

层状钴钌氢氧化物纳米锥的合成及电催化性能研究

张子涵

中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2022年3月23日; 录用日期: 2022年4月8日; 发布日期: 2022年4月15日

摘要

层状钴基氢氧化物由于其丰富的地球资源、较低的动力学过电位和优越的稳定性, 是一种很有前途的电催化析氧反应催化剂。然而, 层状钴基氢氧化物的水解动力学缓慢, 在碱性环境下析氢反应的活性较差。形貌控制在催化剂的设计中也是一种很有效的策略。纳米锥因为其独特的中空结构, 可能具有特殊的电子、机械和场发射特性。本文提出了利用共沉淀方法, 通过钌部分取代钴, 将钌掺入氢氧化钴纳米锥的晶格中, 可以显著提高材料的析氧性能和析氢性能, 而不影响纳米锥的形貌。在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度下, 析氧过电势仅为 260 mV , 优于其他钴基氢氧化物纳米材料。将钌原子引入氢氧化钴纳米锥的晶格中可以有效降低电催化过程中的能量势垒, OER和HER过电势分别降低了 99 mV 和 286 mV , 从而加速水解反应动力学。

关键词

钴钌氢氧化物, 纳米锥, 形貌控制, 电催化, 分解水

Synthesis and Electrocatalytic Properties of Layered Cobalt-Ruthenium Hydroxide Nanocones

Zihan Zhang

School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha Hunan

Received: Mar. 23rd, 2022; accepted: Apr. 8th, 2022; published: Apr. 15th, 2022

Abstract

Layered cobalt (Co) hydroxide is a promising catalyst for oxygen evolution reaction (OER) due to its

abundant earth resources, low kinetic overpotential and superior stability. However, the hydrolysis kinetics of layered Co hydroxide is slow and the activity of hydrogen evolution reaction (HER) is poor in alkaline environment. Morphology control is also an effective strategy in catalyst design. Nanocones may have special electronic, mechanical and field emission properties because of their unique hollow structure. In this paper, we present a coprecipitation method, in which ruthenium (Ru) is partially substituted for Co and Ru is doped into the crystal lattice of Co hydroxide nanocones, which can significantly improve the OER and HER properties of the materials without affecting the morphology of the nanocones. At the current density of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, the OER overpotential is only 260 mV, which is better than other Co-based hydroxide nanomaterials. Introducing Ru atoms into the crystal lattice of Co hydroxide nanocones can reduce the energy barrier in the electrocatalytic process effectively, and the OER and HER overpotential decreased by 99 mV and 286 mV respectively, thus accelerating the hydrolysis reaction kinetics.

Keywords

CoRu Hydroxide, Nanocones, Morphology Control, Electrocatalysis, Water Splitting

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着能源危机和环境问题的日益严重,人们越来越迫切寻找可持续的能源来作为传统化石燃料的替代品。氢气由于其较高的能量密度和绿色环保的特点,被认为是一种很有前途清洁能源[1] [2] [3]。在众多的制氢方法中,电催化分解水因为其成本低、能量转换率高的特点,广泛受到了人们的关注[4]。通常来说,水分解包括两个半反应,分别是析氧反应(OER)和析氢反应(HER) [5]。到目前为止,贵金属铱(Ir)基电催化剂和铂(Pt)基电催化剂分别是 OER 和 HER 电催化剂的基准[6] [7]。但是 Ir 和 Pt 的高成本和稀缺性大大限制了它们在碱性水分解中的广泛应用[8] [9]。

钴(Co)基电催化剂因为其储量大,性能良好,价格低廉等特点,已经被当成了水分解常用的催化剂。许多研究将 Co 基复合物作为 OER 或者 HER 的催化剂,这些催化剂的实际应用需要将其生长在电极材料上[10]。然而,这种复合物的合成问题仍然是一项具有挑战性的任务。此外,这类催化剂通常存在过电势过大或者是稳定性较低的问题[11]。因此,近年来的研究热点主要集中在 Co 基氢氧化物催化剂的开发上[12] [13]。层状氢氧化物是替代贵金属催化剂的理想材料之一。通过引入具有中等电负性的 Ru, Au 等元素,可以进一步提高层状氢氧化物的 OER 性能,并在 OER 过程中作为电子的储存区来提供和接收电子[14] [15]。

层状材料因其独特的性能和潜在的应用价值而受到广泛关注。人们普遍认为层状材料可以通过特殊的卷曲机制形成管状结构。各种层状材料,如碳纳米管、氮化硼、过渡金属化合物硫化物等,都可以卷曲形成管状结构[16] [17]。尤其值得一提的是,研究人员还发现了内部中空的锥形或角形结构,例如碳和氮化硼[18] [19] [20]。由于独特的锥状特性,纳米锥可能具有特殊的电子、机械和场发射特性。然而,除了碳纳米管和氮化硼体系之外,很少有层状材料卷曲形成的锥形结构的报道。所以,锥状结构对层状氢氧化物来说是个新颖而独特的结构。

本实验采用共沉淀法制备了钌掺杂的氢氧化钴纳米锥(CoRu 氢氧化物纳米锥)。通过调节 RuCl_3 的添

加量, 制备不同 Ru 掺入量的 CoRu 氢氧化物纳米锥。随着 Ru 掺入量的增大, 纳米锥的形貌会被破坏。在保持形貌的前提下, Ru 的添加量最大为 10%, 同时也得到了最好的 OER 性能, 在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, 过电势仅为 260 mV。对于 HER 性能, Ru 的掺入量起主要作用, 添加量为 30% 时达到最好的 HER 性能。在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, Ru 的掺入可以使过电势从 516 mV 降低为 230 mV。

2. 实验部分

2.1. 材料和试剂

六水合氯化钴($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药集团化学试剂有限公司)、十二烷基硫酸钠(SDS, AR, 日本和光纯药株式会社)、尿素(Urea, AR, 日本和光纯药株式会社)、水合氯化钌($\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, AR, 阿拉丁试剂有限公司)、萘酚溶液(nafion D-521, 5% wt%, 阿法埃莎化学有限公司)、碳纸(东丽)、氢氧化钾(KOH, AR, 国药集团股份有限公司)、无水乙醇(湖南汇虹试剂有限公司)。所有的化学品都是直接使用, 没有进一步纯化, 去离子水由实验室超纯水机生产。

2.2. 钴钌氢氧化物纳米锥的制备

本文用共沉淀法一步合成不同 Ru 含量的 CoRu 氢氧化物纳米锥。将总量为 2.5 mmol 的氯化钴($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和氯化钌($\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$)、6.25 mmol 十二烷基硫酸钠(SDS)和 17.5 mmol 尿素(Urea)加入三口烧瓶中, 加入 250 mL 去离子水溶解。控制氯化钌的加入比例分别为 5%, 10%, 20% 和 30%, 探究掺入量对氢氧化物纳米锥形貌和性能的影响。将溶解反应物后的烧瓶放入油浴锅中, 在氮气保护的状态下, 在 110°C 加热并搅拌 8 小时。得到的产物离心后用乙醇和去离子水清洗数次, 在 60°C 烘箱里干燥 8 小时, 即得到 CoRu 氢氧化物纳米锥粉末。

2.3. 材料的结构表征

样品的结构和组成用 X 射线衍射仪(XRD)表征。用 Cu $K\alpha$ 源($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)的 X 射线衍射仪(Rigaku Miniflex 600), 在 40 kV/15 mA 条件下采集样品的 XRD 图谱。XRD 的扫描范围为 2° 到 80° , 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。扫描电子显微镜(SEM, Tescan Mira3)用于表征样品的形貌特征, 将样品粉末分散在无水乙醇中, 超声 10 分钟使样品更好的分散, 之后滴在硅片上, 烘干后贴在导电胶上, 再经过喷铂处理增加导电性, 以便观察形貌。在 FEI Tecnai G2 F20 透射电子显微镜上, 在 200 kV 加速电压下进行了形貌、高分辨(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)和高角度环形暗场能量色散 X 射线能谱(HAADF-STEM-EDS)分析。制样方法也是将样品粉末分散在无水乙醇中, 超声后滴在铜网上, 最后直接放入透射电子显微镜中抽真空测试。样品的表面价态信息是用 Thermo Scientific K-Alpha 光谱仪采集 X 射线光电子能谱(XPS)信号。所有测试得到的能谱都经过了在 284.8 eV 处的 C1s 峰矫正。

2.4. 电化学性能测试

本文中所有电化学测试均在 CHI 760E 电化学工作站进行。电解液为 1.0 M KOH 水溶液(pH 值约为 13.5)。OER 和 HER 测试均在三电极体系中进行, 其中石墨棒作为对电极, Hg/HgO 电极作为参比电极, 负载催化剂面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的碳纸作为工作电极。工作电极制备方法是将 5 mg 催化剂分散在 1000 μL 水和乙醇的混合溶液中(体积比 1:1), 加入 10 μL 的 5 wt% Nafion 溶液。将催化剂油墨超声处理 30 min 后, 在室温下剧烈搅拌 6 ~ 12 h, 形成均匀的油墨。将制备好的催化剂油墨取 100 μL 滴在面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的碳纸上, 在 60°C 干燥后即得到工作电极, 工作电极上催化剂的量约为 $0.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。所有电位均相对于可逆氢电极(RHE)进行校准, 其公式如(1)所示:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.098 \quad (1)$$

首先采用循环伏安法(CV)预处理来激活工作电极。线性扫描伏安测试(LSV)在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下进行, 并且采用 95% 的 iR 补偿校正。根据 LSV 曲线可以得到对应的过电位(η), 其中 OER 和 HER 过电位分别用公式(2)和(3)得到:

$$\eta_{\text{OER}} = (E_{\text{OER}} - 1.23 \text{ V}) \times 1000 \quad (2)$$

$$\eta_{\text{HER}} = E_{\text{HER}} \times 1000 \quad (3)$$

塔菲尔(Tafel)斜率是从相应的极化曲线(过电位(η)-与电流密度对数($\log|j|$)的关系曲线)获得的, 如公式(4)所示:

$$\eta = a + b \times \log|j| \quad (4)$$

其中的斜率 b 即表示塔菲尔斜率。电化学阻抗谱(EIS)的频率范围为 105 Hz 至 0.1 Hz, 振幅为 5 mV, OER 测试电压是在 0.65 V (vs. Hg/HgO)。电化学活性面积(ECSA)是通过在扫描速度为 20、40、60、80、100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 下的 CV 测试得到, 扫描电压范围选取的原则是没有法拉第电流的区间。OER 测试中电压范围为 0.2 V 至 0.25 V (vs. Hg/HgO)。通过绘制不同扫描速率的中点处充放电电流密度曲线($\Delta j = j_a - j_c$, j_a 和 j_c 分别为电压区间终点处阳极和阴极的电流密度), 拟合出曲线的斜率, 斜率为双层电容 C_{dl} 的两倍, 以此估算出 C_{dl} , 这可以用来表示 ECSA。

3. 结果与讨论

3.1. 材料的形貌与结构表征

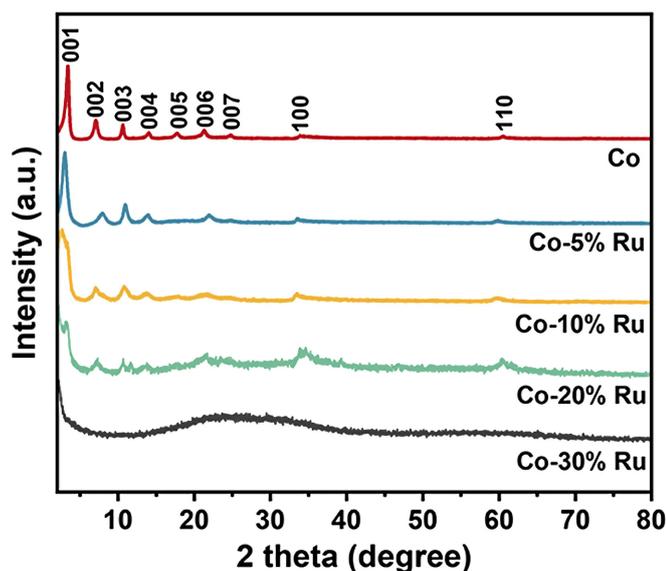


Figure 1. XRD patterns of CoRu hydroxide nanomaterials with different Ru additions

图 1. 不同 Ru 添加量的 CoRu 氢氧化物纳米材料的 XRD 图谱

首先, 用 XRD 测试表征合成材料的组成与结构特征, 得到的不同 Ru 含量的 CoRu 氢氧化物纳米锥的 XRD 图谱如图 1 所示。当没有 Ru 加入时, XRD 的结构为典型的具有八面体与四面体配位的 α 相氢氧化钴纳米锥。XRD 图谱中一系列的(00 l)衍射峰, 表明了氢氧化物纳米锥是沿着 c 轴优先取向的层状结构

[21]。其中(001)峰是氢氧化物纳米锥的层间峰，氢氧化钴纳米锥的层间峰对应的层间距为 2.4 nm，结合之前的研究可以得出该氢氧化物纳米锥为 DS⁻插层的纳米结构[17]。随着 Ru 的掺入，可以看到(001)衍射峰向低角度移动，表明层间距逐渐扩大，这是因为 Ru 原子的半径比 Co 原子大，导致 CoRu 氢氧化物纳米锥的层间距大于单 Co 氢氧化物纳米锥。同时，Ru 掺入后 XRD 的衍射峰基本形状没有变化，表明 Ru 掺入了氢氧化物纳米锥的晶格中。当 Ru 的添加量为 5%和 10%时，层状氢氧化物纳米锥的结构可以很好地保持，但是当添加量增加为 20%时，锥状结构被破坏。当 Ru 的添加量为 30%时，纳米锥的结构被完全破坏，材料转变为无定形态，表明 Ru 的掺入是对形核和结晶有一定影响。

制备的 CoRu 氢氧化物纳米锥的形貌结构用扫描电子显微镜(SEM)进行表征。图 2 是不同 Ru 添加量的 CoRu 氢氧化物纳米材料的 SEM 图。不加入 Ru 时，氢氧化钴纳米锥是形貌均一的、内部中空的纳米锥结构。当 Ru 的添加量为 5%时，纳米锥的形貌还可以很好的保持，当添加量为 10%时，纳米锥的形貌基本上还可以保持。但是当添加量继续增加到 20%时，如图 2(d)所示，纳米锥的形貌很难维持。当 Ru 的添加量为 30%时，纳米锥的形貌完全被破坏。SEM 的测试结果与 XRD 的结果一致，表明了 Ru 的掺入对形貌和结构都有一定的影响，当添加量太多时，锥的形貌和结构不能保持。然而，Ru 的添加并不能完全掺入晶格中，根据 SEM 的能量色散 X 射线光谱(EDS)可以测得各元素的含量，其结果如表 1 所示。当 Ru 的添加量为 5%时，实际掺入量只有 0.2%，说明 Ru 只是微量掺入。同样地，当 Ru 的添加量为 10%时，Ru 的实际含量为 1.5%，添加量增加到 20%和 30%时，形貌不能保持，反而实际含量大大增高。表明 Ru 的掺入量过大，破坏了纳米锥的微观结构，所以不能保持纳米锥的形貌，Ru 和 Co 共同沉淀生成 CoRu 氢氧化物。

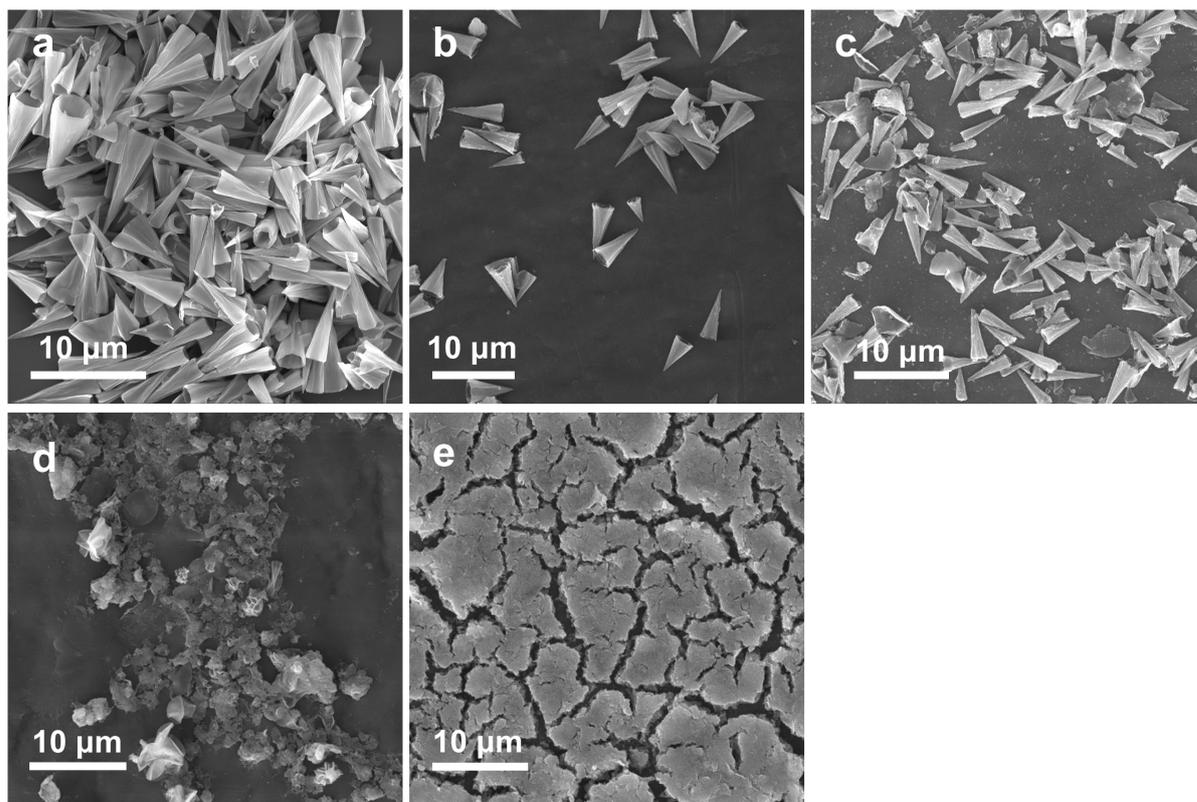


Figure 2. SEM of CoRu hydroxide nanomaterials with different Ru additions (a) 0 Ru; (b) 5% Ru; (c) 10% Ru; (d) 20% Ru; (e) 30% Ru

图 2. 不同 Ru 添加量的 CoRu 氢氧化物纳米材料的扫描图(a) 0 Ru; (b) 5% Ru; (c) 10% Ru; (d) 20% Ru; (e) 30% Ru

Table 1. EDS results of CoRu hydroxide nanomaterials with different Ru additions
表 1. 不同 Ru 添加量的 CoRu 氢氧化物纳米材料的 EDS 能谱结果

Ru 添加量(%)	Co 含量	Ru 含量	Ru/Co (原子比)
5	9.06	0.02	0.002
10	7.17	0.11	0.015
20	4.61	5.06	1.098
30	5.84	11.07	1.896

图 3(a)为 Co-10%Ru 氢氧化物纳米锥的透射电子显微镜(TEM)图片。可以清晰的看出,制备的氢氧化物纳米锥是内部中空的结构。纳米锥的底部直径约为 $2\ \mu\text{m}$, 长度可达 $6\ \mu\text{m}$, 与 SEM 结果相符合。从图 3(a)中圈出的部分进行高分辨透射电子显微镜(HRTEM)测试, 如图 3(b)所示, 可以清晰的看到层状结构, 层间距测量为 $2.56\ \text{nm}$, 与 XRD 结果一致。图 3(c)中的选区电子衍射(SAED)图像可以被标记为晶格常数为 $0.31\ \text{nm}$ 的六方晶系平面内或者[001]晶带轴的衍射圆环。图 3(d)是单个氢氧化物纳米锥的高角环形暗场像 - 扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像和对应的元素分布图, 它清楚地显示了 Co、Ru、O 和 S 的均分分布, 其中 S 的存在是因为 DS^- 离子的插层, 进一步表明了 Ru 掺入到了氢氧化钴纳米锥的晶格中。

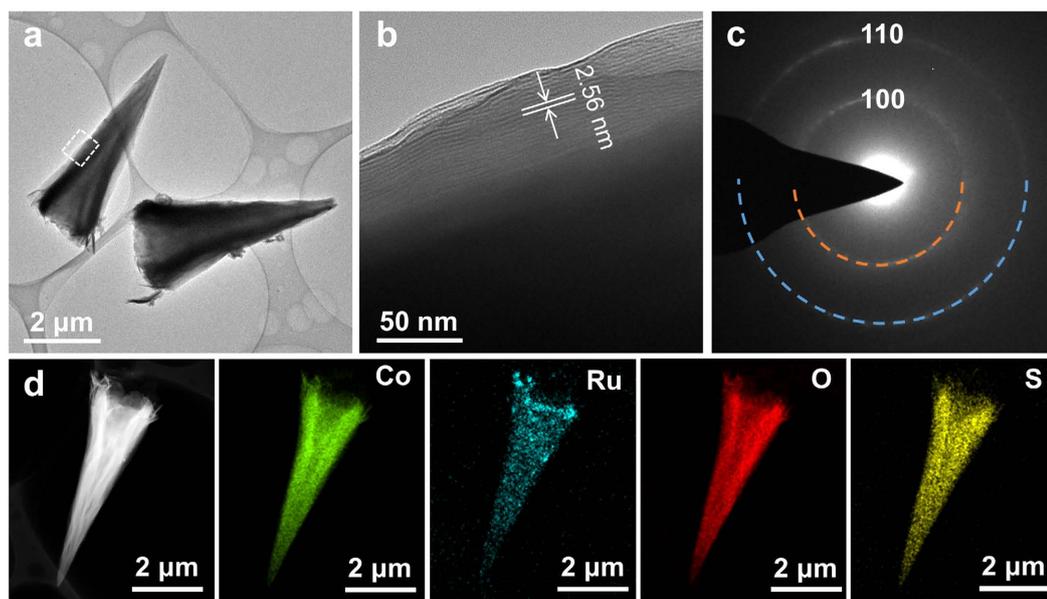


Figure 3. (a) TEM; (b) HRTEM; (c) SAED images; (d) HAADF-STEM and corresponding mapping spectrum images of Co-10% Ru hydroxide nanocones

图 3. Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥的 (a) TEM; (b) HRTEM; (c) SAED 图像; (d) HAADF-STEM 及其对应的元素能谱图像

3.2. 元素价态分析

为了深入了解 CoRu 氢氧化物纳米锥的表面化学组成和价态, 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试, 其结果如图 4 所示。图 4(a)是 XPS 的全谱图, 从图中可以看到 Co 2p、O 1s、Ru 3p、Ru 3d 和 C 1s 的峰, 其中 C 1s 的峰来自于对照的环境碳的特征峰。Ru 的特征峰不明显, 是因为 Ru 含量低于 5%, 在测试时不易于被检测到。对于 Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥, 在 Co $2p_{1/2}$ 和 Co $2p_{3/2}$ 的结合能分别为 $797.12\ \text{eV}$ 和

781.36 eV 的两个峰是 Co^{2+} 的特征峰，同时伴随两个显著的振荡卫星峰(785.37 eV 和 802.93 eV)，和文献报道的 Co^{2+} 相符合[22] [23]。另外，根据图 4(c)中的 Ru 3p 高分辨光谱发现，Ru 3p 图谱中位于 464.42 eV 和 486.32 eV 的峰分别是 Ru $3p_{3/2}$ 和 Ru $3p_{1/2}$ 轨道的特征峰，属于 Ru^{3+} 物种，表明 CoRu 氢氧化物纳米锥中 Ru 处于+3 价的氧化态[24] [25]。图 4(d)显示了 Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥的 O 1s 光谱，有两个特征峰。其中位于 531.67 eV 处的特征峰属于 M-O-H (M 表示金属原子 Co 和 Ru，O 代表氧原子，H 代表氢原子)，位于 533.6 eV 处的特征峰属于 M-O-M，这是由于表面氧化产生了晶格氧[26] [27] [28]。

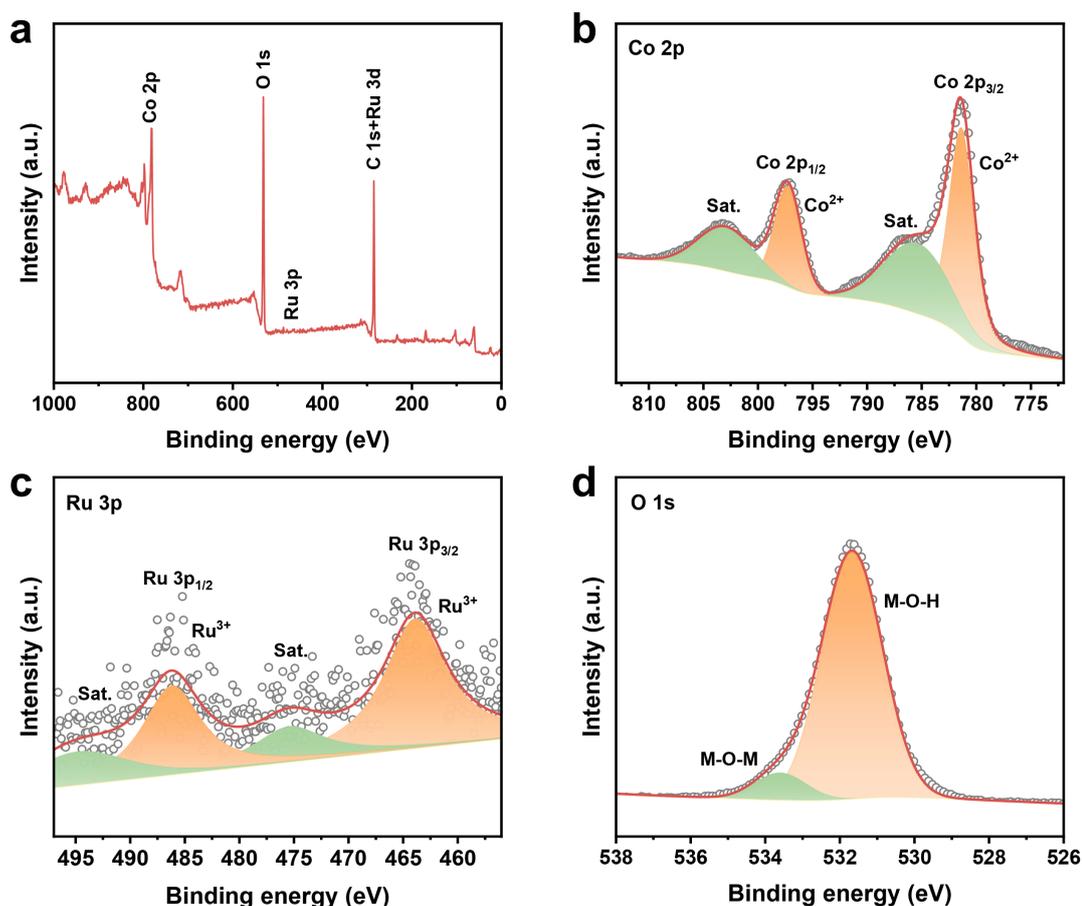


Figure 4. XPS spectra of Co-10% Ru hydroxide nanocones (a) survey spectrum; (b) Co 2p; (c) Ru 3p; (d) O 1s
图 4. Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥的 XPS 谱图(a)全谱; (b) Co 2p; (c) Ru 3p; (d) O 1s

3.3. 析氧性能测试

在 1 M KOH 中，用三电极体系对制备的氢氧化物催化剂的 OER 活性进行了测试。工作电极采用工作面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的碳纸(催化剂负载量为 0.5 mg)，参比电极为氧化汞电极，对电极为碳棒。图 5(a)是在 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度下，不同 Ru 掺入量的氢氧化物纳米材料的极化曲线。由曲线可知，氢氧化钴纳米锥的性能最差，在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下，电极电势为 1.589 V。随着 Ru 掺入量的增加，OER 性能逐渐提高，10% Ru 添加量的氢氧化钴纳米锥性能最好，在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电流密度下，电极电势只有 1.49 V。然而，随着 Ru 添加量的继续增加，OER 性能反而下降。由图 5(b)可知，Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥过电势最低，为 260 mV，优于 Co-5% Ru 氢氧化物纳米锥(279 mV)，Co-20% Ru 氢氧化物(337 mV)，Co-30% Ru 氢氧化物(310 mV)，其中氢氧化钴纳米锥的性能最差，过电势达到了 359 mV。因此，Ru 的

掺入有利于 OER 性能的提高。然而, 掺入量过大破坏了纳米锥的形貌时, OER 性能反而下降, 表明锥状形貌对 OER 性能决定性影响。塔菲尔斜率是评价电催化性能的重要动力学参数, 塔菲尔斜率越低, 则电催化速率随电位的增加越快。如图 5(c)所示, Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥是一种高效的 OER 电催化剂, 塔菲尔斜率仅为 $68.16 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 而氢氧化钴纳米锥、Co-5% Ru 氢氧化物纳米锥、Co-20% Ru 氢氧化物和 Co-30% Ru 氢氧化物分别为 73.41 、 87.73 、 92.48 和 $98 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ 。此外, Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥还具有优异的持久性, 在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下进行计时电位(CP)测试, 如图 5(d)所示, 25 小时后, 性能仅有微弱的衰减, 表明了 Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥性能的稳定。

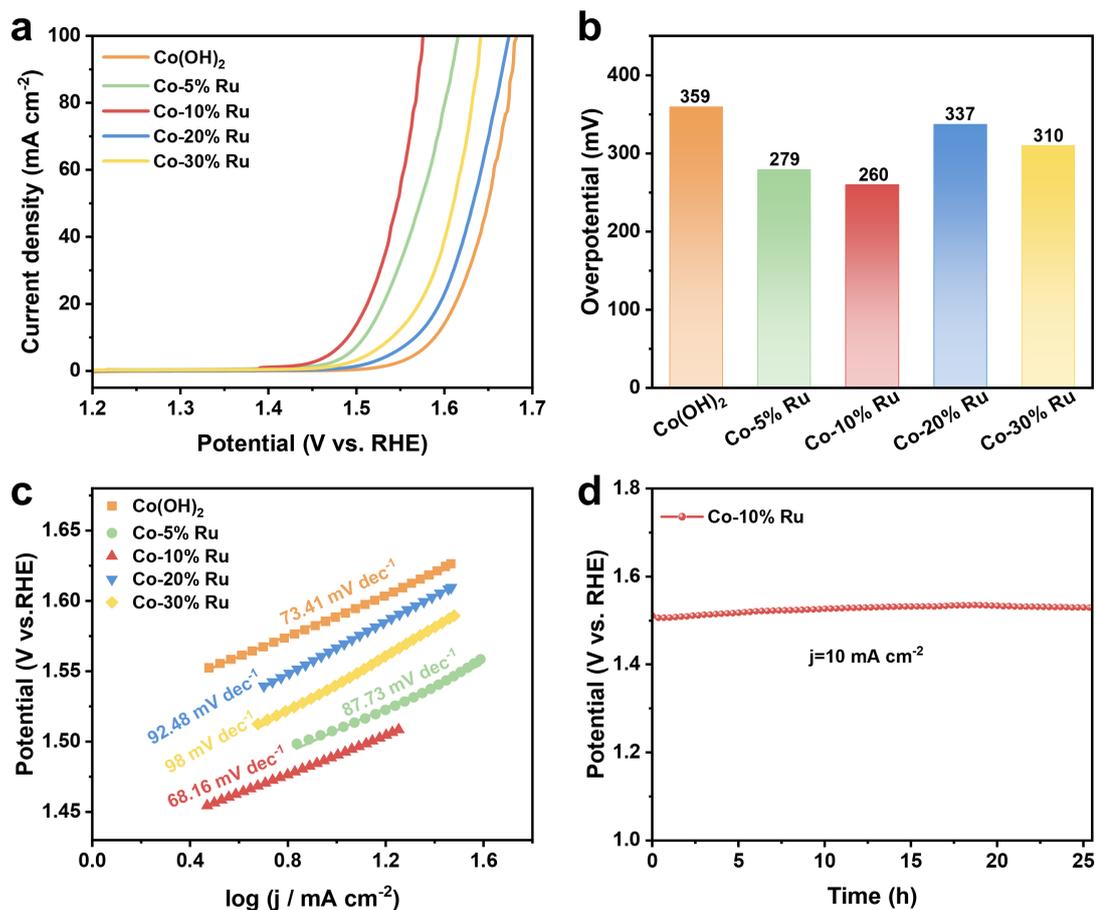


Figure 5. OER performance of hydroxide: (a) LSV curve; (b) comparison of overpotential at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; (c) Tafel slope; (d) CP curve of Co-10% Ru hydroxide nanocones at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

图 5. 氢氧化物的 OER 性能: (a) LSV 曲线; (b) $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电势比较; (c) 塔菲尔斜率; (d) $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下 Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥的计时电位曲线

采用电化学阻抗谱(EIS)技术研究了电子转移效率。图 6(a)为测试得到的 EIS 阻抗谱图, 利用图 6(b)中的等效电路图进行拟合各部分阻值。其中 R_s 表示溶液电阻, 属于电解液内阻; R_{ct} 代表电荷转移电阻, 与催化剂表面电子传输有关。拟合得到的结果在表 2 中列出, 各催化剂的 R_s 都为 2.6Ω 左右, 表明溶液电阻相似。然而 R_{ct} 却各不相同, Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥的 R_{ct} 最小, 仅为 4.33Ω , 说明其具有快速的电荷转移特性。而氢氧化钴纳米锥、Co-5% Ru 氢氧化物纳米锥、Co-20% Ru 氢氧化物和 Co-30% Ru 氢氧化物的 R_{ct} 分别为 10.17Ω 、 5.85Ω 、 7.14Ω 、 5.51Ω 。所以 Ru 的掺入有利于加快电子传输效率, 但是破坏的形貌不利于电子传输。

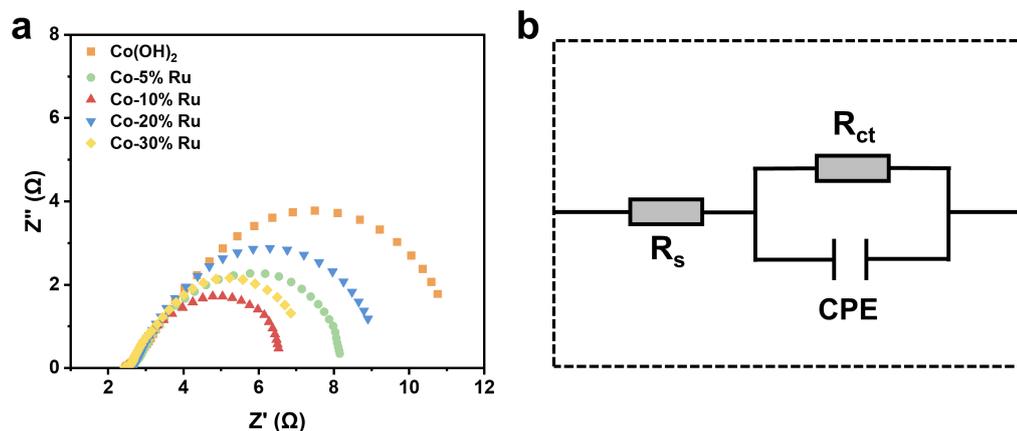


Figure 6. (a) Nyquist plots of hydroxide with different Ru content; (b) corresponding equivalent circuit model
图 6. (a) 不同 Ru 掺入量的氢氧化物的尼奎斯特曲线; (b) 对应的等效电路模型

Table 2. The fitted values of resistances of R_s and R_{ct} for the OER electrocatalysis

表 2. OER 催化剂 R_s 和 R_{ct} 的拟合值

Catalyst	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
Co(OH) ₂	2.6	10.17
Co-5% Ru	2.68	5.85
Co-10% Ru	2.58	4.33
Co-20% Ru	2.65	7.14
Co-30% Ru	2.53	5.51

为了表征催化剂中活性位点的数量，通常通过计算双层电容(C_{dl})来确定电化学活性面积(ECSA)。基于不同扫描速率下的循环伏安图(CV)，以扫描速率为横坐标，CV 曲线电压区间中点的充放电电流密度为纵坐标，绘制线性关系曲线，拟合得到的斜率即为 C_{dl} 的 2 倍。如图 7 所示，在非法拉第区间，电压范围为 0.2~0.25 V (vs. Hg/HgO) 进行扫描速率为 20、40、60、80、100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的 CV 扫描，得到的电容电流密度与扫描速率的拟合曲线如图 7(f) 所示。Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥的斜率为 $37.67 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，大于氢氧化钴纳米锥($12.09 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)，Co-5% Ru 氢氧化物纳米锥($19.36 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)，Co-20% Ru 氢氧化物($16.32 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)，Co-30% Ru 氢氧化物($9.79 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)。当形貌还保持纳米锥时，随着 Ru 的掺入量增大，电化学活性面积也增大。但是 Ru 的掺入量过大破坏了纳米锥的形貌，电化学活性面积反而减小。尤其注意到 Co-30% Ru 氢氧化物的形貌破坏最严重，其电化学活性面积也是最小。因此，形貌对电化学活性面积具有显著影响，纳米锥具有较大电化学活性面积。

3.4. 析氧性能测试

为了测试所制氢氧化物纳米材料的 HER 性能，采用同样的三电极体系，在 1 M KOH 溶液中进行电化学测试。测试得到的极化曲线如图 8(a) 所示，可以看出随着 Ru 的掺入量增多，HER 性能越来越好，Co-30% Ru 氢氧化物的 HER 性能是最好的。这个规律在图 8(b) 中的过电势柱状图中也可以看出来，在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下，Co-30% Ru 氢氧化物的过电势仅为 230 mV，优于氢氧化钴纳米锥(516 mV)，Co-5% Ru 氢氧化物纳米锥(426 mV)，Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥(389 mV)和 Co-20% Ru 氢氧化物(295 mV)。然而，塔菲尔斜率的规律却并非如此。如图 8(c) 所示，Co-10% Ru 氢氧化物纳米锥的塔菲尔斜率最小，为 $105.56 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，表明其具有最快的电子传递速率。氢氧化钴纳米锥、Co-5% Ru 氢氧化物纳米锥、Co-20%

Ru 氢氧化物、Co-30% Ru 氢氧化物分别为 $175.81 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $126.38 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $154.02 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、 $113.51 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。可以看出，在不破坏纳米锥的前提下，Ru 的掺入可以加快电子反应速率。然而，Ru 的掺入量过大破坏了形貌时，塔菲尔斜率反而增大，阻碍了电子的传递。图 8(c) 中的尼奎斯特图表示 HER 反应过程中的电阻，其中半圆的直径越小，表示催化剂的表面电阻越小。其变化规律也说明了，Ru 的掺入量越大，材料的电阻就越小。

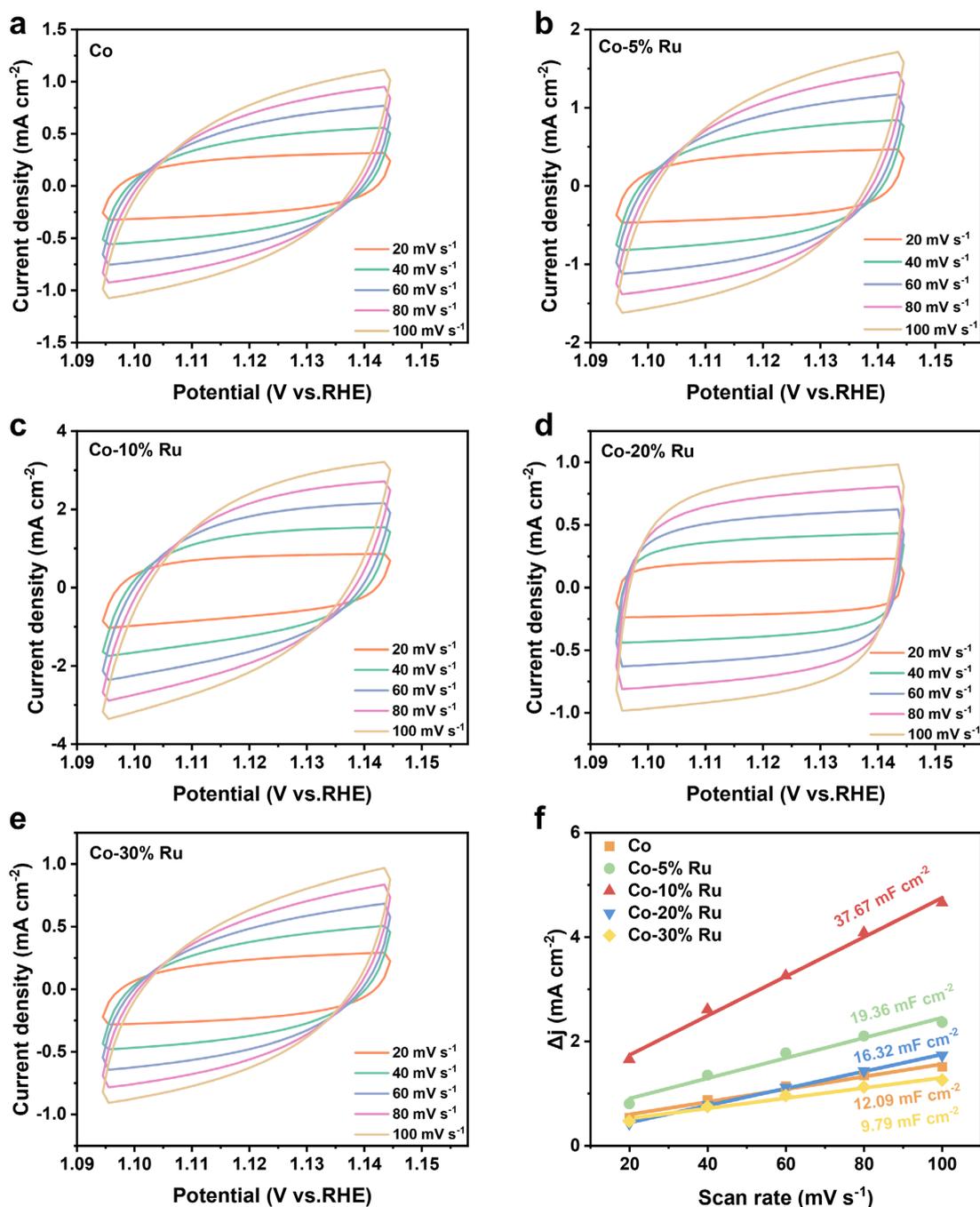


Figure 7. (a)~(e) CV curves of different scan rates; (f) linear fitting of the capacitive current densities versus the scan rates

图 7. (a)~(e) 不同扫描速率的 CV 曲线; (f) 电容电流密度与扫描速率的线性拟合

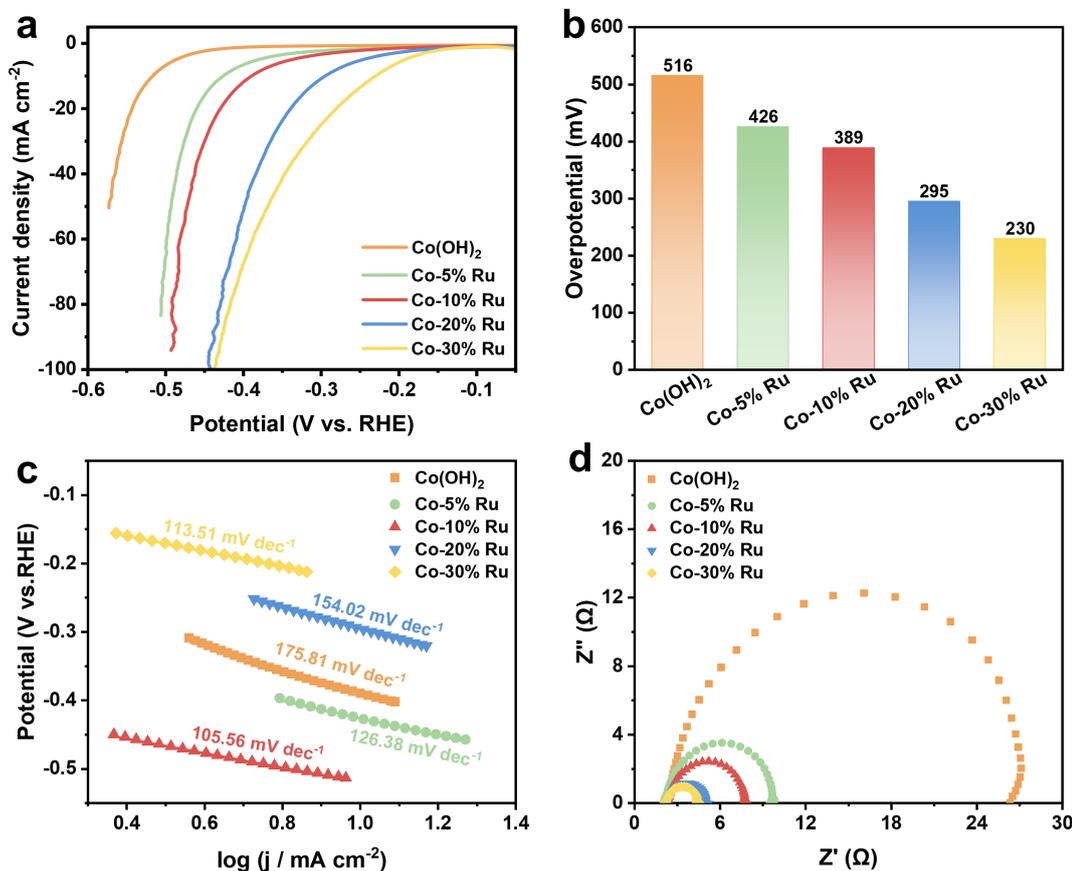


Figure 8. HER performance of hydroxide: (a) LSV curve; (b) comparison of overpotential at 10 mA·cm⁻²; (c) Tafel slope; (d) Nyquist plots

图 8. 氢氧化物的 HER 性能: (a); LSV 曲线; (b) 10 mA·cm⁻² 电流密度下的过电势比较; (c) 塔菲尔斜率; (d) 奈奎斯特曲线

4. 结论

本文采用共沉淀法,通过 Ru 原子部分取代 Co 原子来合成 CoRu 氢氧化物纳米锥。使用 XRD、SEM、TEM、XPS 等方法来表征合成的氢氧化物纳米锥的组成、形貌和价态等,并通过电化学工作站进行 OER 和 HER 测试表征其性能。随着 Ru 的添加量增大,锥的形貌逐渐被破坏。形貌对 OER 影响较大。在 Ru 少量掺入时,锥的形貌可以保持,Ru 的掺入有利于 OER 性能的提高。然而,在 Ru 的掺入量继续增大时,形貌被破坏,OER 性能反而下降,说明锥的形貌对 OER 性能起着决定性作用。在 HER 测试中,Ru 的含量起决定性作用。Ru 的掺入量越大,HER 性能越好。然而在 HER 过程中,塔菲尔斜率依然与形貌密切相关。锥的形貌具有较小的塔菲尔斜率,也就是有更快的反应动力学。因此,应该在保持锥的形貌的基础上,尽可能提高 Ru 的掺入量。

基金项目

国家自然科学基金项目资助(U20A20123, 51874357)。

参考文献

- [1] Morales-Guio, C.G., Liardet, L. and Hu, X. (2016) Oxidatively Electrodeposited Thin-Film Transition Metal (Oxy)hydroxides as Oxygen Evolution Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 8946-8957.

- <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05196>
- [2] Zhao, Y., Nakamura, R., Kamiya, K., *et al.* (2013) Nitrogen-Doped Carbon Nanomaterials as Non-Metal Electrocatalysts for Water Oxidation. *Nature Communications*, **4**, Article No. 2390. <https://doi.org/10.1038/ncomms3390>
- [3] Turner, J.A. (2004) Sustainable Hydrogen Production. *Science*, **305**, 972-974. <https://doi.org/10.1126/science.1103197>
- [4] Yang, Y., Zhang, W., Xiao, Y., *et al.* (2019) CoNiSe₂ Heteronanorods Decorated with Layered-Double-Hydroxides for Efficient Hydrogen Evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **242**, 132-139. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.082>
- [5] Suntivich, J., *et al.* (2011) A Perovskite Oxide Optimized for Oxygen Evolution Catalysis from Molecular Orbital Principles. *Science*, **334**, 1383-1385. <https://doi.org/10.1126/science.1212858>
- [6] Besson, C., Geletii, Y.V., Musaev, D.G., Kuznetsov, A.E., Luo, Z., Hardcastle, K.I., Hill, C.L., *et al.* (2010) A Fast Soluble Carbon-Free Molecular Water Oxidation Catalyst Based on Abundant Metals. *Science*, **328**, 342. <https://doi.org/10.1126/science.1185372>
- [7] Hunter, B.M., Gray, H.B. and Muller, A.M. (2016) Earth-Abundant Heterogeneous Water Oxidation Catalysts. *Chemical Reviews*, **116**, 14120-14136. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00398>
- [8] Roger, I., Shipman, M.A. and Symes, M.D. (2017) Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting. *Nature Reviews Chemistry*, **1**, Article No. 0003. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>
- [9] Zou, X. and Zhang, Y. (2015) Noble Metal-Free Hydrogen Evolution Catalysts for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, **44**, 5148-5180. <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>
- [10] Andreiadis, E.S., Jacques, P.A., Tran, P.D., *et al.* (2013) Molecular Engineering of a Cobalt-Based Electrocatalytic Nanomaterial for H(2) Evolution under Fully Aqueous Conditions. *Nature Chemistry*, **5**, 48-53. <https://doi.org/10.1038/nchem.1481>
- [11] Sun, Y., Bigi, J.P., Piro, N.A., *et al.* (2011) Molecular Cobalt Pentapyridine Catalysts for Generating Hydrogen from Water. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 9212-9215. <https://doi.org/10.1021/ja202743r>
- [12] Cobo, S., Heidkamp, J., Jacques, P.A., *et al.* (2012) A Janus Cobalt-Based Catalytic Material for Electro-Splitting of Water. *Nature Materials*, **11**, 802-807. <https://doi.org/10.1038/nmat3385>
- [13] Sun, Y., Liu, C., Grauer, D.C., *et al.* (2013) Electrodeposited Cobalt-Sulfide Catalyst for Electrochemical and Photoelectrochemical Hydrogen Generation from Water. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 17699-17702. <https://doi.org/10.1021/ja4094764>
- [14] Zhang, J.F., Xi, L.F., Yu, Y.F., Chen, N., Sun, S.H., Wang, W.C., Lange, K.M. and Zhang, B. (2018) Single-Atom Au/NiFe Layered Double Hydroxide Electrocatalyst: Probing the Origin of Activity for Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 3876-3879. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b00752>
- [15] Dong, C., Zhang, X., Xu, J., *et al.* (2020) Ruthenium-Doped Cobalt-Chromium Layered Double Hydroxides for Enhancing Oxygen Evolution through Regulating Charge Transfer. *Small*, **16**, e1905328. <https://doi.org/10.1002/sml.201905328>
- [16] Patzke, G.R., *et al.* (2002) Oxidic Nanotubes and Nanorods Anisotropic Modules for a Future Nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*, **41**, 2446-2461. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2446::AID-ANIE2446>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2446::AID-ANIE2446>3.0.CO;2-K)
- [17] Liu, X., Ma, R., Bando, Y., *et al.* (2010) Layered Cobalt Hydroxide Nanocones: Microwave-Assisted Synthesis, Exfoliation, and Structural Modification. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **49**, 8253-8256. <https://doi.org/10.1002/anie.201004033>
- [18] Yang, C.M., Noguchi, H., Murata, K., *et al.* (2005) Highly Ultramicroporous Single-Walled Carbon Nanohorn Assemblies. *Advanced Materials*, **17**, 866-870. <https://doi.org/10.1002/adma.200400712>
- [19] Economopoulos, S.P., Pagona, G., Yudasaka, M., *et al.* (2009) Solvent-Free Microwave-Assisted Bingel Reaction in Carbon Nanohorns. *Journal of Materials Chemistry*, **19**, 7326-7331. <https://doi.org/10.1039/b910947a>
- [20] Sooambar, C., Marcaccio, M., Marcolongo, G., Meneghetti, M., Paolucci, D., Paolucci, F., Ehli, C., *et al.* (2007) Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer in Functionalized Single Wall Carbon Nanohorns. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 3938-3945. <https://doi.org/10.1021/ja068007p>
- [21] Han, N., Zhao, F., Li, Y. (2015) Ultrathin Nickel-Iron Layered Double Hydroxide Nanosheets Intercalated with Molybdate Anions for Electrocatalytic Water Oxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 16348-16353. <https://doi.org/10.1039/C5TA03394B>
- [22] Jia, L., Wan, H., Liu, X., *et al.* (2019) Alternate Restacking of 2D CoNi Hydroxide and Graphene Oxide Nanosheets for Energetic Oxygen Evolution. *ChemSusChem*, **12**, 5274-5281. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902641>
- [23] He, Y., Liu, X., Chen, G., *et al.* (2020) Synthesis of Co(II)-Fe(III) Hydroxide Nanocones with Mixed Octahedral/Tetrahedral Coordination toward Efficient Electrocatalysis. *Chemistry of Materials*, **32**, 4232-4240. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00512>

-
- [24] Su, J., Yang, Y., Xia, G., *et al.* (2017) Ruthenium-Cobalt Nanoalloys Encapsulated in Nitrogen-Doped Graphene as Active Electrocatalysts for Producing Hydrogen in Alkaline Media. *Nature Communications*, **8**, Article No. 14969. <https://doi.org/10.1038/ncomms14969>
- [25] Chen, G., Wang, T., Zhang, J., *et al.* (2018) Accelerated Hydrogen Evolution Kinetics on NiFe-Layered Double Hydroxide Electrocatalysts by Tailoring Water Dissociation Active Sites. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1706279. <https://doi.org/10.1002/adma.201706279>
- [26] Zhou, Q., Chen, Y., Zhao, G., *et al.* (2018) Active-Site-Enriched Iron-Doped Nickel/Cobalt Hydroxide Nanosheets for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, **8**, 5382-5390. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01332>
- [27] Yang, R., Zhou, Y., Xing, Y., *et al.* (2019) Synergistic Coupling of CoFe-LDH Arrays with NiFe-LDH Nanosheet for Highly Efficient Overall Water Splitting in Alkaline Media. *Applied Catalysis B: Environmental*, **253**, 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.054>
- [28] Dupin, J.-C., Gonbeau, D., Vinatier, P., *et al.* (2000) Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 1319-1324. <https://doi.org/10.1039/a908800h>