

Mo-Cu 共掺 RuO₂ 电催化剂的制备及酸性析氧性能研究

邓连江^{1,2}, 周俊杰^{*2}, 朱银安^{*2}, 林贻超²

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 全省先进燃料电池与电解池技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要:质子交换膜(PEM)电解槽中,受限于强酸腐蚀以及高氧化电位的工作环境,开发用于酸性析氧反应(OER)的高性能、高耐久的 Ru 基催化剂是一个巨大的挑战。为此,将不同浓度的 RuCl₃ 和 Mo/Cu-MOFs 结构进行离子交换,经煅烧后制备了一系列 Mo 和 Cu 共掺 RuO₂ 电催化剂。结果表明,(Mo,Cu)-RuO₂-7 催化剂在酸性电解质中表现出优异 OER 性能,其在 10 mA/cm² 电流密度下过电位仅为 214 mV,且经 20 h 连续工作后稳定性大幅优于商业 RuO₂。研究为设计高性能 PEM 电解水阳极催化剂提供了新思路,有望推动 PEM 电解槽技术及其工业应用的发展。

关键词:电解水;析氧反应;二氧化钌;共掺杂;酸性介质

中图分类号: O64 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)04-0072-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0476

Preparation and Acidic Oxygen Evolution Performance of Mo-Cu Co-doped RuO₂ Electrocatalysts DENG Lian-jiang^{1,2}, ZHOU Jun-jie^{*2}, ZHU Yin-an^{*2}, LIN Yi-chao² (1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Advanced Fuel Cells and Electrolyzers Technology, Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The development of high-performance and durable Ru-based electrocatalysts in proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers for the oxygen evolution reaction (OER) remains a huge challenge due to the severe catalyst's corrosion and high reaction overpotential in acid media. A series of Mo and Cu co-doped RuO₂ electrocatalysts were prepared by exchanging different concentrations of RuCl₃ into the Mo/Cu-MOFs structure. The results demonstrated that the (Mo,Cu)-RuO₂-7 catalyst exhibited excellent OER performance under acidic conditions. The overpotential is only 214 mV at a current density of 10 mA/cm², and the stability after 20 hours of continuous operation is significantly better than that of commercial RuO₂. This work provides a new idea for the development of high-performance anode catalysts for PEM water splitting, which is expected to promote the development and industrial application of PEM electrolyzer technology.

Key words: water splitting; oxygen evolution reaction; ruthenium dioxide; co-doped; acidic media

电解水可以将太阳能和风能等间歇性可再生能源转化为高能量密度的氢气,被认为是一种很有前途的脱碳制氢技术,可以显著缓解环境污染和传统能源供应问题^[1-4]。与碱性电解槽相比,酸性质子交换膜(PEM)电解槽具有高电流密度、能量效率高、产氢纯度高和结构紧凑等优点,被认为是一种理想的能量转换技术^[5-7]。目前,酸性析氧反应长期依赖于 IrO₂ 催化剂,但高成本和低活性问题严重阻碍了 PEM 电解槽的大规模的实际应用^[8,9]。与 IrO₂ 相比,Ru 基氧化物,特别是 RuO₂ 及其衍生物,具有相对较低的成本和高活性^[10-12]。然而,RuO₂ 在酸性电解液和 OER 过程中易被氧化成可溶性的 RuO₄,从而导致 Ru 位点的过度氧化和催化剂结构坍塌^[13-15]。因此,设计具有高活性、高耐久性和低贵金属用量的 Ru 基电解水催化剂具有非常重要的意义。

为提高 RuO₂ 的电催化性能,通过杂原子掺杂来调节 Ru 位点的电子结构已经被证明为一种有效的策略^[16-19]。引入低价金属被认为是调节 OER 性能的有效策略,因为它可以加速电子转移并调节 d 轨道的电荷分布^[20,21]。Qin 等^[22]设计了 Li 掺杂 RuO₂,由于 Li 给 Ru 提供电子,使 Ru 的价态降低,表现出优异的 OER 性能。Shan 等^[23]在 RuIr 合金引入 Co 原子以改变 O 基物种的浓度和 Ru 位点的价态,从而提高酸性 OER 活

收稿日期:2024-12-04;修回日期:2024-12-27

基金项目:国家自然科学基金面上项目(52271232)。

作者简介:邓连江(2000-),男,山西吕梁人,硕士生,主要研究方向为电催化材料。

通讯作者:周俊杰,E-mail:zhoujunjie@nimte.ac.cn;朱银安,E-mail:zhuyinan@nimte.ac.cn。

性。已报道的研究结果表明,在电催化剂中引入具有高价态金属,例如 W^[24,25] 和 Ta^[26],可以稳定低电荷的 Ir 和 Ru。Wu 等^[27,28] 分别采用 Ni/Co 和 Mn/Fe 共掺杂 RuO₂,提出在特定的双金属掺杂下可以显著增强了 OER 活性,减少贵金属的含量。Hao 等^[29] 通过 W 和 Er 共掺杂 RuO₂ 重新分配调节 RuO₂ 的电子结构,显著减少了 Ru 的溶解。

钼(Mo)氧化物是一种无毒且成本效益高的材料,因其卓越的化学性质、多重氧化态、突出的热稳定性和化学稳定性而受到广泛关注,在提升材料在酸性环境中的稳定性方面展现显著效果^[30,31]。Zhou 等^[32] 研究表明,在 Mo-CoP/MoO_x 体系中,高价态的 Mo 能够对钴(Co)原子的配位环境及邻近磷(P)原子施加精细调控,优化其局部电子组态和原子排列,从而增强 CoP 在高电流密度条件下的稳定性。此外,铜(Cu)具有生物相关性,地球储量丰富,并表现出高的反应活性,是一种理想的电解水催化剂^[33,34]。Yang 等^[35] 报道了在 MnO₂ 中掺杂 Cu,显著增强了 MnO₂ 的晶格氧活性,从而提高了其催化活性。因此,采用酸稳定的高价金属 Mo 和高活性的低价金属 Cu 共掺杂是一种很有前景的策略,可以协同优化 RuO₂ 的电子结构,并且提高酸性 OER 性能。

本文将不同浓度的 RuCl₃ 和 Mo/Cu-MOFs 结构进行离子交换,经煅烧后制备了一系列 Mo 和 Cu 共掺杂的 RuO₂ 纳米电催化剂。通过 Ru、Mo 和 Cu 之间的电子相互作用,Ru 原子逐渐趋向于+3 价,这避免了 Ru 的过度氧化,显著提高了在酸性 OER 中的活性和稳定性。具有代表性的 (Mo,Cu)-RuO₂-7 催化剂在 0.5 mol/L H₂SO₄ 的电解液中、10 mA/cm² 电流密度下的过电位仅为 214 mV,并且在 20 h 的稳定性测试中有着较少的衰减。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

CHI760E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);D8 ADVANCED DAVINCI 型 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司);S4800 型扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi 公司);JEOL F200 型冷场透射电子显微镜(TEM,日本电子公司);AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS,英国 Kratos 公司);SPECTRO ARCOS 型电感耦合

等离子体发射光谱仪(ICP-OES,德国 SPECTRO 公司)。

无水三氯化钌(RuCl₃,Ru 含量 45%~55%)、2-甲基咪唑(C₄H₆N₂,98%)(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O,国药集团化学试剂有限公司);钼酸铵四水合物((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O,99%)、商业二氧化钌(上海泰坦科技股份有限公司);碳纸(TGP-H-060)、Nafion 溶液(Nafion 质量分数为 5%)(苏州晟尔诺科技有限公司)。所用试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 Mo/Cu-MOFs 的制备

(1)将 193.28 mg (0.8 mmol) 的 Cu(NO₃)₂ 和 197.04 mg (2.4 mmol) 的 2-甲基咪唑分别加入到 20 mL 去离子水中,搅拌 30 min 至完全溶解,得到 0.04 mol/L Cu(NO₃)₂ 和 0.12 mol/L 2-甲基咪唑;(2)将 988.69 mg (0.8 mmol) 的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 加入到 2-甲基咪唑溶液中,搅拌 3 h 至完全溶解;(3)将 Cu(NO₃)₂ 溶液加入到上述 2-甲基咪唑溶液中,混合搅拌 2 h 后,室温静置 24 h;(4)产物进行离心,并用去离子水洗涤 3 次,最后在 60 °C 真空干燥箱中干燥过夜,得到产物为 Mo/Cu-MOFs。

1.2.2 (Mo,Cu)-RuO₂ 的制备

(1)取 40 mg Mo/Cu-MOFs 溶于 20 mL 去离子水中,剧烈搅拌下使其溶解;(2)分别将 1、3、5、7、9 mL (0.01 g/mL) RuCl₃ 水溶液逐滴加入到 Mo/Cu-MOFs 水溶液中,黑暗环境下搅拌 24 h;(3)产物离心,水和乙醇各洗涤 3 次,真空烘箱干燥过夜;(4)将干燥产物在空气氛围中以 5 °C/min 升温速率在 410 °C 煅烧 4 h,得到最终产物标记为 (Mo,Cu)-RuO₂-X (X = 1, 3, 5, 7, 9) (图 1)。此外,通过除去 Mo/Cu-MOFs 的加入,采用相同的方法合成了 RuO₂。

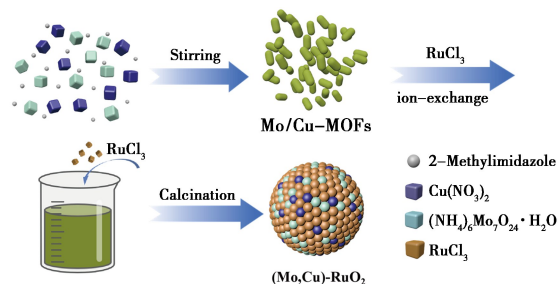


图 1 (Mo,Cu)-RuO₂ 合成路线示意图

Fig.1 Schematic illustration of the synthetic route of (Mo,Cu)-RuO₂

1.2.3 材料分析与表征

采用 X 射线衍射仪在 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 下表征各催化剂的晶体结构和结晶性;采用扫描电子显微镜初步表征催化剂的形态结构;采用透射电子显微镜和能量色散光谱仪 (EDS) 进一步分析催化剂的形貌、微观结构、元素分布和组成;采用 X 射线光电子能谱研究催化剂的表面化学状态;采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定催化剂中 Ru、Mo 和 Cu 的百分含量。

1.2.4 电催化析氧性能

工作电极的制备:称取 4 mg 的催化剂分散在由 725 μL 的去离子、245 μL 的乙醇和 30 μL 的 Nafion 溶液组成的混合溶液中,超声 1 h 后制成均匀混合浆料,最后将 250 μL 的混合浆料缓慢地滴在 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的碳纸上,使其在表面分布均匀,在室温条件下自然干燥后,作为测试的工作电极。

电催化析氧性能测试采用三电极体系,以制备得到的 $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2/\text{碳纸}$ 为工作电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极和铂网分别作为参比电极和对电极,以 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液为电解液。循环伏安法 (CV) 测试的电压范围为 0.3~1.0 V,扫描速度为 100 mV/s;线性扫描伏安法 (LSV) 测试的电压范围为 0.3~1.0 V,扫描速度为 5 mV/s;电化学阻抗谱 (EIS) 测试 0.01~10⁵ Hz,振幅为 5 mV。计时电流法 (CP) 所设定的恒流电流密度为 10 mA/cm²,通过观察电压随时间的变化,来测试催化剂的稳定性。电化学活性表面积 (ECSA) 的值由双电层电容 (C_{dl})、电极的几何面积 (A) 和比电容 (C_s , 35 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) 来计算,即:

$$ECSA = C_{dl} \times A / C_s$$

2 结果与讨论

2.1 $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2$ 形貌与组分表征

图 2 为经 410 $^{\circ}\text{C}$ 退火后 $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ 和 $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-X}$ 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, Mo 和 Cu 共掺的 RuO_2 在 28.0 $^{\circ}$ 、35.1 $^{\circ}$ 和 54.3 $^{\circ}$ 显示出 3 个衍射峰,分别对应于金红石型的 RuO_2 的 (110)、(101)、(211) 晶面 (PDF No. 97-001-5071)^[36]。 $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-1}$ 显示出与 $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ 相同的特征峰,并且随着 Ru 浓度的增加, $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ 的特征峰完全消失,说明 $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ 的晶体结构在 Ru^{3+} 交换过程中会被逐渐破坏^[37]。此外,当样品中 Ru 的含量增加时, $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-X}$ 的 (110) 和 (211) 晶面的衍射峰向

低角度发生轻微偏移,表明 Mo^{6+} 和 Cu^{2+} 的成功掺杂^[38]。

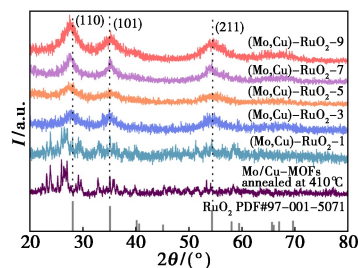
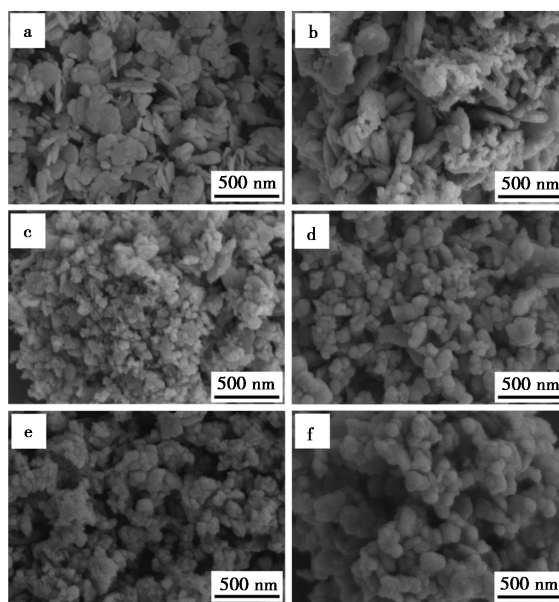


图 2 不同 Ru 浓度制备的 $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-X}$ ($X=1, 3, 5, 7, 9$) 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-X}$ ($X=1, 3, 5, 7, 9$) prepared with different Ru concentrations

图 3a、3b~3f 分别为 $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ 和 $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-X}$ 的 SEM 图。从图 3a 中可以看出, $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ 呈现出无规则的二维片状堆叠形貌,平均尺寸为 200~300 nm。从图 3b~3f 可以看出,随着 Ru 浓度的增加,这种片状结构被逐渐破坏,所得产物形貌变为直径约 100 nm 的类球形颗粒。



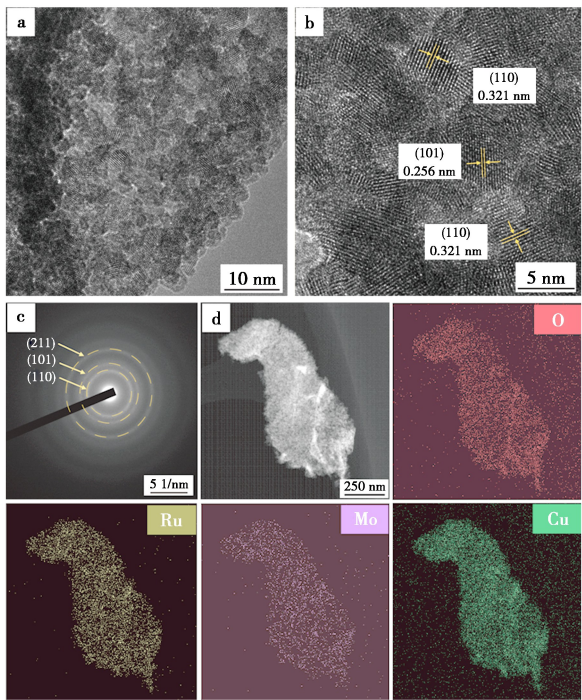
a. 经 410 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$; b. $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-1}$;
c. $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-3}$; d. $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-5}$;
e. $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-7}$; f. $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-9}$

图 3 $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ 和不同 Ru 浓度制备的 $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-X}$ ($X=1, 3, 5, 7, 9$) 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of $\text{Mo}/\text{Cu}\text{-MOFs}$ and $(\text{Mo}, \text{Cu})\text{-RuO}_2\text{-X}$ ($X=1, 3, 5, 7, 9$) prepared with different Ru concentrations

采用透射电子显微镜 (TEM) 和能谱分析

(EDS)对(Mo,Cu)-RuO₂的微观形貌和结构进行进一步的表征分析(图4)。图4a显示出所制备的催化剂由许多小的纳米颗粒组成,颗粒直径约为5 nm。对应的高分辨透射电镜(HR-TEM)的图像,(Mo,Cu)-RuO₂-7在图4b显示清晰的晶格条纹间距为0.321和0.256 nm,分别对应RuO₂的(110)和(101)晶面,表明该催化剂主体相为RuO₂晶体^[39]。图4c所示的选取电子衍射(SAED)进一步证实了Mo和Cu共掺杂RuO₂的金红石型RuO₂结构。由图4d中的EDS元素分布图可知,该产物的元素组成主要包括Ru、Mo、Cu和O元素,且各元素分散均匀,结合HR-TEM分析结果,证实了Mo和Cu元素在RuO₂的成功掺杂。



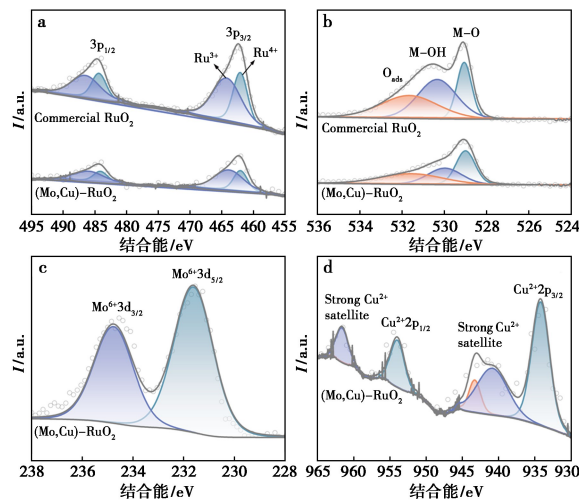
a.TEM图;b.HR-TEM图;c.SAED图;
d.HADDF-TEM图和EDS元素能谱图

图4 (Mo,Cu)-RuO₂-7的TEM图

Fig.4 TEM image of (Mo,Cu)-RuO₂-7

利用X射线光电子能谱(XPS)对(Mo,Cu)-RuO₂的电子性质和化学状态进行表征。如图5a所示的(Mo,Cu)-RuO₂和商业RuO₂的Ru 3p_{3/2}图谱中,位于462.1和464.5 eV的峰可分别归属为Ru⁴⁺和Ru³⁺^[40,41]。(Mo,Cu)-RuO₂的Ru³⁺/Ru⁴⁺的含量比例(2.11)高于商业RuO₂(1.64),这表明Mo⁶⁺和Cu²⁺通过调整电子结构,降低了Ru的氧化态,从而抑制了RuO₂向更高价态的不稳定Ru物种的转变。在O 1s(图5b)中,位于

531.6、530和529 eV附近的峰分别被确认为吸附的H₂O、M-OH和M-O(M代表Ru、Mo和Cu)^[42,43]。图5c显示,(Mo,Cu)-RuO₂样品在234.8和231.65 eV处存在两个明显的特征峰,分别归属于Mo⁶⁺ 3d_{3/2}和Mo⁶⁺ 3d_{5/2},表明了Mo的成功掺入。Cu 2p图谱(图5d)中有4个峰:位于954.05和934.2 eV的峰分别归属于Cu²⁺ 2p_{1/2}和Cu²⁺ 2p_{3/2},位于961.6、943.3和941.05 eV的峰归属于两个伴随卫星峰,也同样证实了Cu的成功掺入^[34,44]。



a.Ru 3p 谱图;b.O 1s 谱图;c.Mo 3d 谱图;d.Cu 2p 谱图

图5 (Mo,Cu)-RuO₂和商业RuO₂的XPS表征

Fig.5 XPS characterization of (Mo,Cu)-RuO₂ and commercial RuO₂

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)确定了(Mo,Cu)-RuO₂-X中Ru、Mo和Cu元素比例。如表1所示,随着Ru浓度的增加,Ru/(Mo,Cu)的比例增加,并且在(Mo,Cu)-RuO₂-7中Ru含量达到最高,Ru/Mo/Cu的原子比例为65.5/32.2/2.4。

表1 采用ICP-OES测定(Mo,Cu)-RuO₂-X中各金属元素的含量

Tab.1 Contents of each metal element in (Mo,Cu)-RuO₂-X determined by ICP-OES

Sample	Ru/ (wt%)	Mo/ (wt%)	Cu/ (wt%)	(Ru/Mo/Cu)/ (at%)
(Mo,Cu)-RuO ₂ -1	25.0	44.3	30.7	20.8/38.7/40.5
(Mo,Cu)-RuO ₂ -3	48.0	43.4	8.6	44.7/42.5/12.8
(Mo,Cu)-RuO ₂ -5	65.6	33.9	0.5	64.2/35.0/0.8
(Mo,Cu)-RuO ₂ -7	67.1	31.3	1.5	65.5/32.2/2.4
(Mo,Cu)-RuO ₂ -9	65.9	33.9	0.3	64.6/35.0/0.4

2.2 (Mo, Cu)-RuO₂ 电催化析氧性能研究

为了评估 (Mo, Cu)-RuO₂ 的电催化析氧性能,以 0.5 mol/L H₂SO₄ 为电解液,在三电极体系中进行了相关测试,为了进行比较,以 RuO₂ 和商业 RuO₂ 作为对比。如图 6a 所示,所制备的催化剂 (Mo, Cu)-RuO₂-7 具有最高的酸性 OER 活性,达到 10 mA/cm² 所需要的过电位 (η) 仅为 214 mV,而 (Mo, Cu)-RuO₂-1 (η_{10} = 292 mV)、(Mo, Cu)-RuO₂-3 (η_{10} = 223 mV)、(Mo, Cu)-RuO₂-5 (η_{10} = 221 mV) 和 (Mo, Cu)-RuO₂-9 (η_{10} = 224 mV) 需要更高的过电位才能达到相同的电流密度。显然,具有代表性的 (Mo, Cu)-RuO₂-7 的 OER 活性要优于 RuO₂ (η_{10} = 326 mV) 和商业 RuO₂ (η_{10} = 346 mV)。该结果清楚地表明,在合适的 (Mo, Cu)/Ru 比例下,Mo 和 Cu 可以有效地掺杂到 RuO₂ 中进而大大提高电催化性能,然而,随着 Ru 浓度的增加, (Mo, Cu)-RuO₂-9 的酸性 OER 活性降低,结合 ICP-OES 测试结果,说明过量的 Ru 可能会影响 Ru、Mo 和 Cu 之间的电子相互作用。通过如图 6b 所示的 Tafel 曲线可知, (Mo, Cu)-RuO₂-7 在所制备的催化剂中表现出最低的 Tafel 斜率 (52.94 mV/dec), 低于商业 RuO₂ (126.11 mV/dec) 和 RuO₂ (112.98 mV/dec), 这表明 Mo 和 Cu 的掺杂对促进 OER 动力学和加速电子转移起着至关重要的作用。在图 6c 中, (Mo, Cu)-RuO₂-7 表现出最小的电荷转移阻抗 (1.5 Ω), 这表明 Mo 和 Cu 的掺入有效地加快了

OER 过程中电子转移速度。由图 6d 可知, (Mo, Cu)-RuO₂-7 具有最大的 C_{dl} (103.26 mF/cm²), 表明该催化剂有着更大的 ECSA, 暴露了更多的活性位点来提升酸性 OER 活性。以上结果表明, Mo 和 Cu 共掺到 RuO₂ 中可以有效地增加电荷转移和反应动力学, 增加活性位点的数量。

除了本征活性外, 催化剂在恒电流密度下的稳定性对于评估 Ru 基 OER 催化剂更为重要。在 10 mA/cm² 的电流密度下, 通过计时电位法 (CP) 测试来评估 (Mo, Cu)-RuO₂-7 的稳定性, 其中商业 RuO₂ 在 8 h 后出现了 560 mV 的衰减, 而 (Mo, Cu)-RuO₂-7 在 20 h 连续的稳定测试中衰减明显减少 ($\Delta\eta$ = 86 mV), 稳定性有了明显提升。根据 XPS 分析结果, Mo⁶⁺ 和 Cu²⁺ 的存在能够显著抑制 Ru 的溶解, 并增强 RuO₂ 中的 Ru—O 键的强度, 从而有效防止可溶性高价 Ru 物种的形成, 进而显著提升 RuO₂ 的稳定性。

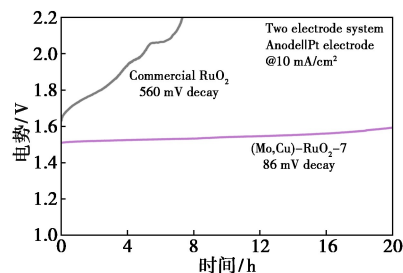
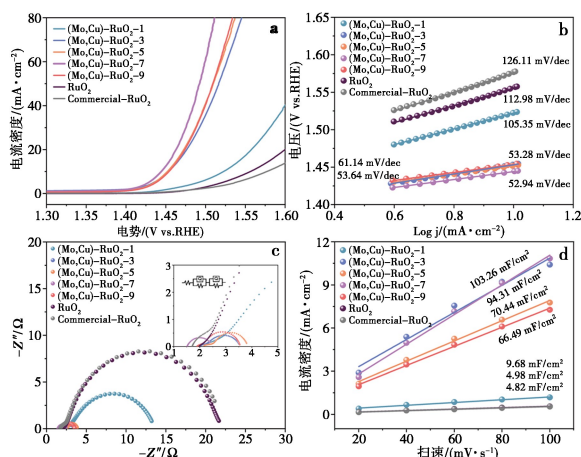


图 7 (Mo, Cu)-RuO₂-7 和商业 RuO₂ 在 10 mA/cm² 电流密度下的计时电位曲线

Fig.7 Chronopotentiometry tests of (Mo, Cu)-RuO₂-7 and commercial RuO₂ at current density of 10 mA/cm²



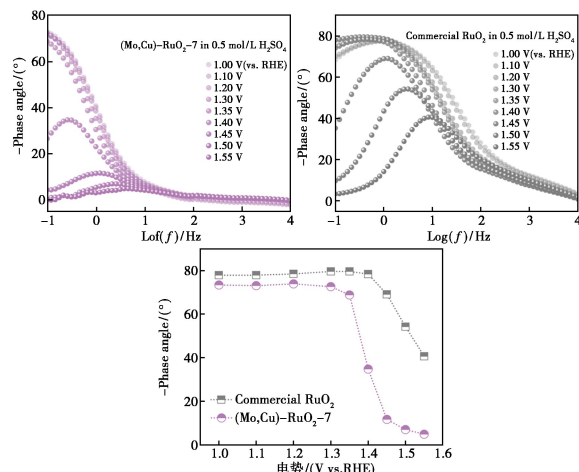
a. LSV 曲线; b. Tafel 斜率; c. EIS 图; d. C_{dl} 图

图 6 不同样品在 0.5 mol/L H₂SO₄ 电解液中的酸性 OER 性能测试

Fig.6 Acidic OER activities for different samples tested in 0.5 mol/L H₂SO₄ electrolyte

为阐明加速的电催化动力学过程, 在不同外加电压下进行了原位 EIS 测试, 以监测界面的动态演变。如图 8a、8b 所示, (Mo, Cu)-RuO₂-7 和商业 RuO₂ 在高频处的低相位角和低频处的高相位角表明电子转移电阻主要来自电解质-催化剂界面电荷转移电阻, 而不是来自催化剂内层电阻。在高频区, (Mo, Cu)-RuO₂-7 在不同电压下的相位角与商业 RuO₂ 相近, 说明二者内层电子转移电阻接近; 在低频区, (Mo, Cu)-RuO₂-7 的相位角明显低于 RuO₂, 说明在 RuO₂ 中引入 Mo 和 Cu 可以有效降低催化剂与电解液之间的界面电阻, 有利于增强反应动力学。如图 8c 所示, 电压从 1.4 V 升至 1.45 V 过程中, (Mo, Cu)-RuO₂-7 相位峰值角的衰减程度大于商业 RuO₂, 表明 Mo 和 Cu 共掺杂后的 OER 起始时间提前, 电催化活性

提高。



a. (Mo,Cu)-RuO₂-7; b. 商业 RuO₂;

c. 相位峰值角随电压变化曲线

图 8 (Mo,Cu)-RuO₂-7 和商业 RuO₂ 的波特相位图

Fig.8 Bode plots of (Mo,Cu)-RuO₂-7 and commercial RuO₂

3 结论

本文首先制备了前驱体 Mo/Cu-MOFs, 再通过 RuCl₃ 离子交换反应最终合成了具有不同 (Mo,Cu)/Ru 比的 (Mo,Cu)-RuO₂ 催化剂。Mo 和 Cu 掺入到 RuO₂ 可以有效地降低 Ru 的价态, 使其在酸性 OER 反应过程中不易被过度氧化而失活, 显著增强了对酸性 OER 的本征活性。在所有制备的催化剂中, (Mo,Cu)-RuO₂-7 表现出优异的 OER 性能, 10 mA/cm² 的电流密度下的过电位仅为 214 mV。此外, (Mo,Cu)-RuO₂-7 在 10 mA/cm² 的电流密度下连续电解 20 h 后, 稳定性相较于商业 RuO₂ 有了显著提升。本工作将过渡金属元素与贵金属相结合, 不仅提高了贵金属的活性, 而且减少了贵金属的用量, 研究结果为设计和制备高性能电解水催化剂提供了借鉴。

参考文献:

- [1] Chen A Y, Tao K, Lin Y C. *Chem. Reagents*, 2023, **45**(9): 110-115.
陈安阳, 陶凯, 林贻超. 化学试剂, 2023, **45**(9): 110-115.
- [2] Adaikalam K, Vikraman D, Karuppasamy K, Kim H S. *Nanomaterials*, 2024, **14**(19): 1 560.
- [3] Blasco A M, Soriano L J, Carbó J J, Poblet J M, Galan M J R. *Nat. Chem.*, 2017, **10**(1): 24-30.
- [4] Chu S, Cui Y, Liu N. *Nat. Mater.*, 2016, **16**(1): 16-22.

- [5] An L, Wei C, Lu M, Liu H, Chen Y, Scherer G G, Fisher A C, Xi P, Xu Z J, Yan C H. *Adv. Mater.*, 2021, **33**(20): 2 006 328.
- [6] Xu J, Aili D, Li Q, Christensen E, Jensen J O, Zhang W, Hansen M K, Liu G, Wang X, Bjerrum N J. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(2): 820-830.
- [7] Yu J, He Q, Yang G, Zhou W, Shao Z, Ni M. *ACS Catal.*, 2019, **9**(11): 9 973-10 011.
- [8] Gao J, Xu C Q, Hung S F, Liu W, Cai W, Zeng Z, Jia C, Chen H M, Xiao H, Li J, Huang Y, Liu B. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**(7): 3 014-3 023.
- [9] Wang Q, Xu C Q, Liu W, Hung S F, Bin Y H, Gao J, Cai W, Chen H M, Li J, Liu B. *Nat. Commun.*, 2020, **11**(1): 4 246.
- [10] Jin H, Choi S, Bang G J, Kwon T, Kim H S, Lee S J, Hong Y, Lee D W, Park H S, Baik H, Jung Y, Yoo S J, Lee K. *Energy Environ. Sci.*, 2022, **15**(3): 1 119-1 130.
- [11] Kim J, Shih P C, Tsao K C, Pan Y T, Yin X, Sun C J, Yang H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**(34): 12 076-12 083.
- [12] Oh A, Kim H Y, Baik H, Kim B, Chaudhari N K, Joo S H, Lee K. *Adv. Mater.*, 2018, **31**(1): 1 805 546.
- [13] Cherevko S, Zeradjanin A R, Topalov A A, Kulyk N, Katsounaros I, Mayrhofer K J J. *ChemCatChem*, 2014, **6**(8): 2 219-2 223.
- [14] Klyukin K, Zagalskaya A, Alexandrov V. *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**(36): 22 151-22 157.
- [15] Xie J, Ma Y, Shi J, Xu Y, Cheng H, Gao M, Wang K, Guan M, Ning L, Yu H. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2024, **7**(19): 22 865-22 876.
- [16] Chen S, Huang H, Jiang P, Yang K, Diao J, Gong S, Liu S, Huang M, Wang H, Chen Q. *ACS Catal.*, 2019, **10**(2): 1 152-1 160.
- [17] Jin H, Liu X, An P, Tang C, Yu H, Zhang Q, Peng H J, Gu L, Zheng Y, Song T, Davey K, Paik U, Dong J, Qiao S Z. *Nat. Commun.*, 2023, **14**(1): 354.
- [18] Lin Y, Tian Z, Zhang L, Ma J, Jiang Z, Deibert B J, Ge R, Chen L. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 5 692.
- [19] Wang J, Han L, Huang B, Shao Q, Xin H L, Huang X. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 162.
- [20] Berti G, Sanna S, Castellano C, Van D J, Ruiz B R, Bordonali L, Bussetti G, Calloni A, Demartin F, Duò L, Brambilla A. *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**(22): 11 763-11 768.
- [21] Retuerto M, Pascual L, Calle V F, Ferrer P, Gianolio D, Pereira A G, García Á, Torrero J, Fernández D M T,

- Bencok P, Peña M A, Fierro J L G, Rojas S. *Nat. Commun.*, 2019, **10**(1): 2 041.
- [22] Qin Y, Yu T, Deng S, Zhou X Y, Lin D, Zhang Q, Jin Z, Zhang D, He Y B, Qiu H J, He L, Kang F, Li K, Zhang T Y. *Nat. Commun.*, 2022, **13**(1): 3 784.
- [23] Shan J, Ling T, Davey K, Zheng Y, Qiao S Z. *Adv. Mater.*, 2019, **31**(17): 1 900 510.
- [24] He J, Fu G, Zhang J, Xu P, Sun J. *Small*, 2022, **18**(41): 2 203 365.
- [25] Jeon D, Kim D Y, Kim H, Kim N, Lee C, Seo D H, Ryu J. *Adv. Mater.*, 2023, **36**(1): 2 304 468.
- [26] Zhang N, Du J, Zhou N, Wang D, Bao D, Zhong H, Zhang X. *Chin. J. Catal.*, 2023, **53**: 134-142.
- [27] Wu Y, Tariq M, Zaman W Q, Sun W, Zhou Z, Yang J. *ACS Appl. Energ. Mater.*, 2019, **2**(6): 4 105-4 110.
- [28] Wu Y, Tariq M, Zaman W Q, Sun W, Zhou Z, Yang J. *ACS Omega*, 2020, **5**(13): 7 342-7 347.
- [29] Hao S, Liu M, Pan J, Liu X, Tan X, Xu N, He Y, Lei L, Zhang X. *Nat. Commun.*, 2020, **11**(1): 5 368.
- [30] Avani A V, Anila E I. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2022, **47**(47): 20 475-20 493.
- [31] Jiang H, Yu Y, Duan X, Chen P, Wang S, Qiu X, Ye L, Tu X. *Small*, 2024, **20**(16): e2 307 797.
- [32] Zhou Y N, Hu W H, Zhen Y N, Dong B, Dong Y W, Fan R Y, Liu B, Liu D P, Chai Y M. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2022, **309**: 121 230.
- [33] Raju P, Deivatamil D, Martin M J A, Jesuraj J P. *J. Iran Chem. Soc.*, 2021, **19**(3): 861-872.
- [34] Su J, Ge R, Jiang K, Dong Y, Hao F, Tian Z, Chen G, Chen L. *Adv. Mater.*, 2018, **30**: 1 801 351.
- [35] Yang Y, Li Y, Zeng M, Mao M, Lan L, Liu H, Chen J, Zhao X. *Appl. Catal. B-Environ.*, 2018, **224**: 751-760.
- [36] Wu Y, Yao R, Zhao Q, Li J, Liu G. *Chem. Eng. J.*, 2022, **439**: 135 699.
- [37] Feng Y Y, Si S, Deng G, Xu Z X, Pu Z, Hu H S, Wang C B. *J. Alloy. Compd.*, 2022, **892**: 162 113.
- [38] Liu H, Zhang Z, Fang J, Li M, Sendeku M G, Wang X, Wu H, Li Y, Ge J, Zhuang Z, Zhou D, Kuang Y, Sun X. *Joule*, 2023, **7**(3): 558-573.
- [39] Tian Y, Wang S, Velasco E, Yang Y, Cao L, Zhang L, Li X, Lin Y, Zhang Q, Chen L. *iScience*, 2020, **23**(1): 100 756.
- [40] Morgan D J. *Surf. Interf. Anal.*, 2015, **47**(11): 1 072-1 079.
- [41] Zhang D, Li M, Yong X, Song H, Waterhouse G I N, Yi Y, Xue B, Zhang D, Liu B, Lu S. *Nat. Commun.*, 2023, **14**(1): 2 517.
- [42] Wang Y, Yang R, Ding Y, Zhang B, Li H, Bai B, Li M, Cui Y, Xiao J, Wu Z S. *Nat. Commun.*, 2023, **14**(1): 1 412.
- [43] Wu Z Y, Chen F Y, Li B, Yu S W, Finrock Y Z, Meira D M, Yan Q Q, Zhu P, Chen M X, Song T W, Yin Z, Liang H W, Zhang S, Wang G, Wang H. *Nat. Mater.*, 2023, **22**(1): 100-108.
- [44] Akbari M S A, Najafpour M M. *Inorg. Chem.*, 2022, **61**(14): 5 653-5 664.