量的增大而增大, 其主要原因是 IrO_2 的加入能够增加材料的氧空位数量, 促使涂层表面生成更多的活泼氧物种, 氧空位可以通过促进对有机物吸附而充当催化反应的活性位点, 这对涂层的催化性能是有利的。 IrO_2 含量为 23.1mol% 的电极比最佳催化特性 RuO_2 (23.1mol%) 的电极具备更高吸附氧浓度, 这主要是因为 IrO_2 掺杂可以使电极涂层内产生更多氧缺陷, 同时 Ir 具有与稀土离子相同的 f 电子轨道, 研究认为掺杂具有 f 轨道的离子后, 降低污染物与金属离子 f 轨道之间的络和作用从而使被降解有机物在材料表面的浓度增加, 进而提高催化效率^[15], 所以 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极对有机物具备更强的吸附能力。

2.4 孔径分布和比表面积分析

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC, international union of pure and applied chemistry)对 N_2 吸脱附曲线和回滞环的分类, 可确定图 4a~4d 的等温吸附曲线应属于 II 型曲线, 回滞环应属于 H3 型。结合图 4f 可以判

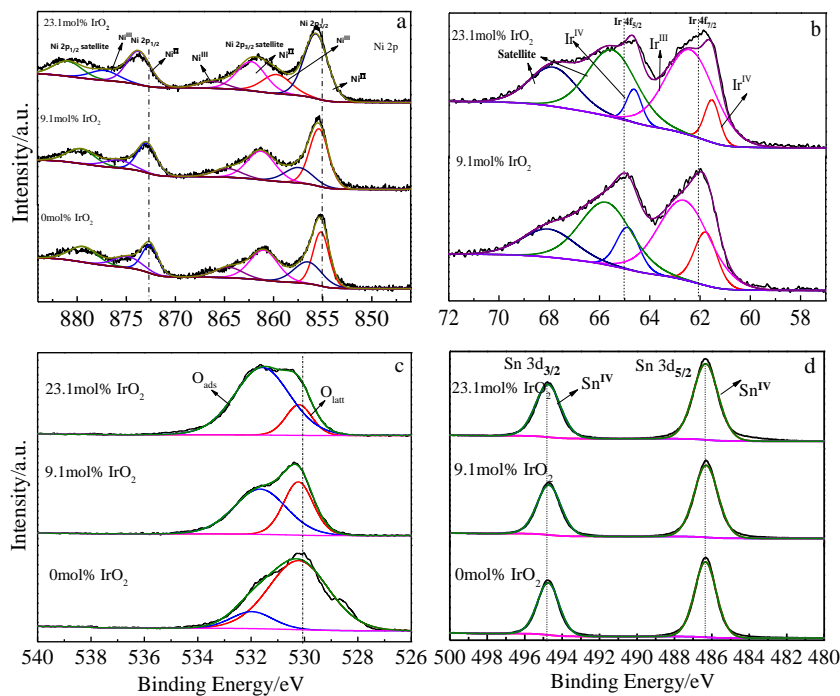


图 3 不同 IrO_2 掺杂量下制备的 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 涂层的 XPS 光谱

Fig.3 XPS spectra of $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ coatings prepared with different IrO_2 contents: (a) $\text{Ni } 2p$, (b) $\text{Ir } 4f$, (c) $\text{O } 1s$, and (d) $\text{Sn } 3d$

表 1 XPS 光谱中不同 IrO_2 含量下 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极涂层中 Ir, Ni 的价态原子分数分布和不同状态 O 的摩尔分数

Table 1 Valence distribution atomic fraction of Ir, Ni and the molar fraction of O with different states in $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ electrode coatings with different IrO_2 content

IrO_2 content/ mol%	Ir satellite/at%	Ir^{4+} /at%	Ir^{3+} /at%	Ni satellite/at%	Ni^{2+} /at%	Ni^{3+} /at%	$\text{O}_{\text{ads}}/(\text{O}_{\text{ads}}+\text{O}_{\text{la}})$, mol%
0	0	0	0	1.48	50.11	48.41	14.68
9.1	47.31	20.8	31.89	3.44	70.68	25.88	38.55
23.1	43.05	30.18	26.77	4.27	73.37	22.36	79.28

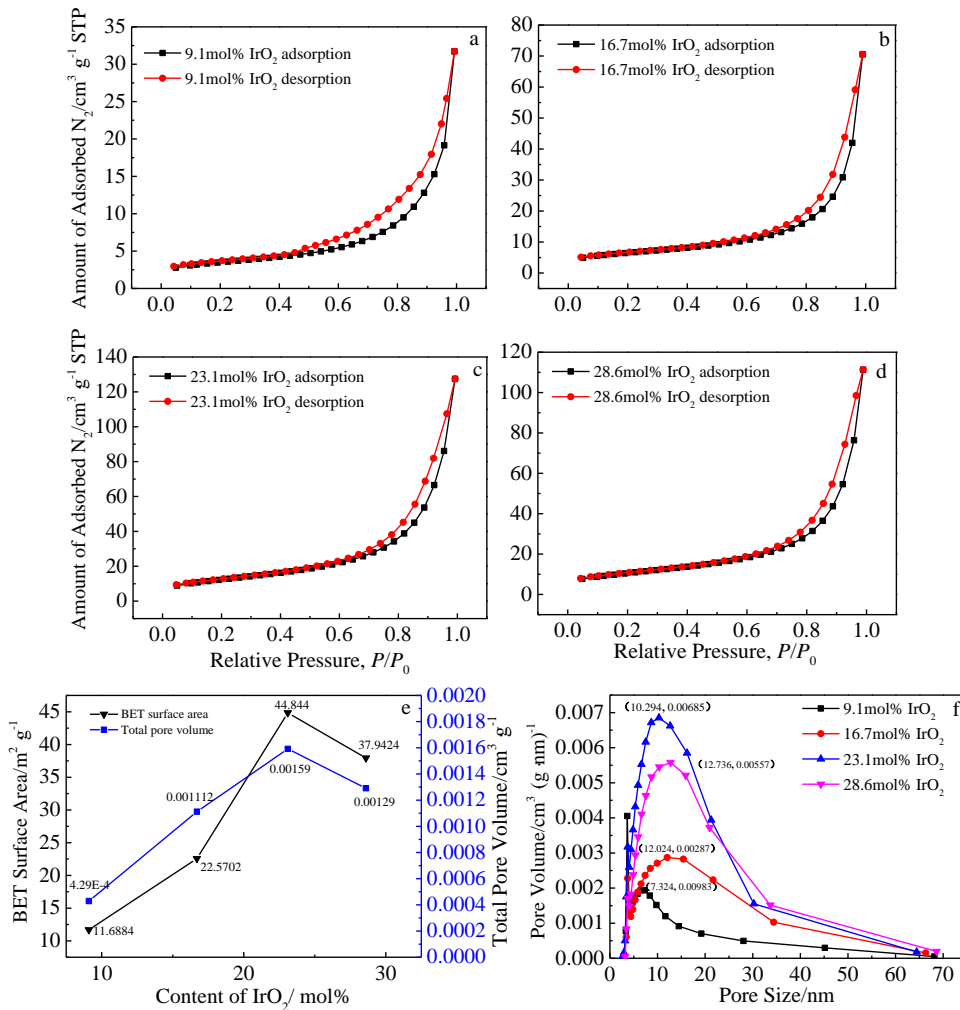


图 4 不同 IrO_2 掺杂量下 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极的 N_2 等温吸附曲线, BET 曲线, 总孔体积, 和孔径分布

Fig.4 Adsorption and desorption (a-d), specific surface area and total pore volume (e), pore size distribution (f) of $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ electrodes with different IrO_2 contents

断样品主要为层状结构的聚集体, 孔隙为介孔。随着 IrO_2 含量的增加, IrO_2 含量为 23.1mol% 的样品具有较小的孔径和最大的孔体积。可能是因为 IrO_2 掺入可以细化晶粒, 打开闭孔以及扩大已经存在的微孔, 大的孔径生成小的孔径, 材料的比表面积会有较大程度的提升, 大的比表面积意味着能为有机物提供更多的吸附位点, 可以丰富

涂层表面, 增强吸附活性。同时图 4e 中样品的总孔体积和比表面积值随着 IrO_2 掺杂量的增加均呈现先增大后减小的变化趋势, IrO_2 (23.1mol%) 达到最大值 44.8 m^2/g , 比相同 RuO_2 掺杂量下涂层的 BET 值(38.3 m^2/g)高, 这说明掺杂 IrO_2 比 RuO_2 更有利于电极材料表面介孔的生成。同时结合 XRD 和 SEM 分析结果充分表明 IrO_2 掺杂

量过多时, 部分 IrO_2 以晶体形式在涂层表面堆积封闭了部分孔, 导致总孔容降低, 涂层的比表面积反而下降。

2.5 循环伏安曲线分析

图 5a 为 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极在 50 mV/s 扫速下测得的循环伏安曲线, 伏安图未偏离矩形特征, 表明此时材料拥有较好的循环稳定性和可逆性。在 0.6~0.7 V 间伏安图具有较明显对称的氧化还原峰, 而氧化还原反应能明显增大电极的电荷储存能力, 故此时制备的电极在具备电催化能力的同时可能还拥有一定的电容特性。伏安电荷是表征电极活性位点数量的重要指标, 涂层表面的电催化活性位点数量直接影响其电催化反应过程。图 5b 中掺杂后电极的伏安电荷量相比未掺杂 IrO_2 的电极提高了 10 倍以上, 但电极的伏安电荷值并非随 IrO_2 掺杂量的增加而增加, 在 IrO_2 含量为 23.1mol% 时达最大值为 0.197 C/cm²。当 IrO_2 掺杂过量时, 表面积和孔径均减小, 电极表面团聚的晶体析出, 导致活性物质接触电解液的机会降低, 从而电化学活性下降^[16]。

2.6 极化曲线分析

图 6 为不同 IrO_2 掺杂量下 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中测试的极化曲线, 析氧电位比 $\text{SnO}_2\text{-NiO-RuO}_2/\text{Ti}$ 电极低。含 IrO_2 电极是优秀的析氧电

极, IrO_2 掺杂可以使电极具备更加优异的导电性, 电子转移速度更快。 IrO_2 中处于中间价态($\text{Ir}^{3+} \leftrightarrow \text{Ir}^{4+} \leftrightarrow \text{Ir}^{6+}$), 在催化反应过程中不仅能夺取电子使污染物被氧化, 还可以失去电子将中间媒介物还原, 这更有利于电极表面降解反应的进行^[16]。然而 IrO_2 含量越高, 电流增加越快, 这也将导致 IrO_2 掺杂电极更容易发生析氧副反应, 使降解体系中电流效率不断减弱。

2.7 交流阻抗分析

图 7a 为不同 IrO_2 掺杂量的 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极在测试频率范围 0.05~10⁵ Hz 测得的能奎斯特(Nyquist)曲线。其放大图如图 7c 所示, 掺杂后电极在低频区都表现出近似的竖直直线, 说明 IrO_2 改性后的电极可能具有一定的电容特性。如图 7b 所示, 经拟合选用等效电路 $R_s L(R_f Q)(C_{dl}(Z_w R_{ct}))$ 进行分析, 其中高频区与 X 轴的交点为 R_s 值, 代表溶液电阻。 L 为测试系统产生的感抗, 主要与涂层表面多样的微观结构相关。 C_{dl} 和 R_f 分别代表电极涂层/电解质界面的双电层电容和涂层/基体之间的电阻。 Z_w 为 Warburg 阻抗, 表示曲线低频区的斜率部分, 是电解质中离子扩散/传输和电极表面的频率依赖性的结果, Q 为常相位角元件。结合表 2 中的拟合结果, 可知 IrO_2 的掺杂对材料的电化学性能影响显著。法拉第电荷电阻 R_{ct} 随着 IrO_2 的掺入不断减小, 这主要是因为活性氧化物 IrO_2 改善了涂层与电解液之间的传质和传荷环境, 促进了电子的转移, 增加了材料的导电性。第一性原理计算的结果也表明 $\text{Ir}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体的带隙随 IrO_2 含量的提高更快减小^[13], 改性后的 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极可能具备更理想的催化效果。

2.8 电极寿命分析

通过强化寿命的检验可以清楚得到金属阳极涂层在实际应用中的寿命情况, 由图 8 可知, IrO_2 掺杂量为

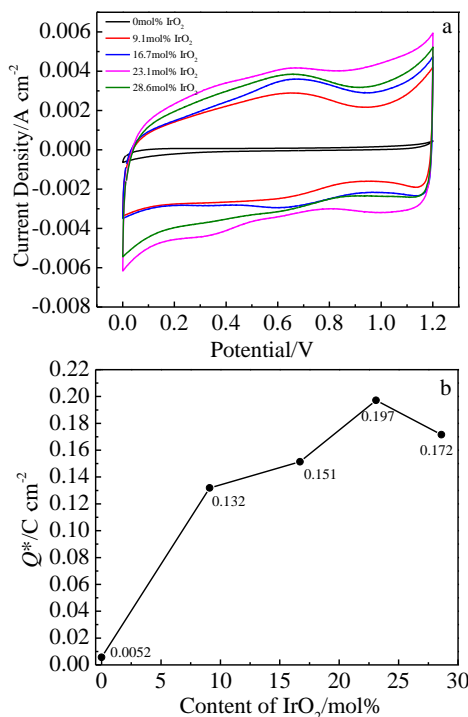


图 5 不同 IrO_2 掺杂量下扫速为 50 mV/s 时 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极的循环伏安曲线和伏安电荷曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves with 50 mV/s sweep speed (a) and voltammetric charge (b) of $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ electrodes with different IrO_2 contents

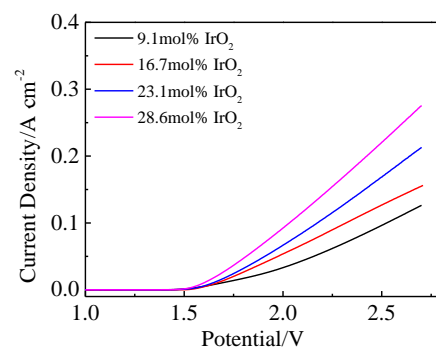


图 6 不同 IrO_2 掺杂量下 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极在 H_2SO_4 溶液中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ electrodes with different IrO_2 contents in H_2SO_4 solution

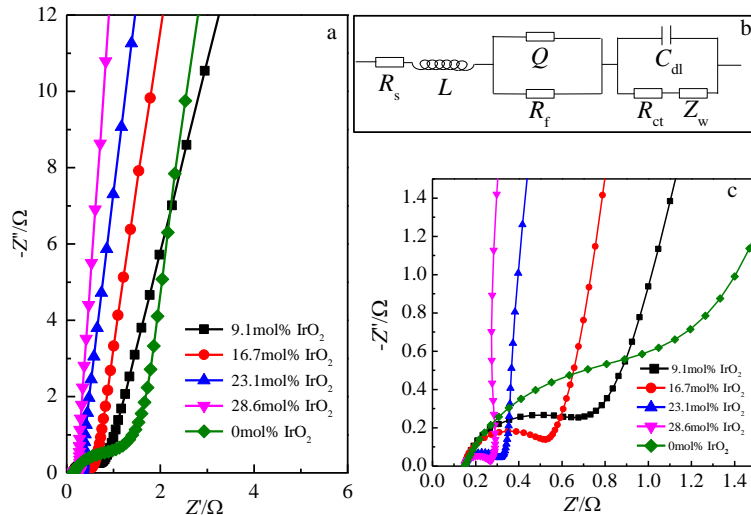


图 7 不同 IrO₂ 掺杂量下 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极的 Nyquist 图及等效电路图

Fig.7 Nyquist plots of SnO₂-NiO-IrO₂/Ti electrodes with different IrO₂ contents: (a) low-frequency amplification plots, (b) equivalent circuit, and (c) high-frequency amplification plots

表 2 等效电路元件值及其误差

Table 2 Values and their standard deviations of parameters in the electrical equivalent circuits

IrO ₂ content/mol%	9.1	16.7	23.1	28.6
R_s/Ω	0.151	0.155	0.150	0.159
Standard deviation/%	6.234	1.268	3.129	2.969
L/Ω	0.0607	0.0295	0.0210	0.0188
Standard deviation/%	1.81	1.02	1.71	4.115
R_f/Ω	0.473	0.458	0.407	0.345
Standard deviation/%	3.473	1.15	2.306	11.96
$Z_w/S\ s^5$	0.00425	0.00862	0.00668	0.00466
Standard deviation/%	2.695	0.4118	0.8393	1.672
$C_{dl}/\times 10^{-1}\ F$	0.00541	0.00733	0.00984	0.00805
Standard deviation/%	2.436	0.1825	0.4935	0.5483
R_{ct}/Ω	0.284	0.177	0.0936	0.0711
Standard deviation/%	5.342	0.1735	0.3519	0.6084

23.1mol%时电解反应累加时间最高可以达到 678 h, 有望用在有机污染废水预处理工艺的推广应用。电极的寿命并不是随着 IrO₂ 掺杂量增加而增加的, IrO₂(28.6mol%) 涂层结构的完整性和有序性遭到破坏, 使用寿命反而下降。电极失效的原因主要是电化学反应过程中溶液的大量氧离子化合成氧气析出, 进而对电极涂层不断进行冲刷, 这个过程使电极涂层持续损失, 而结合力差的涂层电极在使用过程也更容易失效。

2.9 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极电催化降解甲基橙溶液分析

图 9 为不同 IrO₂ 掺杂量的 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极对甲基橙降解紫外-可见吸收光谱。由图 9a~9e 可知, 随时

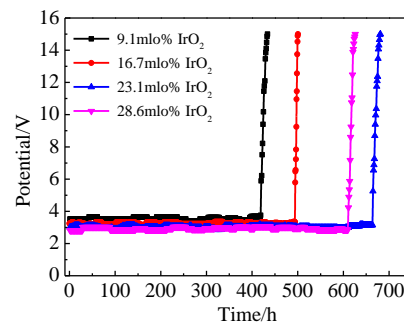


图 8 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极在硫酸溶液中的强化寿命

Fig.8 Enhanced lifetime of SnO₂-NiO-IrO₂/Ti electrodes in H₂SO₄ solution

间延长, 甲基橙(MO)在 460 nm 的特征吸收峰逐渐降低, 表明甲基橙的浓度不断减小, 这主要是因为溶液中反应生成的氢氧根离子和氧基团等物质在电催化过程中被氧化为羟基自由基, 羟基自由基直接作用于 MO 的偶氮显色基团, 对其氧化裂解开环造成的。其中 IrO₂ 掺杂量为 23.1mol% 的电极催化降解的 MO 最大吸收峰降低最快, 3 h 后 MO 的吸光度很小, 这表明 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 对 MO 有良好的电催化效果。

图 10 为 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极电催化降解 MO 的动力学曲线和总有机碳 (TOC) 剩余量曲线。SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极对甲基橙溶液降解过程的回归曲线如图 10b 所示。相比于对照组(0mol% IrO₂), 掺杂后的各电极其 k

值均有增加, 其中 IrO₂(23.1mol%) 电极的反应速率常数最大, 表明 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极具有更快·OH 等自由基的生成速度, 对 MO 降解效果更好。虽然 IrO₂ 的添加能够提高电极导电性, 但是过多的 IrO₂ 不能与涂层有效的络合, 可能会减缓强氧性物质(·O²⁻, HO₂·, ·OH 等)的生成, 成为电催化反应的动力障碍, 使甲基橙不能得到充分降解。

根据图 10b 中曲线的变化趋势来看, 降解前期 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极的总有机碳含量的剩余量曲线的下降很快, 主要是因为溶液起始浓度高, 只有甲基橙作为主要反应物, 电极对 MO 的降解速率快。降解后期体系中会产生多种中间产物, 溶液浓度持续降低加上中间

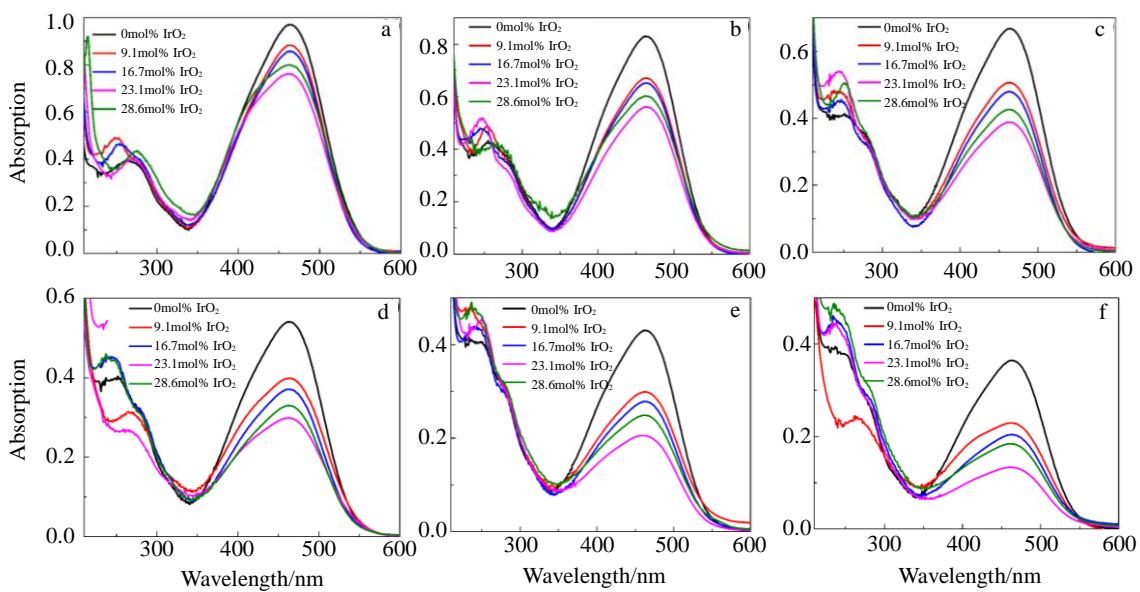


图 9 不同 IrO₂ 掺杂量的 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极对甲基橙降解不同时间后的紫外-可见吸收光谱

Fig.9 UV-visible absorption spectra of SnO₂-NiO-IrO₂/Ti electrodes with different IrO₂ contents for methyl orange degradation for different time: (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 1.5 h, (d) 2 h, (e) 2.5 h, and (f) 3 h

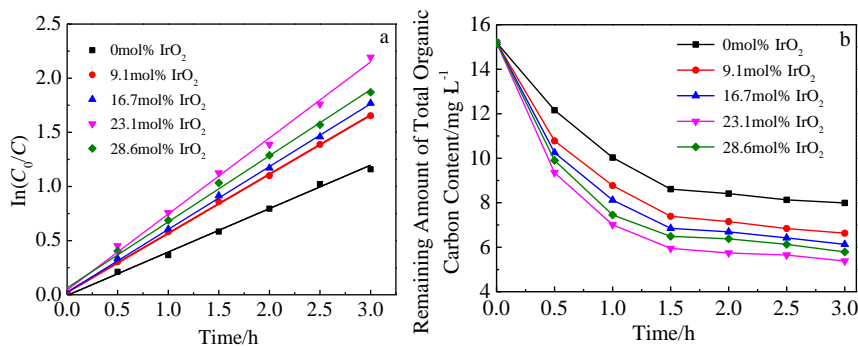


图 10 SnO₂-NiO-IrO₂/Ti 电极电催化降解 MO 的动力学曲线和 TOC 剩余量曲线

Fig.10 Kinetics of methyl orange degradation (a) and total organic carbon (TOC) removal (b) for electrocatalysis using SnO₂-NiO-IrO₂/Ti electrodes

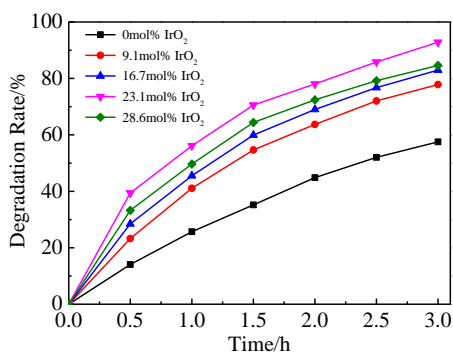


图 11 不同 IrO_2 掺杂量下 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极电催化降解 MO 过程的去除率曲线

Fig.11 Removal ratio curves of MO solution for electrocatalysis using $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ electrodes

产物的竞争作用, 目标化合物在反应后 2 h 的有机碳含量下降缓慢。这也正是对污水处理用电极的考验。

图 11 为电极对 MO 电催化降解 3 h 的去除率曲线。其中 IrO_2 掺杂后电极对 MO 去除率均可达 75% 以上, 说明改性后电极对 MO 的降解均具有良好的催化活性。MO 的降解率随 IrO_2 含量先增大后减小, 较低 IrO_2 含量下 MO 的降解速度较慢, 这是因为涂层在 IrO_2 含量过低时无法达到掺杂的固溶极限, 涂层晶格缺陷未达饱和, 表面的活性位点数量较少。 IrO_2 比例过高时, MO 的降解效率反而下降, 此时 IrO_2 掺杂量过高反而使涂层现有结构的完整性和有序性遭到破坏, IrO_2 和 NiO 直接以晶体形式析出, 将活性涂层的部分表面覆盖, 造成降解效率下降。 IrO_2 掺杂量为 23.1mol% 的 $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 电极可以实现对甲基橙的最大去除率为 93%。材料的催化特性由几何因素和电子效应共同决定, IrO_2 掺杂电极的过电位更低, 催化过程析氧副反应更容易发生, 导致其催化活性无法充分发挥。活性和耐蚀性是一对永存的矛盾, 如何既提高活性又不降低其耐蚀性和寿命是今后继续值得探讨的问题。

3 结 论

1) 添加 IrO_2 后涂层主要以金红石相存在, 晶粒细化。电极的吸附氧浓度、BET 值、导电性、使用寿命和伏安电荷量均有较大改善。当 IrO_2 掺杂量为 23.1mol%, 这些参数可以达到最佳值。

2) $\text{SnO}_2\text{-NiO-IrO}_2/\text{Ti}$ 对 MO 有良好的电催化效果。 IrO_2 掺杂量为 23.1mol% 的电极对甲基橙的反应速率常

数最大, 降解 3 h 最大去除率为 93%, 电解反应累加时间最长达 678 h。

参考文献 References

- [1] Ni Q, Kirk D W, Thorpe S J. *ECS Transactions*[J], 2013, 50(19): 87
- [2] Mohamed R, Binninger T, Kooyman P J *et al. Catalysis Science & Technology*[J], 2018, 8(10): 103
- [3] Chen Zhijie, Zhu Junqiu, Zhang Shuai *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2017, 333(17): 232
- [4] Dario Zappa, Angela Bertuna, Elisabetta Comini *et al. Beilstein Journal of Nanotechnology*[J], 2017, 8: 1205
- [5] Liu L, Wang Y, Dai Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(47): 44 829
- [6] Zhong Dengjie(钟登杰), Hu Zhiyue(胡芝悦), Xu Yunlan(徐云兰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2294
- [7] Xiong Wei(熊伟), He Fang(何芳), Li Min(李敏) *et al. Journal of Safety and Environment*(安全与环境学报)[J], 2019, 19(1): 253
- [8] Shuang S, Zhan L, He Z *et al. Journal of Hazardous Materials*[J], 2010, 175(3): 614
- [9] Varshney B, Siddiqui M J, Anwer A H *et al. Scientific Reports*[J], 2020, 10(1): 11 032
- [10] Shao Yanqun(邵艳群), Yi Zhaoyu(伊昭宇), Lou Changying(娄长影) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(10): 2553
- [11] Yi Zhaoyu(伊昭宇), Chen Zhijie(陈志杰), Shao Yanqun(邵艳群) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(2): 546
- [12] Chen Zhijie, Wang Yanhong, Shao Yanqun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 712: 97
- [13] Chen Zhijie, Zhang Shuai, Shao Yanqun *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 422: 891
- [14] Zhang Yanbin(张燕斌). *Preparation and Electrochemical Performance of Tin-nickel Oxide Electrode*(锡镍电极的制备及电化学性能研究)[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2020
- [15] Matsunaga T, Okochi M. *Environmental Science & Technology*[J], 1995, 29(2): 501
- [16] Feng Keke, Lin Yuting, Guo Jie *et al. Journal of Materials*[J], 2020, 393(7): 122 488

Effect of IrO₂ on Structure and Electrochemical Performance of SnO₂-NiO-IrO₂/Ti Electrode

Huang Shaomin¹, Zhuang Jianhuang², Shao Yanqun³, Zhang Yanbin³

(1. Fujian Electric Power Technical College, Quanzhou 362000, China)

(2. Putian Power Supply Company of State Grid Fujian Electric Power Co., Ltd, Putian 351100, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: Because of the special heterojunction structure, SnO₂-NiO has been used as gas sensing material and supercapacitor electrode addition material. But it has been studied less in electrocatalytic oxidation of industrial wastewater. The effect of SnO₂-NiO-IrO₂ electrode on the electrocatalytic methyl orange solution was studied by adding active oxide IrO₂. SnO₂-NiO-IrO₂/Ti electrodes were prepared by thermal decomposition method. SEM, XRD, XPS, BET, CV, EIS, LSV, TOC, UV, and strengthen life were used to test the microstructure and the catalytic performance. It is shown that the coatings mainly exist in the rutile-phase after adding IrO₂. The specific surface area, total pore volume and volt-ampere charge reach the maximum and the oxygen evolution potential and charge transfer resistance reach the minimum value when the IrO₂ content is about 23.1mol%. Thus, this electrode has the best degradation effect on methyl orange, which has a maximum degradation rate of 93% and a maximum service life of 678 h.

Key words: electrocatalytic oxidation; doped-IrO₂; SnO₂-NiO electrode; methyl orange solution

Corresponding author: Shao Yanqun, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China, E-mail: yqshao@fzu.edu.c