

# 锑掺杂二氧化锡负载氧化铱多孔纳米纤维的制备及酸性电解水氧化研究

陈思宇,葛佳,刘航,孙贤迪,郑亚荣\*  
(合肥工业大学化学与化工学院,安徽合肥230009)

**摘要:**由于质子交换膜电解水器件常在强酸及大电流密度工况下运行,阳极催化材料过度依赖储量稀缺的贵金属铱(Ir),因此开发具有低Ir含量且高效稳定的催化剂势在必行。利用静电纺丝技术制备多孔锑掺杂二氧化锡(ATO)纳米纤维,再通过水热法在ATO纳米纤维外负载氧化铱纳米颗粒。利用多种表征手段分析复合材料的形貌和电子结构,并进行电化学性能测试。结果表明,组分优化后的复合材料表现出较优异的电催化水氧化活性,在 $10\text{ mA/cm}^2$ 时过电势为 $276\text{ mV}$ ,且表现出良好的电化学稳定性,有望用于质子交换膜电解水阳极材料。

**关键词:**静电纺丝;纳米纤维;析氧反应;铱基催化剂

中图分类号:TQ152

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)12-0140-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.026

## Preparation of antimony-doped tin dioxide supported iridium oxide porous nanofibers for electrochemical oxidation of acidic water

CHEN Si-yu, GE Jia, LIU Hang, SUN Xian-di, ZHENG Ya-rong\*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Due to the fact that proton exchange membrane electrolysis parts often operate under the conditions of strong acid and high current density, the catalytic materials of anode excessively depend on the precious metal iridium (Ir), which is in short supply, so it is necessary to develop efficient and stable catalysts with low Ir content. Porous antimony-doped tin dioxide (ATO) nanofiber is prepared via electrospinning technology, and then loaded with iridium oxide nanoparticles through hydrothermal method. The composites are characterized by means of various methods to determine their morphologies and electronic structures, as well as their electrochemical property. Results show that the optimized composite exhibits excellent electrocatalytic water oxidation activity, with an overpotential of  $276\text{ mV}$  at  $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , and exhibits good electrochemical stability, which is expected to be used as anode materials for proton exchange membrane electrolysis of water.

**Key words:** electrospinning; nanofiber; oxygen evolution reaction; Ir-based catalyst

氢气被认为是理想的能源载体,可用作燃料和储能介质,多年来人们一直在寻找有效生产和利用氢气的方案<sup>[1-4]</sup>。碱性水电解在1920年首次工业化,现已发展为成熟的商业技术<sup>[5]</sup>。相较于传统碱性水电解,质子交换膜(PEMWE)水电解技术具有更高的电流密度、更大的部分负载范围、制氢的效率和纯度较高等优势,是较有前景的电解水制氢技术<sup>[6]</sup>。然而,由于其阳极强酸、大电流密度等特殊工况,导致催化材料生产成本高、耐久性差的挑战,大大阻碍了PEMWE技术的规模化发展。除了苛刻的条件之外,析氧反应(OER)由于四电子-质子耦合,反应动力学缓慢,目前普遍采用的催化剂还是基于贵金属铱(Ir)和钌(Ru)<sup>[7-10]</sup>,如何降低贵金属载

量是酸性OER面临的重大挑战。

减少酸性OER中贵金属的载量主要有两大策略:一种是调节颗粒尺寸及形貌,增大催化剂的比表面积,如制备成纳米颗粒<sup>[11-12]</sup>、纳米线<sup>[13]</sup>、纳米树枝状晶<sup>[14]</sup>或纳米多孔网状结构<sup>[15]</sup>;另一种是缩小贵金属的尺寸,并将其负载在耐腐蚀、高比表面积的导电支撑材料上<sup>[16]</sup>。通过金属与载体的强相互作用,在金属和载体之间发生电子转移,改变活性金属的电子结构以提高催化效率<sup>[17-18]</sup>。这种策略还可以增加活性金属纳米粒子的分散性,减少活性中心的聚集和溶解,从而进一步提高催化稳定性<sup>[19-20]</sup>。

由于在OER期间施加高阳极电位,传统的碳基载体易受腐蚀,通常被金属氧化物或碳化物载体所

收稿日期:2024-03-12;修回日期:2024-09-27

基金项目:中央高效基本科研业务费(JZ2022HGPA0308);安徽省留学归国人员创新创业支持计划(2022LCX033);国家自然科学基金(21703228,22275047)

作者简介:陈思宇(1998-),女,硕士生,研究方向为电催化析氧反应, chensiyu@mail.hfut.edu.cn;郑亚荣(1990-),男,博士,研究员,研究方向为低维纳米材料和能源转换,通讯联系人, yzrh@hfut.edu.cn。

替代<sup>[21-23]</sup>。在这些金属氧化物候选物中,铈掺杂氧化锡(ATO)被认为是酸性 OER 最有希望的候选物之一,其表现出相对高的电子导电性和稳定性,水电解过程中几乎不被氧化,即使在酸性高阳极电位下也是如此<sup>[18]</sup>。静电纺丝是直接制备一维(1D)纳米纤维材料的一种方便有效的方法。与传统的纳米颗粒相比,纳米线、纳米管和其他 1D 纳米结构材料具有更大的表面积、更高的孔隙率和更好的电荷传输性能<sup>[24]</sup>。

鉴于此,笔者利用静电纺丝法构筑 1D 纳米纤维,结合高温热解成功制备出 1D 多孔 ATO 纳米管,再利用水热法成功将高度分散的 IrO<sub>2</sub> 纳米颗粒成功负载在纳米纤维表面。并在酸性中进行电化学析氧反应测试,考察制备的纳米复合材料的催化活性和稳定性。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

醋酸铈 [Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]、二水合氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、氯化铱(IrCl<sub>3</sub>)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均相对分子质量为 1 300 000)、Nafion(质量分数为 5%)、高氯酸(HClO<sub>4</sub>)、甲酰胺、无水乙醇。

### 1.2 仪器

医用注射泵, KL-702 型,北京科力建元生产;高压直流电源(DW-P503-1ACDF 型);扫描电子显微镜(Zeiss Meilin Compact, 5 kV);透射电子显微镜(Hitachi H7700 型, 100 kV);X-射线衍射仪(X-Pert PRO MPD);高速离心机(HERMLEZ 236 型);AUTOLAB 电化学工作站(PGSTAT302N 型)。

## 2 实验方法

### 2.1 ATO 纳米管的制备

室温下,将 0.5 mmol SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 0.05 mmol Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> 在乙醇和 DMF(体积比 = 1.8 : 1)混合溶剂中搅拌至澄清透明后,加入 1 g PVP 搅拌过夜,所得的溶液作为电纺液。将电纺液装入 10 mL 一次性注射器中,铜网作为接收屏,设置高压发生器的电压、注射泵的流速和针头距接收屏距离分别为 12 kV、0.5 mL/h 和 15 cm。纺丝过程中,室温为 25℃左右,空气湿度为 50%左右。最后将纺丝所得的纳米毡放入瓷舟中,在空气中煅烧,先于 260℃保持 1 h,再升温至 600℃保持 2 h,升温速率为 0.75℃/min,最终得到 ATO 纳米管。

### 2.2 IrO<sub>2</sub>/ATO 催化剂的制备

取 6 mg ATO 溶于 5 mL 去离子水中,加入 1 mL IrCl<sub>3</sub> 的甲酰胺溶液,搅拌 30 min 后,移入 25 mL 的聚四氟乙烯反应釜中于 100℃反应 20 h,冷却至室温后用乙醇洗涤 3 次,放入真空干燥箱中烘干得到最终产物。用同样的方法制备出不同负载质量比的 IrO<sub>2</sub>/ATO。

### 2.3 电化学测试

电化学测试所使用的工作电极为玻碳电极(GCE,圆盘面积为 0.196 cm<sup>2</sup>)、饱和 Ag/AgCl 为参比电极、碳棒为对电极,测试在 0.1 mol/L HClO<sub>4</sub> 溶液中进行,电势最终都转化为可逆氢电势,计算式为  $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0.059\text{pH} + 0.198 - iR$ 。R 为通过电化学阻抗测试的溶液电阻。

催化剂分散液制备方法:取 1 mg 催化剂加入到 192 μL 的去离子水和 50 μL 乙醇和 8 μL 的 Nafion(质量分数 5%)中,在超声机中连续超声得到均匀分散液。取 20 μL 滴在圆盘电极上得到催化剂载量为 0.4 mg/cm<sup>2</sup>,圆盘转速为 1 600 r/min,循环伏安法(CV)的扫速为 100 mV/s,线性扫描伏安法(LSV)的扫速为 5 mV/s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的形貌结构

SnCl<sub>2</sub>/Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>/PVP 纳米纤维的扫描图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,通过静电纺丝法制备的 SnCl<sub>2</sub>/Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>/PVP 纳米纤维表面光滑且均匀,直径大约在 150 nm 左右。

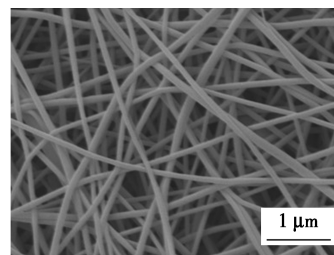
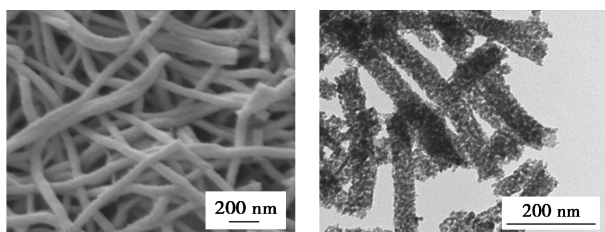


图 1 SnCl<sub>2</sub>/Sb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>/PVP 纳米纤维的扫描图

再利用高温煅烧去除 PVP 得到 ATO 中空纳米管,其扫描电镜图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,孔结构的形成主要是由于前驱体中有机材料分解产生的气体引起的。在空气煅烧过程中,有机材料被氧化成气体。产生的气体在高温下迅速扩散,防止了 ATO 聚集成纳米粒子。从图 2(b)中可以看出,纳米管直径为 70~100 nm,表面粗糙,具有多孔

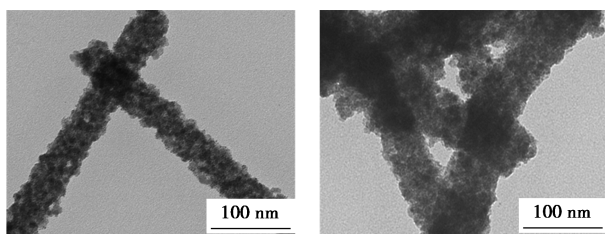
纳米纤维结构,有利于提高载体的表面积。ATO 纳米管主要由直径约 15 nm 的小堆积 ATO 纳米颗粒组成。



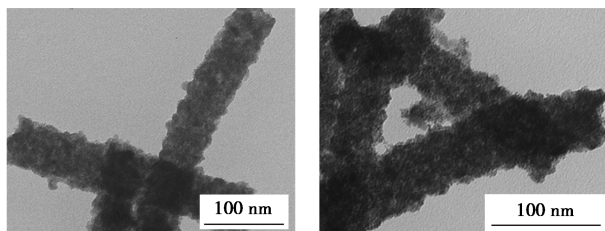
(a) ATO 的 SEM 图 (b) ATO 的 TEM 图

图 2 ATO 的形貌表征图

不同质量比的  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  的 TEM 图如图 3 所示。



(a)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (1.72:1) 的 TEM 图 (b)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1) 的 TEM 图



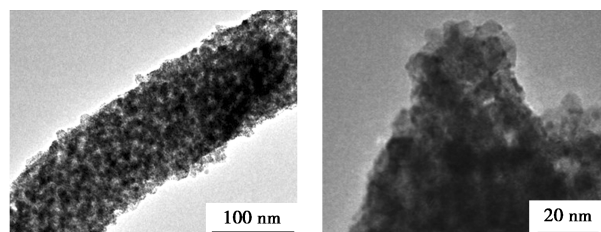
(c)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.68:1) 的 TEM 图 (d)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (3.22:1) 的 TEM 图

图 3 不同质量比的  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  的 TEM 图

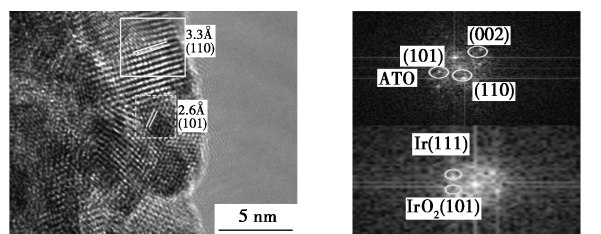
从图 3 中可以看出,不同负载质量的  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$ ,在  $\text{IrO}_2$  负载之后,ATO 纳米纤维的结构并未发生变化,在纳米管外没有观察到明显  $\text{IrO}_2$  颗粒的聚集,即使质量分数高达 30%, $\text{IrO}_2$  纳米颗粒还是很均匀地负载在 ATO 上。

为了进一步研究  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  中各元素的分布,进行了 TEM 和能谱分析 (EDS),结果如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 中可以看出, $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  是由微小纳米颗粒组成的连续 1D 纳米结构, $\text{IrO}_2$  颗粒大小约 2 nm。从高分辨电子衍射图 4(c) 中实线区域简化的快速傅里叶 (FFT) 图像,计算出其晶格间距分别为 0.34、0.27、0.16 nm,分别对应于四方  $\text{SnO}_2$  (110)、(101) 和 (002) 平面[如图 4(d) 所示],虚线区域计算出 0.26、0.22 nm 的晶格间距值,对应于

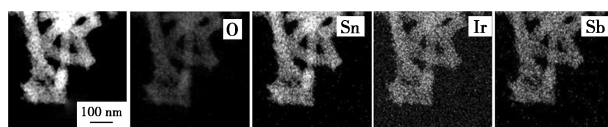
$\text{IrO}_2$  (101) 和  $\text{Ir}$  (111) 平面[如图 4(d) 所示]。 $\text{IrO}_2$  晶面与 ATO 晶面的紧密结合证明了二者之间异质结的存在。此外,从图 4(e) 中可以看出,O、Sn、Ir、Sb 均匀地分布在纳米管上。



(a)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  纳米纤维低倍 TEM 图 (b)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  纳米纤维高倍 TEM 图



(c)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  纳米纤维的 HR-TEM 图 (d) 选区(图 5c 实线,虚线)的 FFT 图

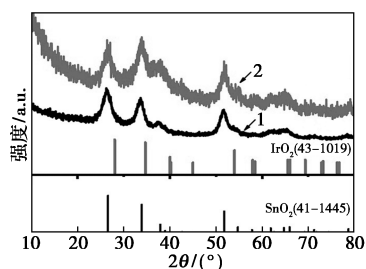


(e)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  纳米纤维的 EDS 元素图谱

图 4  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  的元素表征图

### 3.2 ATO 及 $\text{IrO}_2/\text{ATO}$ 的 XRD 与 XPS 表征

利用 X 射线衍射仪分析催化剂的结构和组成,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,ATO 的峰值与四方  $\text{SnO}_2$  (PDF#41-1445) 匹配非常吻合,没有观察到氧化锡的衍射峰,表明 Sb 进入氧化锡晶格时没有形成第 2 相。而  $\text{IrO}_2$  (PDF#43-1019) 的衍射峰并不明显,这是由于  $\text{IrO}_2$  与 ATO 衍射峰位置相近不易区分。

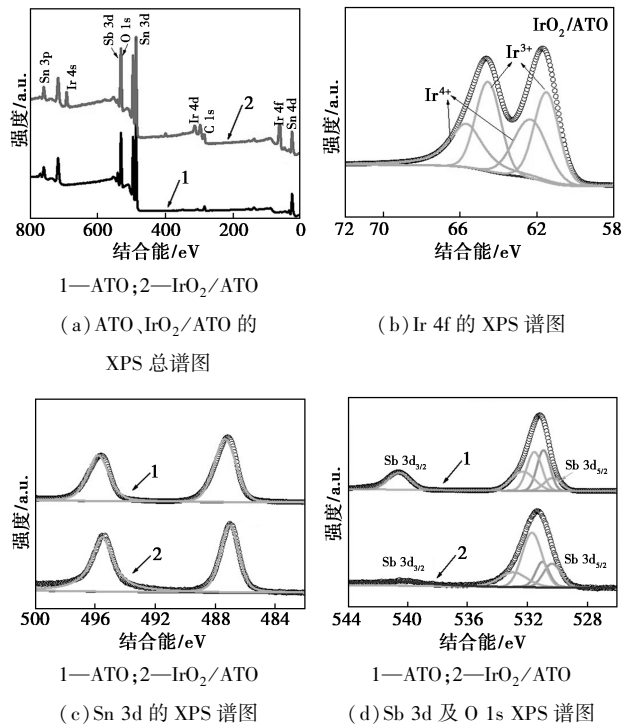


1—ATO; 2— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$

图 5 ATO、 $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  样品的 XRD 谱图

利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析  $\text{IrO}_2$  和

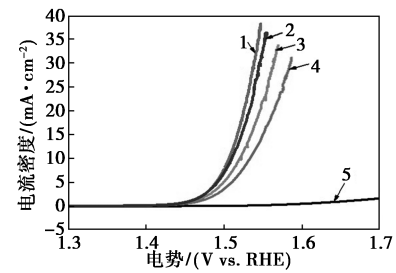
ATO 之间的电子相互作用, 结果如图 6 所示。从图 6(a) 可知, Ir、Sn、Sb、O 存在于  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  纳米管中, 与 EDS 分析结果一致。从图 6(b) 中可以看出,  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  的结合能为 61.51、64.54 eV 和 62.35 eV 和 65.68 eV 处的 2 对峰分别对应于  $\text{Ir}^{3+}$  和  $\text{Ir}^{4+}$  [25]。  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  的 Sn  $3d_{5/2}$  和 Sn  $3d_{3/2}$  结合能分别为 487.3 eV 和 495.8 eV, 对应于  $\text{Sn}^{4+}-\text{O}$  [26]。与 ATO 纳米管相比,  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  中  $\text{Sn}^{4+}$  的结合能呈现负位移, 说明 ATO 晶格中 Sn 原子周围的电子增加。从图 6(d) 中可以看出, Sb  $3d_{3/2}$  的峰在裸载体中的位置在 540.56 eV, 这结合能对应于  $\text{Sb}^{5+}$  的峰值, 在载体表面未检测到  $\text{Sb}^{3+}$  的峰值 [27], 加入  $\text{IrO}_2$  后, Sb 的峰值变化并不明显, 意味着没有电子从 Sb 转移到 Ir, 载体中 Sb 的恒定电子态有利于催化剂的长期稳定。Sb 和 Ir 之间电子相互作用导致 Sb 从载体中还原成零价, 导电性降低使催化剂整体失活 [28]。O 1s 的结合能在  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  中可分解为 530.9、531.74、533 eV 3 个峰, 对应于 M—O、M—OH、M— $\text{H}_2\text{O}$  (M 代表 Sn 和 Ir) [24]。与纯 ATO 相比, Sn 和 Sb 的峰向低结合能方向微小偏移, 而在 O 的峰向高结合能方向微小偏移, 结合能如此小的变化是由于  $\text{IrO}_2$  和支持物之间的相互作用, 或在水热合成过程中载体表面的部分还原 [29]。

图 6 ATO、 $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  的 XPS 谱图

### 3.3 电化学性能测试

为了表征催化剂的电化学性能, 在  $\text{O}_2$  饱和的

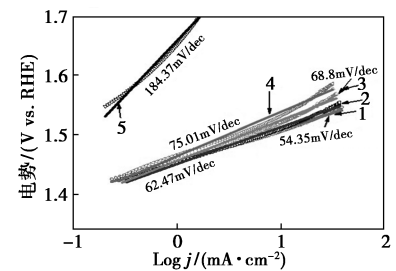
0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$  电解质中通过三电极体系对制备的样品进行 OER 测试, 结果如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, 随着活性组分的增加, OER 活性先增加后降低,  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1) 在  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  时具有较低过电势 (276 mV) 并表现出最佳的催化活性。从图 7(b) 中可以看出, 与 OER 起始电势的趋



1— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1); 2— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.68:1);

3— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (3.22:1); 4— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (1.72:1); 5—ATO

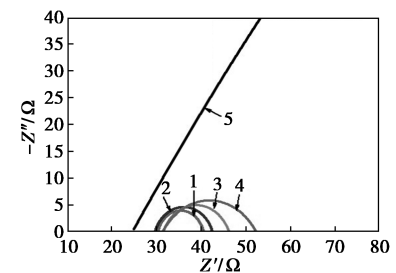
(a) 不同催化剂的 LSV 图



1— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1); 2— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.68:1);

3— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (3.22:1); 4— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (1.72:1); 5—ATO

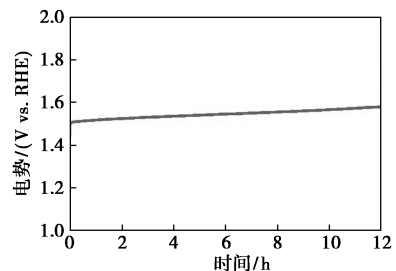
(b) 不同催化剂的 tafel 斜率图



1— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1); 2— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.68:1);

3— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (3.22:1); 4— $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (1.72:1); 5—ATO

(c) 催化剂的能垒图 (1.557 V vs. RHE)

(d)  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1) 的恒电流测试曲线图 7 ATO、 $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  的电化学测试图

势相似,随着活性组分的增加,Tafel 斜率先增加后下降。 $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1) 的 Tafel 斜率最小为 54.35 mV/dec。最低电位和最小 Tafel 斜率表明了  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$ (2.15:1) 具有较理想的催化活性和动力学。催化剂的电导率对催化活性也有显著影响,用交流阻抗法来评价催化剂的电化学阻抗(EIS)。EIS 曲线的半轴弧半径与催化反应动力学和催化剂本身的电导率有关<sup>[30]</sup>。从图 7(c) 中可以看出,催化剂的能奎斯特图在 1.557 V(vs. RHE) 下获得,以揭示每种催化剂在 OER 期间的动态电阻<sup>[31]</sup>。基于 EIS 拟合结果  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  (2.15:1) 具有更小的电子交换电阻和更快的电子转移速率,这可归因于高导电性的 ATO 催化剂载体有效地提高了复合催化剂的导电性。

除了在 OER 电催化剂中尽可能减少贵金属的用量外,使用 ATO 负载  $\text{IrO}_2$  的另一个目的是提高其在高阳极电位和酸性介质下的稳定性。为了研究  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  在 0.1 mol/L  $\text{HClO}_4$  的稳定性,采用计时伏安法,在饱和  $\text{O}_2$ 、转速为 1 600 r/min、OER 电流为 5 mA/cm<sup>2</sup> 下持续 12 h,结果如图 7(d) 所示,从图 7(d) 中可知,电压没有明显上升。 $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  恒电流循环后的 TEM 图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,纳米管的形貌几乎没有发生变化,进一步证实了其稳定性。

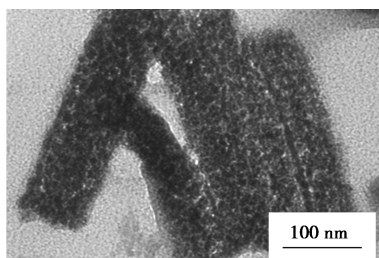


图 8  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  恒电流循环后的 TEM 图

#### 4 结论

以静电纺丝法结合高温热解制备 ATO 纳米纤维,再结合水热法成功制备出  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  纳米纤维。中空结构有利于增大表面积,暴露更多的活性位点。在三电极体系对催化剂进行性能研究,结果表明, $\text{IrO}_2/\text{ATO}$ (2.15:1) 表现出较优异的 OER 活性,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 时过电势为 276 mV,在 5 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下连续电解 12 h,表现出优异的耐久性。制备的复合材料为之后设计电解水阳极材料提供了一种简便高效的方法。

#### 参考文献

- [1] Wang Z M, Liu P, Cao Y P, *et al.* Characterization and electrocatalytic properties of electrospun Pt- $\text{IrO}_2$  nanofiber catalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Int J Energy Res*, 2021, 45(4): 5841-5851.
- [2] Carrasco J M, Franquelo L G, Bialasiewicz J T, *et al.* Power-electronic systems for the grid integration of renewable energy sources: A survey [J]. *IEEE Trans Ind Electron*, 2006, 53(4): 1002-1016.
- [3] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review [J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2011, 15(3): 1513-1524.
- [4] Solangi K H, Islam M R, Saidur R, *et al.* A review on global solar energy policy [J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2011, 15(4): 2149-2163.
- [5] Chen Z, Guo L, Pan L, *et al.* Advances in oxygen evolution electrocatalysts for proton exchange membrane water electrolyzers [J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(14): 2103670.
- [6] Carmo M, Fritz D L, Mergel J, *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38(12): 4901-4934.
- [7] Schmidt O, Gambhir A, Staffell I, *et al.* Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(52): 30470-30492.
- [8] Spöri C, Kwan J T H, Bonakdarpour A, *et al.* The stability challenges of oxygen evolving catalysts: Towards a common fundamental understanding and mitigation of catalyst degradation [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(22): 5994-6021.
- [9] Danilovic N, Subbaraman R, Chang K C, *et al.* Activity-stability trends for the oxygen evolution reaction on monometallic oxides in acidic environments [J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(14): 2474-2478.
- [10] Cherevko S, Zeradjanin A R, Topalov A A, *et al.* Dissolution of noble metals during oxygen evolution in acidic media [J]. *Chem-CatChem*, 2014, 6(8): 2219-2223.
- [11] Hartig-Weiss A, Miller M, Beyer H, *et al.* Iridium oxide catalyst supported on antimony-doped tin oxide for high oxygen evolution reaction activity in acidic media [J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2020, 3(3): 2185-2196.
- [12] Bizzotto F, Quinson J, Zana A, *et al.* Ir nanoparticles with ultrahigh dispersion as oxygen evolution reaction (OER) catalysts: Synthesis and activity benchmarking [J]. *Catal Sci Technol*, 2019, 9(22): 6345-6356.
- [13] Alia S M, Shulda S, Ngo C, *et al.* Iridium-based nanowires as highly active, oxygen evolution reaction electrocatalysts [J]. *ACS Catal*, 2018, 8(3): 2111-2120.
- [14] Oh H S, Nong H N, Reier T, *et al.* Oxide-supported Ir nanodendrites with high activity and durability for the oxygen evolution reaction in acid PEM water electrolyzers [J]. *Chem Sci*, 2015, 6(6): 3321-3328.
- [15] Jensen A W, Sievers G W, Jensen K D, *et al.* Self-supported nano-

- structured iridium-based networks as highly active electrocatalysts for oxygen evolution in acidic media[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(3): 1066–1071.
- [16] Li D, Li T, Hao G, *et al.* IrO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated single-layer NiFe LDHs nanosheets with oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction[J]. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125738.
- [17] Wang F G. Transition metal boride-based materials for electrocatalytic water splitting[J]. *Chin J Struct Chem*, 2022, 41(9): 8–44.
- [18] Zhao G, Li P, Cheng N, *et al.* An Ir/Ni(OH)<sub>2</sub> heterostructured electrocatalyst for the oxygen evolution reaction: Breaking the scaling relation, stabilizing iridium(V), and beyond[J]. *Adv Mater*, 2020, 32(24): 2000872.
- [19] Wang C, Yu L, Yang F, *et al.* MoS<sub>2</sub> nanoflowers coupled with ultra-fine Ir nanoparticles for efficient acid overall water splitting reaction[J]. *J Energy Chem*, 2023, 87: 144–152.
- [20] Zhou Y, Wang Q, Tian X, *et al.* Electron-enriched Pt induced by CoSe<sub>2</sub> promoted bifunctional catalytic ability for low carbon alcohol fuel electro-reforming of hydrogen evolution[J]. *J Energy Chem*, 2022, 75: 46–54.
- [21] Siracusano S, Trocino S, Briguglio N, *et al.* Analysis of performance degradation during steady-state and load-thermal cycles of proton exchange membrane water electrolysis cells[J]. *J Power Sources*, 2020, 468: 228390.
- [22] Mohanta P K, Glökler C, Arenas A O, *et al.* Sb doped SnO<sub>2</sub> as a stable cathode catalyst support for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, 42(46): 27950–27961.
- [23] Karimi F, Peppley B A. Metal carbide and oxide supports for iridium-based oxygen evolution reaction electrocatalysts for polymer-electrolyte-membrane water electrolysis[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 246: 654–670.
- [24] Liu Z, Lu Y, Cui Z, *et al.* Coaxial nanofiber IrO<sub>x</sub>@SbSnO<sub>x</sub> as an efficient electrocatalyst for proton exchange membrane dehumidifier[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(8): 10606–10620.
- [25] 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-TiO<sub>2</sub> nanorod catalyst[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(8): 6974–6986.
- [26] Ali F, Pham N D, Bradford H J, *et al.* Tuning the amount of oxygen vacancies in sputter-deposited SnO<sub>x</sub> films for enhancing the performance of perovskite solar cells[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(18): 3096–3103.
- [27] Montilla F, Morallón E, De Battisti A, *et al.* Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. 3. XPS and SIMS characterization[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(41): 15976–15981.
- [28] Jang H, Lee J H, Lee J R, *et al.* Metal-support interaction can deactivate IrO<sub>x</sub>/Sb:SnO<sub>2</sub> OER catalysts in polyol process[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(8): 9297–9302.
- [29] Khan I A, Morgen P, Gyergyek S, *et al.* Selection on antimony-doped tin oxide (ATO) as an efficient support for iridium-based oxygen evolution reaction (OER) catalyst in acidic media[J]. *Mater Chem Phys*, 2023, 308: 128192.
- [30] Li D, Qi R, Zhang L Z. Electrochemical impedance spectroscopy analysis of V-I characteristics and a fast prediction model for PEM-based electrolytic air dehumidification[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44(36): 19533–19546.
- [31] Cherevko S, Geiger S, Kasian O, *et al.* Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO<sub>2</sub>, Ir, and IrO<sub>2</sub> thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability[J]. *Catal Today*, 2016, 262: 170–180. ■

(上接第 139 页)

### 参考文献

- [1] Krupka J, Kolena J. Gas chromatographic data and identification of isomeric products of cycloaddition reactions of conjugated C<sub>5</sub> dienes[J]. *Petroleum and Coal*, 2012, 54(4): 385–396.
- [2] 辛炳炜, 陈玉琴, 张秀玲. 环戊二烯的应用与开发[J]. *化学工程师*, 2000, (2): 58–59.
- [3] 刘德辉, 铁宏. 用环戊二烯合成涂料用树脂[J]. *现代涂料与涂装*, 1996, (3): 14–18, 3.
- [4] 周飞, 朱岳中, 华建英, 等. 双环戊二烯气相解聚研究[J]. *石油化工技术与经济*, 2008, 24(5): 41–43.
- [5] 隋海东. 双环戊二烯解聚法制取高纯环戊二烯实验研究[J]. *冶金与材料*, 2023, 43(7): 32–34.
- [6] 吴卓, 周飞, 华建英, 等. 共沸气相解聚法制备环戊二烯的工艺研究[J]. *上海化工*, 2010, 35(4): 4–7.
- [7] 孟祥禄, 侯玲, 宋研. 环戊二烯选择加氢生产环戊烯[J]. *辽宁化工*, 2009, 38(10): 705–706, 733.
- [8] 沈超, 潘晨. 碳五分离阻聚剂阻聚效果的影响因素分析[J]. *乙烯工业*, 2022, 34(4): 61–64, 73.
- [9] 中国标准物质网. 常用阻聚剂的分类及机理[EB]. (2018-03-01) [2023-12-27]. <https://www.gbwh114.com/news/n34001.html>.
- [10] 周秀凤. 环戊二烯选择加氢制环戊烯[J]. *化学工程师*, 2009, 12: 72–74.
- [11] 芦齐, 李琪, 乔庆东. 双环戊二烯解聚法制备高纯环戊二烯[J]. *石油化工高等学校学报*, 2011, 24(2): 47–49.
- [12] 胡佳宇. 苯乙烯储存聚合原因分析及控制措施[J]. *化工管理*, 2024, 2: 130–133.
- [13] Lenz T G, Vaughan J D. Employing force-field calculations to predict equilibrium constants and other thermodynamic properties for the dimerization of 1, 3-cyclopentadiene[J]. *J Phys Chem*, 1989, 93(4): 1592–1596.
- [14] 马沛生, 李永红. 化工热力学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2009: 252.
- [15] 白庚辛. 环戊二烯二聚过程动力学研究[J]. *石油化工*, 1981, 10(2): 84–94. ■