

分类号: TB33

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220220115



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 《铜基氧化物电解水催化剂OER性能的
研究》

论 文 作 者 侯伟莉

校 内 导 师 孙玉峰 梁丹丹

校 外 导 师 黄家锐

专业学位类别 工学硕士

研究方向(领域) 能源材料

论文提交日期: 2025 年 5 月 10 日

安徽工程学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：



日期： 2025 年 5 月 12 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

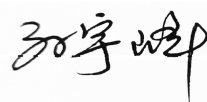
本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：



指导教师签名：



日期： 2025 年 5 月 12 日

日期： 2025 年 5 月 12 日

铜基氧化物电解水催化剂 OER 性能的研究

摘 要

由于普遍的能源短缺,寻求新的替代能源变得越来越迫切。电解水制氢和氧是一种很有前途的储能方法。探索高稳定性、高活性的电催化剂是我们不懈追求的目标。水电解制氢由析氢和析氧两个半反应所组成,然而,在析氧反应(OER)中缓慢的四电子反应仍然是主要的限速步骤。理论上,催化电解水反应只需 1.23 V 的电势,但实际的反应过程中,需要克服反应过程中的活化能,以及电极极化,溶液电阻和电(离)子的迁移等问题,进而降低了反应的速率,因此,制备出在碱性条件下能够高效且稳定的电解水 OER 催化剂是一项迫切且有意义的工作。

本论文通过杂原子掺杂、异质界面调控等方法提高了铜基氧化物电解水催化剂的 OER 性能,主要研究内容如下:

(1) 采用溶胶—凝胶法合成 LaCuO_3 钙钛矿型氧化物,通过 Co、Ni 元素掺杂提高电催化剂的催化活性。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱(EDS)表征以及稳态极化(LSV)、循环伏安(CV)、电化学阻抗谱(EIS)等电化学测试分析,发现 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 在电流密度为 10 mA/cm^2 时,过电位最低为 285 mV,具有较好的 OER 催化活性。这是由于 Ni 元素的离子半径大于 Cu 元素的离子半径,增加了催化剂的反应活性位点,从而提高了其催化活性。

(2) 在泡沫镍(NF)衬底上合成异质结构 $\text{La(OH)}_3@\text{CuO-P}$ 材料。实验结果表明,经过磷化处理后,异质结构 $\text{La(OH)}_3@\text{CuO-P}$ 在 1 M KOH 溶液中,当 OER 电流密度为 10 mA/cm^2 时,其过电位仅为 215 mV, Tafel 斜率值为 79.36 mV/dec。此外,在高达 500 次循环伏安测试中, $\text{La(OH)}_3@\text{CuO-P}$ 也表现出相对稳定的性能。复合异质结构有效地解决了 La(OH)_3 电导率不足和 CuO 单体聚集倾向等问题, La、Cu 和 P 原子之间的相互作用不仅有利于电子结构的微调 and 吸附自由能(-OH)的优化,而且通过减小样品尺寸促进催化活性位点的增加,从而进一步提高 OER 的性能。

(3) 在泡沫镍 (NF) 衬底上合成 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 化合物。试验结果表明, 经过磷化处理, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 可转化为 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 纳米片; $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 表现出比原始 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 更好的催化性能, 在电解水过程中, 电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, OER 的过电位仅为 86 mV , Tafel 斜率为 $41.07 \text{ mV}/\text{dec}$; HER 的过电位仅为 225 mV , Tafel 斜为 $79.68 \text{ mV}/\text{dec}$ 。此外, 该催化剂具有优异的稳定性, 在碱性溶液中工作时间长 (总水裂解反应时间为 72 h), 保持了 98% 以上的催化活性。异质界面增强了反应过程中载流子的输运。利用电子顺磁共振 (EPR) 进一步解释了磷化处理后性能的提高, 结果表明 Cu_3P 中成功形成了 O 空位。这项工作的样品制备成本低、稳定性好, 同时为研究高性能的双功能电解水催化剂提供了可行的方法, 并验证了异质结结构和表面工程工艺的积极作用。

关键词: 电解水催化剂, 析氧反应, 元素掺杂, 电子调控, 异质结构, 协同作用

STUDY ON OER PERFORMANCE OF CUPRIC OXIDE CATALYST FOR WATER ELECTROLYSIS

ABSTRACT

Widespread energy shortages are making the search for new alternative energy sources increasingly urgent. Hydrogen production by electrolysis has become an important method. However, the slow four-electron reaction in the oxygen evolution reaction (OER) remains the main rate-limiting step. Electrochemical water splitting to produce hydrogen and oxygen is a promising method for energy storage. The high stability and high activity of electrocatalysts has been a relentless pursuit. Theoretically, the catalytic electrolysis of water reaction needs only 1.23 V potential, but in the actual reaction process, the activation energy in the reaction process must be overcome, as well as electrode polarisation, solution resistance and migration of electric (ionon), etc., which reduces the reaction rate. It is an urgent and significant task to prepare an OER catalyst that can be efficient and stable under alkaline conditions.

In this paper, the OER performance of copper-based oxide electrolytic water catalyst was improved by heteroatom doping and heterogeneous interface control. The main research contents are as follows:

Chapter 1, the perovskite oxide of LaCuO_3 was synthesized by sol-gel method, and the catalytic activity of the electrocatalyst was improved by doping of Co and Ni elements. By X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy (EDS), as well as steady-state polarization (LSV), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), it is found that $\text{LaCu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ has a current density of 10 mA/cm^2 the lowest overpotential was 285mV, which showed good OER catalytic activity. This is because the ionic

radius of Ni element is greater than that of Cu element, which increases the reactive active site of the catalyst, thereby improving its catalytic activity.

Chapter 2, the heterostructure $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ material was synthesized on nickel foam (NF) substrate. The experimental results show that after phosphating, the heterostructure $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ in 1 M KOH solution, when the OER current density is 10 mA/cm^2 , the overpotential is only 215 mV, and the Tafel slope is 79.36 mV/dec. In addition, $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ also showed relatively stable performance in voltammetry tests up to 500 cycles. The complex heterostructure effectively solves the problems such as insufficient conductivity of $\text{La}(\text{OH})_3$ and CuO monomer aggregation tendency. The interaction between La, Cu and P atoms is not only conducive to fine tuning of electronic structure and optimization of adsorption free energy (OH), but also promotes the increase of catalytic active sites by reducing the sample size, thus further improving the performance of OER.

Chapter 3, $\text{Cu}_3\text{P/NiO}$ compounds have been synthesised on nickel foam (NF) substrates. The experimental results show that $\text{Cu}_2\text{O/NiO}$ can be transformed into $\text{Cu}_3\text{P/NiO}$ nanosheets after phosphorylation treatment; $\text{Cu}_3\text{P/NiO}$ exhibits better catalytic performance than the original $\text{Cu}_2\text{O/NiO}$, with an overpotential of only 86 mV and a Tafel slope of 41.07 mV/dec for OER at a current density of 10 mA/cm^2 during the process of electrolysis of water, and an overpotential of only 225 mV and a Tafel slope of 79.68 mV/dec for HER. The overpotential of HER was only 225 mV and the Tafel slope was 79.68 mV/dec. In addition, the catalyst had excellent stability, retaining more than 98% of the catalytic activity over a long working time in alkaline solution (total water cracking reaction time of 72 h). The heterogeneous interface enhanced carrier transport during the reaction. The improved performance after phosphatisation treatment was further explained by electron paramagnetic resonance (EPR), which showed the successful formation of O-vacancies in Cu_3P . The low cost and stability of the sample preparation in this work also provides a feasible approach to study high performance bifunctional catalysts for water electrolysis and validates the positive role of the heterojunction structure and surface engineering process.

Hou Weili (Materials Science and Engineering)

Supervised by Sun Yufeng and Liang Dandan

KEY WORDS: Electrolytic water catalyst, Oxygen evolution reaction, Element doping, Electronic regulation, heterostructure, Synergistic effect

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 引 言	1
1.2 电催化水分解反应	1
1.2.1 析氢反应	2
1.2.2 析氧反应	3
1.3 过渡金属基氧化物电解水催化剂	4
1.4 过渡金属基氧化物的改性策略	6
1.4.1 过渡金属基氧化物的电子调控	6
1.4.2 过渡金属基氧化物的异质结构	7
1.4.3 过渡金属基氧化物的异质界面调控	8
1.5 论文思路、研究内容以及创新性	8
1.5.1 选题依据	8
1.5.2 研究内容	9
1.5.3 论文创新性	10
第二章 实验部分	11
2.1 实验试剂	11
2.2 实验仪器	11
2.3 材料表征	12
2.4 材料性能评价指标	13
2.4.1 过电位	13
2.4.2 塔菲尔斜率	13
2.4.3 交流阻抗	14
2.4.4 活性表面积	14
2.4.5 稳定性	14

第三章 钙钛矿型氧化物 LaCuO_3 的电子结构调控及 OER 电催化性能研究	16
3.1 引 言	16
3.2 实验部分	18
3.2.1 泡沫镍的前处理	18
3.2.2 LaCuO_3 、 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 的合成	18
3.2.3 电极的制备	19
3.2.4 电化学性能测试	19
3.3 结果与讨论	20
3.3.1 材料表征	20
3.3.2 电化学 OER 性能	22
3.4 结 论	25
第四章 磷掺杂 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}@\text{NF}$ 异质结的 OER 电催化性能研究	26
4.1 引 言	26
4.2 实验部分	27
4.2.1 泡沫镍 (NF) 前处理	27
4.2.2 CuO 、 CuO-P 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 的合成	27
4.2.3 电化学性能测试	29
4.2.4 能量色散光谱仪 (EDS) 测量	30
4.3 结果与讨论	30
3.1 材料表征	30
3.2 电化学 OER 性能	34
4.4 结 论	37
第五章 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 化合物在碱性溶液中的 OER 电催化性能研究	38
5.1 引 言	38
5.2 实验部分	39
5.2.1 泡沫镍 (NF) 前处理	39
5.2.2 Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO-300}$ 和 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的合成	39
5.2.3 电化学性能测试	40

5.3 结果与讨论	41
5.3.1 材料表征	41
5.3.2 OER 性能	46
5.4 结 论	50
第六章 结论与展望	52
参考文献	54
攻读学位期间发表的学术论文目录	70
致 谢	71

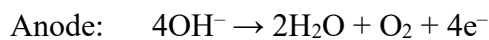
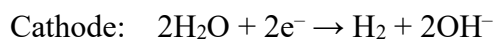
第一章 绪论

1.1 引言

随着经济的高速发展，环境污染越来越严重，同时，与日俱增的能源需求和日益枯竭的化石燃料资源使得开发可持续能源储存和转换技术成为全球的当务之急^[1, 2]。其中，氢气具有高能量密度和零碳排放的特点，是追求碳中和的理想清洁能源，与蒸汽转化甲醇和煤气化制氢相比，电化学水分离技术具有多种优势^[3-5]，例如可得到高纯度无碳氢、能量利用率高、试剂无毒、规模灵活等特点，使其成为了研究的热点之一^[6, 7]。电解水裂解是由析氢反应（Hydrogen Evolution Reaction, HER）和析氧反应（Oxygen Evolution Reaction, OER）两个半反应所组成^[8]，其中，析氢反应（HER）为二电子转移反应，析氧反应（OER）为四电子转移反应，与 HER 相比，OER 因质子和电子的多次转移导致了具有较差的析氧反应动力学和较高的析氧过电位，限制了电解水制氢的整体效率，为了降低高能耗，提高转化效率，开发有效的催化剂来促进析氧反应的动力学成为了研究的热点之一^[9-11]。目前，贵金属（Ru、Ir）及其氧化物已被证明是最有效的 OER 催化剂，由于贵金属的价格昂贵，资源有限，限制了其商业化的应用，因此，开发高效且成本经济的电解水催化剂以提高电解效率并最大限度地降低制氢能耗仍是一项挑战^[12, 13]。

1.2 电催化水分解反应

众所周知，在电解槽中会发生水分裂的两个半反应：阳极发生 OER 反应，阴极发生 HER 反应。在碱性介质中的反应式如下：



理论上，驱动水分裂需要 1.23 V 的热力学电压（在 25 °C 和 1 atm 的标准条件下）^[4]。然而，由于存在过电位，其中包括 HER 和 OER 的过电位（来自两个催化反

应的缓慢动力学) 以及来自电解槽的其他过电位, 如接触电阻和溶液电阻, 从而需要更高的应用电压。因此, 电解水所需的实际应用电压符合下式:

$$E_{\text{Applied}} = \eta_{\text{HER}} + \eta_{\text{OER}} + \eta_{\text{other}}$$

根据该公式可以推出, 想要提高制氢效率, 就必须制备出高效的电催化剂用来降低 HER 和 OER 的过电位。不容忽视的是, 最近有报道称离子、pH 值和双层电容效应^[8, 14]等电解质效应会影响水分离的催化活性。此外, 还有一些很好的综述讨论了这些新理论, 对水分裂研究领域进行了补充。

1.2.1 析氢反应

一般来说, 在电极表面发生的、广为接受的氢反应机理包括两种不同的反应途径^[15], 即 Volmer-Heyrovsky 途径和 Volmer-Tafel 途径(图 1-1)。在酸性溶液中, 第一步始于质子在催化剂表面的吸附, 并通过接受电子形成氢中间产物 (H^*) (Volmer step)。随后的过程是 H_2 的解吸步骤, 其路径取决于催化剂表面 H^* 的覆盖率。在 H^* 覆盖率高的情况下, H_2 的形成遵循 Tafel 反应, 即两个 H^* 直接耦合形成一个 H_2 分子^[16-18]。相反, 在覆盖率低的情况下, H_2 可通过一个孤立的 H^* 原子耦合一个 H^+ 和一个 e^- 发生 Heyrovsky 反应而形成。在碱性溶液中, HER 反应也遵循经典的 Volmer-Heyrovsky 过程或 Volmer-Tafel 过程(图 1-1) ^[19, 20]。值得注意的是, 碱性 HER 首先是 H_2O 解离生成 H^* , 这被公认为是速率决定步骤 (RDS) ^[21-23]。表 1-1 总结了 HER 的催化步骤^[24]。

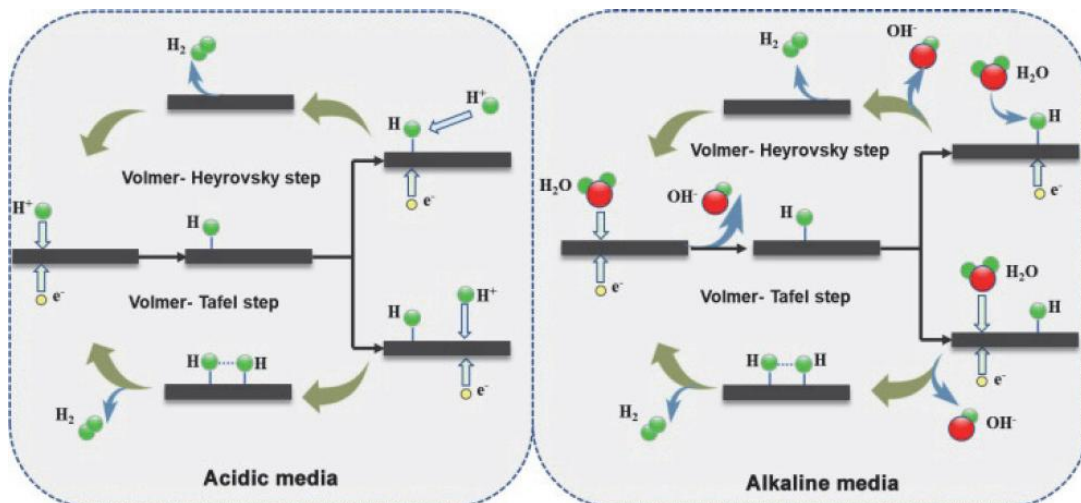


图 1-1 HER 在酸性和碱性介质中的电催化机理^[20]

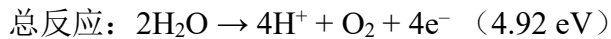
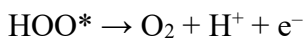
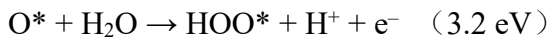
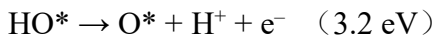
表 1-1 HER 在酸性和碱性介质中的反应步骤

催化反应步骤	酸性溶液	碱性溶液	表面反应步骤
Volmer step	$\text{H}^+ + \text{e}^- + * \rightarrow \text{H}^*$	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + * \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$	吸附步骤
Heyrovsky step	$\text{H}^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + *$	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^- + *$	解吸步骤
Tafel step	$2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + 2*$	$2\text{H}^* \rightarrow \text{H}_2 + 2*$	
Overall reaction	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	

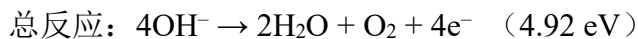
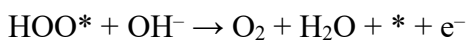
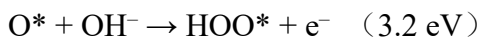
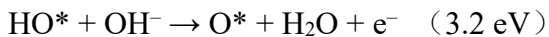
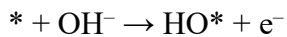
1.2.2 析氧反应

目前，人们对 OER 的三种主要机制进行了广泛研究^[25]：传统的吸附剂演化机制（AEM）、晶格氧机制（LOM）和双金属氧化物途径机制（OPM）^[26]。氧化还原过程涉及中间产物的吸附和解吸，具体来说，AEM 包括以下步骤： $\text{OH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{OOH}_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_{2\text{ads}}$ 。这一机制代表了水氧化成 O_2 过程中发生的一系列表面反应。克服这一能量障碍对于开发高效的水分离电催化剂至关重要。在酸性和碱性介质中，OER 过程包括四个步骤，每个步骤都与一个电子耦合^[27]。OER 所需的吉布斯自由能为 4.92 eV，两个中间步骤所需的吉布斯自由能为 3.2 eV。如果两个步骤中的一个步骤需要较低的吉布斯自由能，那么相应地，另一个步骤就需要较高的吉布斯自由能，该步骤就是速率决定步骤（RDS）。以下是 OER 工艺在酸性和碱性/中性条件下的反应步骤^[28]。

在酸性电解质中：



在碱性/中性电解质中：



在酸性和碱性介质中，中间产物和反应步骤是一致的，但本文主要讨论碱性介质

中的 OER。图 1-2 (a) 显示了 AEM 下的反应过程。虽然传统的 AEM 对 OER 过程有很大的促进作用，但活性位点的催化性能往往受到特定缩放关系的制约，从而限制了催化剂的进一步发展^[29]。为了克服这种比例关系，目前正在研究新的 OER 机制，特别是 LOM 和 OPM。根据 LOM 途径中不同的活性位点，可将其进一步分为几种机制：氧空位机制 (OVSM)、单元位点机制 (SMSM)、双金属位点机制 (DMSM) 和双氧空位机制 (DOVSM)。在 SMSM 机制中，活性位点是金属位点，而在 OVSM 机制中，活性位点是晶格氧位点。这些机理的具体反应过程如图 1-2 (b) - (e) 所示。在催化过程中，AEM 通常会使催化剂保持高度稳定的结构，而 LOM 则会由于晶格氧配体的氧化、交换和补充而导致结构崩溃。此外，晶格氧的活性与 pH 值密切相关，质子-电子耦合的转移使 LOM 受 pH 值的影响。相比之下，双金属 OPM 的活化中心是金属位点。与 LOM 不同，OPM 不会产生氧空位，这有助于防止催化剂结构降解和失活；此外，反应过程中不会形成 OOH* 中间体，从而避免了 OH* 和 OOH* 之间的比例关系，减轻了与 AEM 途径相关的缺点 (图 1-2 (f))。不过，OPM 面临的一个重大挑战是如何降低在双金属位点形成 O-O 的直接耦合能垒^[30]。

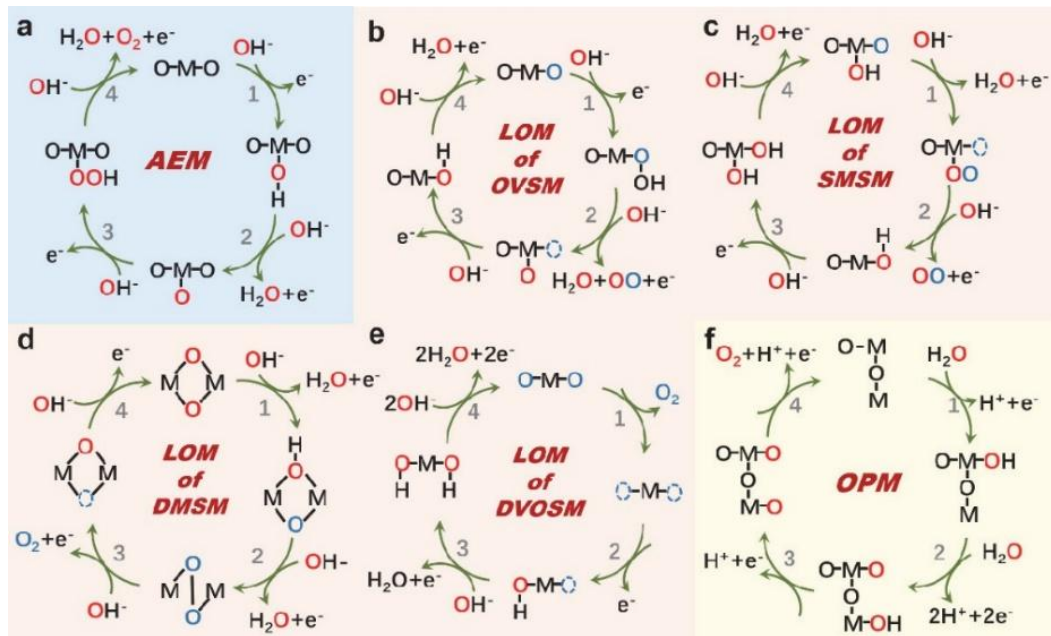


图 1-2 碱性条件下 (a) AEM、(b-e) LOM 和 (f) OPM 的 OER 机理^[30]

1.3 过渡金属基氧化物电解水催化剂

迄今为止，大多数的过渡金属基催化剂可分为过渡金属基氧化物^[31]、过渡金

属基磷化物^[32]、过渡金属基氮化物^[33]、过渡金属基碳化物^[34]、过渡金属基硼化物^[35] 等已被大量研究并应用于电解水催化剂领域，过渡金属基催化剂由于容易制备，价格低廉、可调控性高，组成多样等优点，成为了电解水催化剂热门的候选材料^[36]。

由于单独的过渡金属基催化剂结合强度低、催化动力学缓慢、长期稳定性差等问题，使其在电解水催化剂方向的性能总达不到目标要求，然而，经过一系列的改性后，可以大幅度的提高电催化的性能，如 Yang^[37]等人采用界面工程策略在泡沫镍（NF）上制备了 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NiFe}$ 层状双金属氢氧化物（LDH）（ $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NiFe-LDH@NF}$ ）核壳纳米花球阵列。研究表明，在 1.0 M KOH 溶液中，将 $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{NiFe-LDH@NF}$ 用作 OER 催化剂时，仅需 191 mV 的低过电位即可实现 10 mA/cm^2 的电流密度。电子通过 CuCo_2O_4 和 NiFe-LDH 耦合界面发生转移，导致核心 CuCo_2O_4 处于富电子状态，从而提高了反应速率，同时，非晶态 NiFe-LDH 外壳不仅为电子/物质提供更多的传输通道和增加活性位点，还能在电催化析氧反应（OER）中保护核心 CuCo_2O_4 免受强碱腐蚀。Li^[38]等人将镍掺杂到具有一维层级结构的 Co_4N 纳米线束中，实现了对催化剂形貌和电子结构的有效调控。XPS 结果表明，Ni 掺杂可以提高 Co^{3+} 的比例，而表面原位生成的羟基氧化物有利于 OER 反应进行。在 1.0 M KOH 溶液中测试 OER 性能，Ni/Co 摩尔比为 0.25 的催化剂表现最佳，只需 233 mV 的过电势就达 10 mA/cm^2 电流密度，Tafel 斜率仅为 61 mV/dec，且稳定性优异。其性能受催化剂形貌和表面电子结构的影响，此外，该材料优良的导电性和一维层级结构有利于活性位点的充分暴露，使得材料的电催化性能显著提高，进而验证了 Fe 和 Cu 掺杂对 Co_4N 催化剂 OER 性能的增强作用，如下图 1-3。

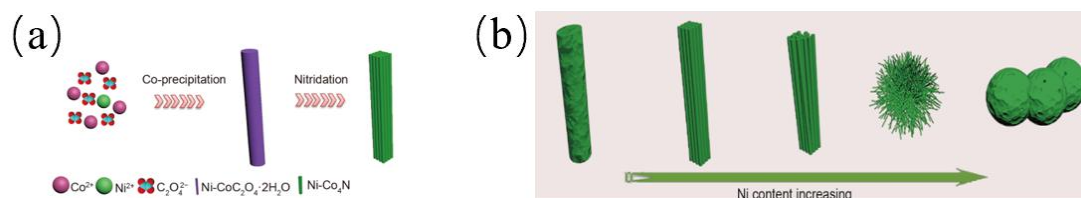


图 1-3 （a）制备 Ni- Co_4N 线束的示意图；（b）依赖于 Ni 含量的形态演化示意图^[38]

1.4 过渡金属基氧化物的改性策略

1.4.1 过渡金属基氧化物的电子调控

通常，研究人员会选择掺杂其他元素物质进行电子调控，而杂原子的加入，一方面，可以调节催化剂的电子结构，从而引起物理化学性质的改变^[39]；另一方面，杂原子本身及其相邻原子也可成为新的活性位点^[40]。如，Han 等^[41]等人设计的五氧化二钽（ Ta_2O_5 ）催化剂具有良好的酸性稳定性和较差的 OER 性能，为了提高其内在 OER 活性。通过密度泛函理论（DFT）计算结合表面 Pourbaix 图的水稳定性评价，系统地评价了 14 种不同金属掺杂 Ta_2O_5 催化剂的 OER 活性和酸性稳定性。除了实验报道的 Ir 掺杂 Ta_2O_5 外，还通过计算确定了 Ru 和 Nb 掺杂 Ta_2O_5 催化剂是另外两种在酸性 OER 中具有较高稳定性和活性的候选催化剂，原理如下图 1-4：

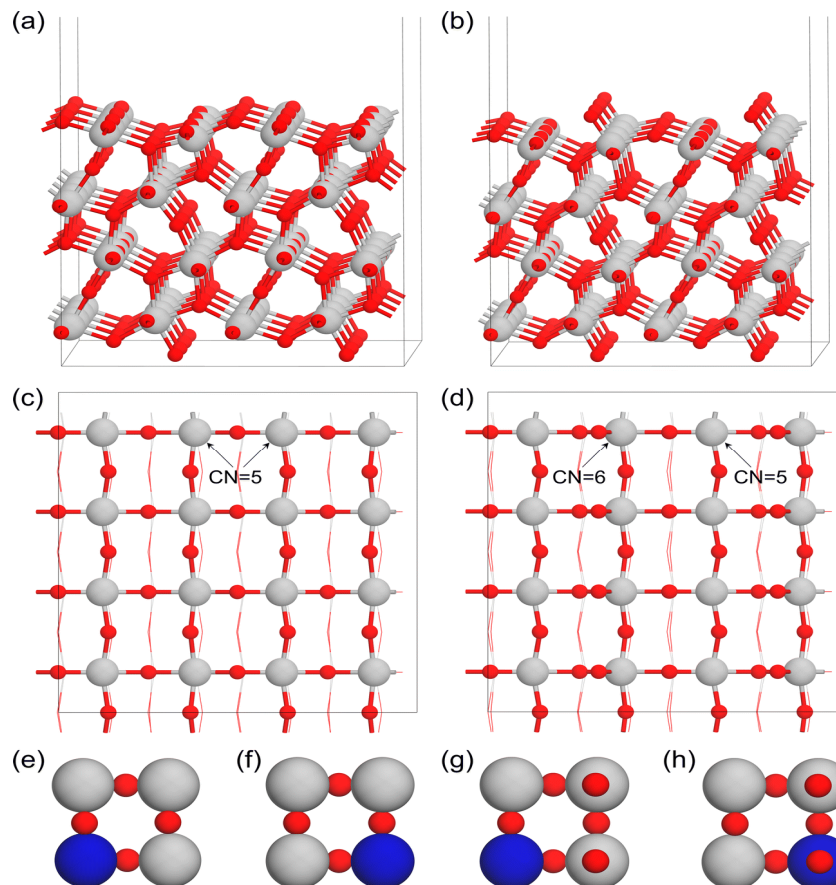


图 1-4 Ta_2O_5 的 Ta 和 O 端侧面图（a 和 b）和顶部图（c 和 d），以及 Ta_2O_5 的金属掺杂 Ta 端（e 和 f）和 O 端（g 和 h）（红、灰和亮蓝色的球体分别代表 O、Ta 和掺杂原子）^[41]

1.4.2 过渡金属基氧化物的异质结构

多组分异质结构的合理设计同样是提高催化剂催化活性的有效手段。复合电催化剂通常表现出很强的界面相互作用，从而增强电子传导性、优化吸附能和加快反应动力学，通过多组分的协同效应可以实现性能的互相增强，得到性能优异的 OER 催化剂^[42, 43]。Huo^[44]等人将 NiFe-MOF 纳米颗粒与 NiS 纳米片耦合到镍泡沫上形成异质结构（称为 NiFe-MOF@NiS/NF），该结构采用了硫改性腐蚀和电沉积处理。所构建的非晶/晶体界面不仅能在大电流密度下促进电解质的充分渗透和氧气气泡的释放，还能显著改善从 NiFe-MOF 到 NiS 的电荷转移以及氧中间产物的吸附/解吸能力。在氧进化反应过程中，自重构形成的硫酸盐膜能显著抑制海水电解质中催化剂表面对 Cl⁻ 离子的吸附。得益于强大的耐腐蚀性、独特的非晶/晶体界面和电荷再分布特性，精心设计的 NiFe-MOF@NiS/NF 在碱性水和海水电解质中，在 500 mA/cm² 的高电流密度下分别表现出 346 mV 和 355 mV 的低过电位。更重要的是，制备的 NiFe-MOF@NiS/NF 具有长期的稳定性和耐久性，在两种电解质中的电流密度均为 100 mA/cm² 时，可持续 600 小时以上，合成流程图及微观结构见下图 1-5：

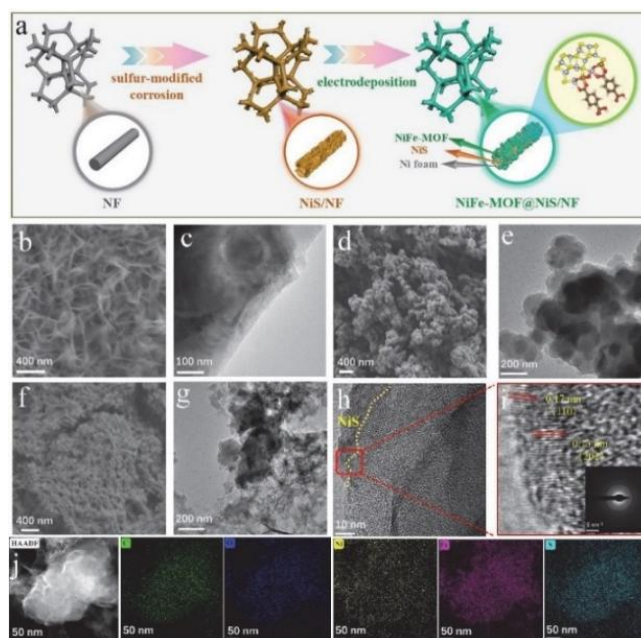


图 1-5 (a) NiFe-MOF@NiS/NF 的流程图，(b, c) NiS/NF 的 SEM 和 TEM 图像，(d-j) NiFe-MOF@NiS/NF 的扫描电镜图像和 TEM 图像，SEM 图像、TEM 图像、HR-TEM 图像、放大的 HR-TEM 图像（插图为 SAED 图样）、NiFe-MOF@NiS/N 的 HAADF-STEM 图像和相应的元素图谱图像^[44]

1.4.3 过渡金属基氧化物的异质界面调控

过渡金属基氧化物催化剂的结构一方面决定着反应可利用的活性位点数；另一方面决定着传质过程及自身稳定性。对催化剂形貌和结构的设计，能有效增加催化剂的比表面积，从而更有利于活性位点的暴露，增大催化材料与电解液的接触面积，有利于催化反应的进行^[45]。Lv^[46]等人采用大电流（ 1.5 A/cm^2 ）电静电重构法制备了具有固定铁位点和外露高指数晶面（HIF）的 FeOOH@NiOOH （eFNOL），制备流程图如下（图 1-6）。与低指数晶面的 FeNiOOH 相比，相分离的 FeOOH@NiOOH 显示出更高的铁结合能，HIF 显著提高了 FeOOH 的催化活性。优化后的 eFNOL 催化剂显示出 234 和 272 mV 的超低过电位，产生的可观电流密度分别为 100 和 500 mA/cm^2 ，塔菲尔斜率较小，为 35.2 mV/dec。此外，由于铁位点的稳定，该催化剂在 500 mA/cm^2 电流下工作 100 小时，衰减率仅为 1.5%，其惊人的稳定性超过了最近报道的大多数镍铁基 OER 催化剂。这项研究为通过大电流电化学重构开发高活性、高稳定性催化剂提供了一种有效的策略。

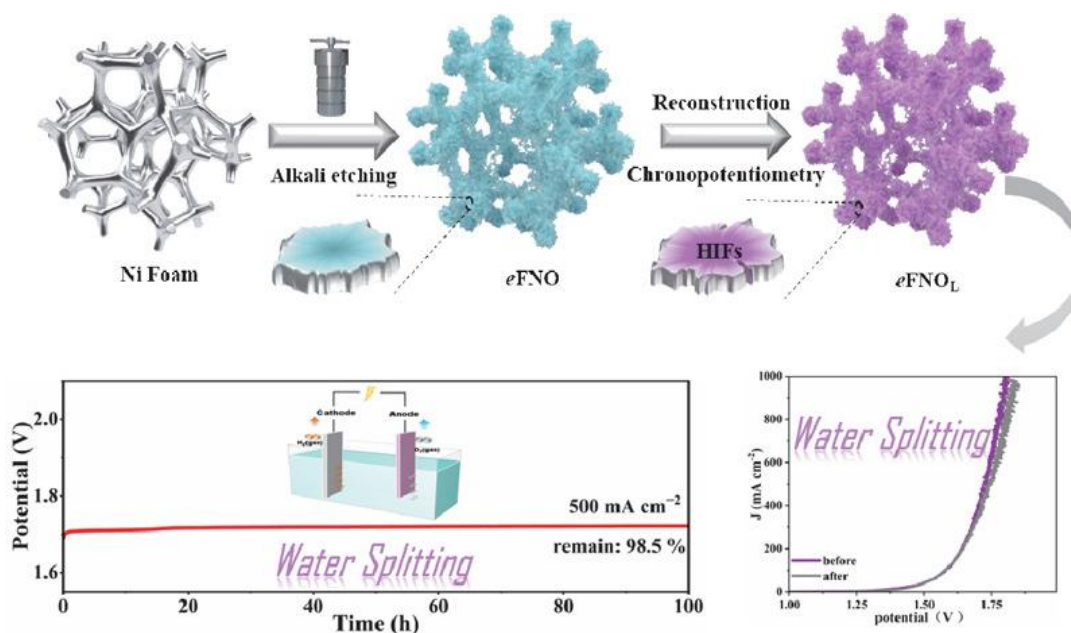


图 1-6 FeOOH@NiOOH 的制备示意图^[46]

1.5 论文思路、研究内容以及创新性

1.5.1 选题依据

高能耗、转化率低等问题是目前电解水制氢急需解决的问题，同时也是无法在工业上大规模应用的问题，因此，开发有效的催化剂来促进 OER 动力学成为了研究热点之一。在已有的研究中表明，贵金属（Ir、Ru、Pt 等）及其氧化物是

性能十分优异的电催化剂，然而，其储存量少、价格昂贵等问题，是目前无法大规模应用在工业中的主要原因之一。所以电解水制氢的工业化应用，迫切需要解决的关键技术是研发出合成方法简单、价格低廉、稳定时间长的催化剂。

如今，非贵金属基氧化物在电解水催化剂方面，由于具有较强的电子可调控特性被广大研究人员所发现，但是，纯非贵金属氧化物存在电催化性能低、稳定性差等问题，故在本研究中采用了非贵金属元素掺杂进行电子调控和构建相应的异质界面等方式来提高电解水 OER 的催化性能。

1.5.2 研究内容

本文以铜基氧化物为研究对象，研究其作为电解水 OER 催化剂的性能，利用先进的表征手段研究材料的微观结构，以及利用相关的性能测试设备分析其电催化 OER 反应过程中材料的性能。主要包括一下几个内容：

（1）合成 Cu 基钙钛矿型氧化物 LaCuO_3 材料。通过溶胶-凝胶法、高温煅烧制造缺陷以及掺杂非贵金属元素获得材料，研究表明，掺杂非贵金属 Ni 的材料 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 的 OER 性能最佳，证明了掺杂非贵金属元素的材料性能要高于未掺杂非贵金属元素的材料性能，即通过掺杂非贵金属元素实现材料的内部电子调控，加快电子转移速率，从而提高 OER 性能。

（2）通过空位整合和异质工程，开发高性能异质结构电催化剂 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 。采用水热法合成 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 纳米材料，研究结果表明，电流密度为 10 mA/cm^2 时，过电势仅为 215 mV ，利用相应的表征手段观察到材料由 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 CuO 的异质结构组成，该复合异质结构有效的解决了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 电导率不足和 CuO 单体聚集等问题。 La 、 Cu 和 P 元素之间的协同作用不仅有利于电子结构的微调和吸附自由能（ $-\text{OH}$ ）的优化，而且通过减小样品尺寸促进催化活性位点的增加，进一步提高 OER 性能。

（3）在 NF 上构建 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 异质结构。通过水热法加高温磷化法得到目标样品，对样品进行全面的电化学测试和表征后，确定该电极材料在碱性介质中对 OER 具有显著的催化活性。在 OER 过程中，过电势低至 86 mV 时的电流密度为 10 mA/cm^2 ，同时，该催化剂还具有优异的稳定性能，可在碱性电解质中连续工作长达 144 小时。异质界面增强了载流子的运输，以及 Cu_3P 和 NiO 的协同作用，增强了材料的 OER 性能。

1.5.3 论文创新性

本文从材料电解水 OER 催化性能方面出发，在铜基氧化物材料的基础上，通过不同手段，探究改性对材料性能的影响，通过电化学测试其性能，证实材料在 OER 过程中，电催化性能的高低以及稳定性的好坏。

(1) 钙钛矿型氧化物制备简单，对环境无污染等优点，从而在电解水制氢方向受到了广泛关注。在众多钙钛矿型氧化物用于电催化的研究中，对于铜基钙钛矿型氧化物在电解水 OER 催化方面的应用还未出现，故本文选择了铜基钙钛矿型氧化物作为研究对象，通过溶胶-凝胶、高温煅烧和非贵金属元素掺杂来提高其电催化性能。

(2) 过渡金属氧化物 (CuO) 具有高导电性和丰富的生产量，而 $\text{La}(\text{OH})_3$ 具有较大的比表面积和丰富的 $-\text{OH}$ 基团，可用于提高催化剂的催化性能、活性位点和选择性， CuO 的加入可以弥补 $\text{La}(\text{OH})_3$ 导电性差的缺陷，同时， CuO 可以均匀的分散在 $\text{La}(\text{OH})_3$ 上，防止了 CuO 自身的团聚现象，从而达到增强电化学活性表面积，暴露出更多的活性位点；目前， $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 CuO 作为催化剂材料的报道有限，这也为今后的研究提供了一个方向。

(3) 通过不同元素之间的协同作用，可以改变杂化材料的表面形貌，使其暴露出更多的活性位点，也可以调节杂化材料的内在电学性质，沿着这个想法，本文研究了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 经过高温磷化后，转变为 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 。研究了其相关电化学性能，通过相应仪器进行了电化学性能测试，证实了电化学性能的优异，并对研究异质结构和表面工程工艺提供了积极作用。

第二章 实验部分

2.1 实验试剂

本文所需的原料和试剂为表 2-1 所示

表 2-1 实验所需的原料和试剂

试剂名称	化学式	纯度	供应商
盐酸	HCl	38%	国药集团
氢氧化钾	KOH	AR	国药集团
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	AR	国药集团
丙酮	C ₃ H ₆ O	AR	国药集团
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	AR	麦克林
异丙醇	C ₃ H ₈ O	AR	麦克林
全氟化树脂(Nafion)		5wt. %	麦克林
超纯水	H ₂ O		实验室自制
六水合硝酸镧	LaN ₃ O ₉ •6H ₂ O	AR	阿拉丁
三水合硝酸铜	Cu(NO ₃) ₂ •3H ₂ O	AR	阿拉丁
六水合硝酸镍	NiN ₂ O ₆ •6H ₂ O	AR	阿拉丁
六水合硝酸钴	Co(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	AR	阿拉丁
一水合柠檬酸	C ₆ H ₈ O ₇	AR	阿拉丁
次亚磷酸钠	H ₂ NaO ₂ P	AR	毕得医药
泡沫镍(NF)			昆山安苏电子

以上试剂在使用时均不需进行额外纯化。

2.2 实验仪器

本文实验所需的实验仪器信息汇总于表 2-2。

表 2-2 本文研究所用实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
恒温加热式磁力搅拌器	DF-101T	巩义予华
水热反应釜	KH 系列	西安常仪
超声波清洗仪	BG-02C	广州邦杰
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036A	上海精宏
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏
高温管式炉	XMT-300	合肥科晶
高纯氮气	N ₂	芜湖永泰特种气体
电化学工作站	CHI-760	上海辰华
X 射线粉末衍射仪	D8 FOCUS	德国布鲁克
X 射线粉末衍射仪	Smartlab SE X	日本理学
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立
扫描电子显微镜	S-8600	日本日立
透射电子显微镜	Talos F200s G2	美国赛默飞
X 射线光电电子能谱	Nexsa G2 X	美国赛默飞
电子顺磁共振	EPR100	国仪量子

2.3 材料表征

采用 Smartlab SE X 射线衍射仪 (X-ray diffraction XRD), 在 40 kV 电压和 40 mA 电流下, 在 10°至 80° (2 theta) 范围内, 用 Cu K α 辐射研究了样品的晶体结构。通过日立 S-8600 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope SEM) 和 Talos F200s G2 透射电子显微镜 (transmission electron microscope TEM) (加速电压为 200 kV), 同时配备有能量色散 X 射线探测器 (EDX) 用来观察催化剂的表面形貌和尺寸。X 射线光电电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy XPS) 测量是在 Nexsa G2 X 射线光电电子能谱仪上进行的, 该仪器配有单色 Al-K α X 射线源 (1486.6 eV)。所有 XPS 光谱都使用结合能为 248.8 eV 的 C 1s 峰进行了校正, 并使用 Avantage 软件对 XPS 数据进行了进一步分析。利用电子自旋/对磁共振 (JEOL JES-FA200 ESR/EPR) 谱分析了样品中的空位。

2.4 材料性能评价指标

2.4.1 过电位

电催化活性评估中，过电位 (η) 是关键量化指标，其定义为实际工作电势与理论平衡电势的差值。在电化学生物表征中，研究者通常采用线性扫描伏安法 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 或循环伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 等技术手段来测定催化剂的电化学行为。其中， 10 mA/cm^2 和 50 mA/cm^2 的电流密度对应的电极电势是常用的评价基准。电催化水分解实验通常在标准三电极体系中进行，该体系由工作电极 (WE)、参比电极 (RE) 和对电极 (CE) 构成。工作电极负载待测催化剂材料，参比电极提供稳定的电势参考点，对电极则用于完成电流回路。参比电极的选择需根据电解质的 pH 值进行优化：碱性介质 ($\text{pH} > 7$) 推荐使用 Hg/HgO 电极，酸性介质 ($\text{pH} < 7$) 宜采用 Hg/HgSO_4 电极，而在中性条件下 ($\text{pH} \approx 7$) 则可选用 Ag/AgCl 电极或饱和甘汞电极 (SCE)。实验获得的数据需经过标准化处理，统一转换为相对于可逆氢电极 (RHE) 的电势值。

在电解水过程中，涉及两个重要的半反应：阳极发生析氧反应 (OER)，其标准电极电势为 $+1.23 \text{ V vs. RHE}$ ，相应的过电位计算公式为 $\eta_{\text{OER}} = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V}$ ；阴极发生析氢反应 (HER)，其标准电极电势为 0 V vs. RHE 。这两个半反应的过电位值直接反映了催化剂的电催化性能，是评价材料活性的重要参数。

2.4.2 塔菲尔斜率

电催化催化剂的动力学特性可通过塔菲尔曲线分析进行表征。该曲线的构建基于 Butler-Volmer 方程，以电流密度的对数值 ($\log j$) 为自变量，过电势 (η) 为因变量，其数学表达式为 $\eta = b \cdot \log j + a$ ，其中 b 代表塔菲尔斜率， a 为常数项。在实验测定过程中，首先通过电化学工作站获取不同电位下的电流密度数据，随后以 $\log j$ 为横坐标、 η 为纵坐标绘制散点图，并通过线性回归分析获得塔菲尔斜率参数。

从动力学角度分析，塔菲尔斜率值反映了电极反应的电子转移特性：斜率值越低，表明在相同电流密度条件下所需的活化过电位越小，这通常意味着更快的电荷转移速率和更优异的反应动力学性能。此外，交换电流密度 (j_0) 作为另一个关键动力学参数，与催化剂的固有活性密切相关。在实际应用中，理想的电催化材料应同时具备较低的塔菲尔斜率值和较高的交换电流密度，这两个参数共同

决定了催化剂在实际工作条件下的性能表现。值得注意的是，较高的极限电流密度往往预示着催化剂具有更优越的电化学活性，这与其表面活性位点数量、导电性以及传质特性等因素密切相关。

2.4.3 交流阻抗

电化学阻抗谱（EIS）是研究电化学反应动力学的重要表征手段。在电化学工作站中，可通过设定特定参数进行 EIS 测试：首先保持开路电压恒定，选取电流密度为 10 mA/cm^2 对应的过电位作为测试电压，同时设置合适的高频和低频范围进行扫描，即可获得完整的 EIS 谱图。从电化学反应机理来看，法拉第过程主要包含电荷转移和物质转移两个连续步骤，其中高频区特征主要反映电荷转移过程，而低频区则对应于物质转移控制过程。通过对 EIS 谱图的定量分析，特别是高频区半圆特征的解析，可以获得电荷转移电阻（ R_{ct} ）这一关键参数。研究表明， R_{ct} 值的大小与电催化剂的电子传输能力呈负相关，即半圆直径越小，表明催化剂表面电荷转移速率越快，这有利于提升电解水反应的动力学性能。因此，EIS 分析为评估电催化剂的反应活性提供了重要的实验依据。

2.4.4 活性表面积

电化学活性表面积（ECSA）是表征电催化剂性能的关键参数之一，它反映了参与电解水反应的有效催化表面积。ECSA 的增大通常伴随着活性位点数量的增加，从而显著提升催化剂的电化学性能。然而，由于催化剂表面形貌的复杂性，直接测定 ECSA 存在较大困难。因此，研究者普遍采用双电层电容（ C_{dl} ）作为间接评估 ECSA 的定量指标，两者之间存在正相关关系。在实验测定过程中，首先需要在非法拉第电位区间（即不发生电化学氧化还原反应的电位范围）进行多扫速循环伏安测试。通过分析不同扫描速率下测得的电容数据，可以绘制特征曲线。具体而言，需计算中心电位处的电流密度差值（ Δj ），并将其与相应的扫描速率（ V ）进行线性拟合。所得拟合直线的斜率即为 C_{dl} 值。基于这一原理， C_{dl} 值越大，表明催化剂的 ECSA 越大，其在电解水反应中的催化活性也相应增强。这种表征方法为评估电催化剂性能提供了可靠的实验依据。

2.4.5 稳定性

电催化剂的耐久性评估其工业化应用潜力的关键指标之一。在实验室研究中，通常采用三种电化学测试方法来评估催化剂的稳定性：循环伏安测试（CV）、

恒电位测试（CP）和恒电流测试（CA）。其中，CV 测试通过在预设电位窗口内进行多次循环扫描（通常达数千次），随后重新记录极化曲线，通过比较循环前后的曲线变化来评估材料稳定性。材料性能衰减越小，表明其循环稳定性越优异。CP 和 CA 测试则分别采用恒定电位或恒定电流的工作模式，通过监测电流或电位随时间的衰减行为来评价稳定性。在这两种测试中，材料能够在保持性能基本不变的情况下持续工作的时间越长，说明其长期稳定性越突出。这些测试方法为电催化剂的稳定性评估提供了可靠的技术手段，对指导催化剂的设计与优化具有重要意义。

第三章 钙钛矿型氧化物 LaCuO_3 的电子结构调控及 OER 电催化性能研究

3.1 引言

随着全球经济的快速发展,能源短缺和环境污染问题日益严重,新型能源的需求日益紧迫。由于氢能具有很高能量密度和零碳排放,而成为最理想的清洁能源之一^[4, 47, 48]。在其它可再生能源中,水电解制氢也是极为有效的一种途径^[49, 50]。

在电解水制氢的两个半反应中,使用高效的电催化剂可以更好的促进水的分解,其中 $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ 和 Pt/C 一直被认为是最先进的 OER 和 HER 电催化剂^[51],然而,天然的稀缺性和高昂的价格极大地阻碍了这些贵金属催化剂发展^[52, 53]。因此,在进行大量研究的基础上,过渡金属 (Co , Ni , Fe , Mn) 氧化物^[54, 55], 硫化物^[56-58]、磷化物^[59]、硒化物^[60]和钙钛矿^[61]等已被用作电解水催化剂,并取得了一定的成效。其中,钙钛矿型氧化物因其具有与贵金属 (IrO_2 、 RuO_2 等) 催化剂相媲美的内在催化活性,同时还具有成本低廉,资源丰富,环境友好的优势,有望成为新型实用的 OER 催化剂^[62-64]。

在钙钛矿型金属氧化物 (ABO_3) 中, A 位原子为半径较大的稀土金属、碱土金属或碱金属,此离子本身不具有活性,只起着稳定钙钛矿的结构和调节 B 位离子的作用,而具有催化活性的是 B 位离子,一般为 3d、4d、5d 电子构型的金属离子^[48, 65]。目前,对于钙钛矿型氧化物用于电解水 OER 催化剂的研究中, Sun 等^[66]人课题组利用溶剂热法研究了 $\text{LaMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0, 0.25, 0.3, 0.35, 0.5, 1$) 的催化性能。通过 B 位取代,当 $x = 0.3$, 电流密度为 10 mA/cm^2 时,过电位最低可达到 416 mV 。Choi^[67]等人通过对 LaNiO_3 进行 A 位缺乏的实验,得到 A 位缺乏的协同作用和压缩应变,使得 $\text{La}_{0.95}\text{NiO}_3$ 薄膜在 OER 中过电势降低,当电流密度位 30 uA/cm^2 时,具有 130 mV 的超低过电位。Shen^[50]等人用阳离子氧化法,将 LaCoO_3 通过 Cl 掺杂降低原位 Co 氧化,形成无定型的 (氧) 氢氧相 Cl-LaCoO_3 , 得到 Cl-LaCoO_3 在 10 mA/cm^2 时,过电位仅有 342 mV ,并具有较好的稳定性。Shui^[68]等人研究了 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{X}_{0.5}\text{O}_3$ (LSFMO), LSFMO 在 ORR 和 OER 方面都表现出良好的催化性能,其在 OER 中电流密度为 10 mA/cm^2 时,过电势数值为 428 mV 。Song 等人^[69]研究了 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF28),在

OER 反应中, LSCF28 在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 过电势仅为 0.35 V , 因为在表面形成的非晶层, 由于 Sr 元素的掺杂, 对其催化活性的提高有着至关重要的作用。然而, 迄今为止, 在钙钛矿型氧化物用于电催化的相关研究中, 对于 LaCuO_3 在电解水 OER 催化剂方面的应用还没有出现。

$\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 钙钛矿在结构上与超导铜酸盐相关, 该结构在较宽的氧化学计量范围 ($0.5 \geq \delta \geq 0.0$) 内稳定^[70]。自 1986 年在铜酸盐中发现 40 K 下超导性以来, 钙钛矿的电化学性质就引起了研究人员的特别关注, 而这些铜式空穴超导体, 表现出 CuII—CuIII 的混合价^[71]。Liu 等人^[72]构建了纳米尺寸的 LaCuO_3 负载在非活性介孔硅质泡沫 (MCF) 上, 研究 $\text{LaCuO}_3/\text{MCF}$ 和 $\text{LaCuO}_{3-y}/\text{MCF}$ 对 CO 氧化的催化活性, 证实了 Cu^+ 是 CO 氧化的活性位点。Niemczyk 等人^[73]研究了钙钛矿型 Cu 基氧化物 $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ 在 A 位 (Ba/Sr) 的取代下对阴极极化电阻的影响, 结果表明, 由于 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 混合状态的存在, 使材料表现出非常高的导电性, 以及适当掺杂的 Cu 基钙钛矿型氧化物在高温下对氧还原反应表现出较高的催化活性。本文采用 La 元素为 A 位离子, Cu 为 B 位离子, 柠檬酸为络合剂, 通过溶胶—凝胶法合成 LaCuO_3 , 以及掺杂微量 Ni 和 Co 元素的 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, 研究了在相同的制备条件下, 掺杂不同的元素对样品的结构、形貌以及 OER 催化性能的影响。

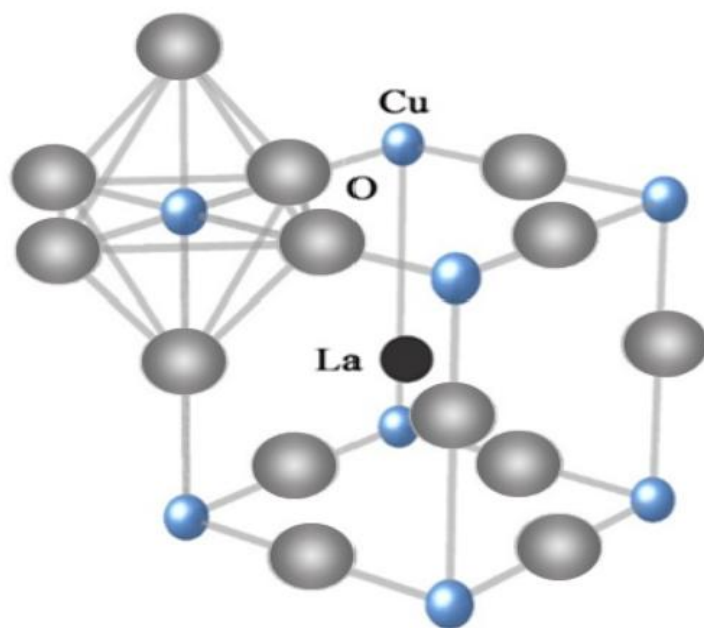


图 3-1 LaCuO_3 结构示意图

3.2 实验部分

3.2.1 泡沫镍的前处理

首先将泡沫镍裁成实验所需的大小（1 cm • 1 cm）后，放入 3 M HCl 中浸泡 20 min，取出，超纯水洗至溶液呈中性，再用丙酮、超纯水、乙醇依次进行超声清洗 20 min，取出，将洗好的泡沫镍放入烘箱 60 °C，烘 12 h 后密封保存，备用。

3.2.2 LaCuO₃、LaCu_{0.8}Co_{0.2}O₃ 和 LaCu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ 的合成

（1）LaCuO₃ 的合成

首先制备金属离子前驱体溶液，称 1.0825 g LaN₃O₉•6H₂O 和 0.7650 g Cu(NO₃)₂•3H₂O 溶于 25 mL 的超纯水中，充分溶解后备用；再称取 0.7205 g CA、2 mL C₂H₆O₂ 加入 25 mL 的超纯水中，充分溶解；最后将柠檬酸和乙二醇的混合溶液倒入制备好的金属离子前驱体溶液中，放入磁力搅拌子，80 °C 搅拌至溶液呈凝胶状，停止搅拌；放入烘箱 150 °C，烘 10 h；将得到的蓬松的样品，将其充分研磨后，放入马弗炉中，600 °C 煅烧 3 h，升温速率为 5 °C/min，降至室温后取出样品，即得到 LaCuO₃ 的黑色粉末。记为 LCO。

（2）LaCu_{0.8}Co_{0.2}O₃ 的合成

首先制备金属离子前驱体溶液，称 1.0825 g LaN₃O₉•6H₂O、0.4831 g Cu(NO₃)₂•3H₂O 和 0.1455 g Co(NO₃)₂•6H₂O 溶于 25 mL 的超纯水中，充分溶解后备用；再称取 0.7205 g CA 和 2 mL C₂H₆O₂ 加入 25 mL 的超纯水中，充分溶解；最后将柠檬酸和乙二醇的混合溶液倒入制备好的金属离子前驱体溶液中，放入磁力搅拌子，80 °C 搅拌至溶液呈凝胶状，停止搅拌；放入烘箱 150 °C，烘 10 h；将得到的样品充分研磨后，放入马弗炉中，600 °C 煅烧 3 h，升温速率为 5 °C/min，降至室温后取出样品，即得到 LaCu_{0.8}Co_{0.2}O₃ 的黑色粉末，记为 LCCO。

（3）LaCu_{0.8}Ni_{0.2}O₃ 的合成

首先制备金属离子前驱体溶液，称 1.0825 g LaN₃O₉•6H₂O、0.4831 g Cu(NO₃)₂•3H₂O 和 0.1454 g NiN₂O₆•6H₂O 溶于 25 mL 的超纯水中，充分溶解后备用；然后称取 0.7205 g CA 和 2 mL C₂H₆O₂ 加入 25 mL 的超纯水中，充分溶解；最后将柠檬酸和乙二醇的混合溶液倒入制备好的金属离子前驱体溶液中，放入磁力搅拌子，80 °C 搅拌至溶液呈凝胶状，停止搅拌；放入烘箱 150 °C，烘 10 h；

将得到的样品充分研磨后，放入马弗炉中，600 °C煅烧 3 h，升温速率为 5 °C/min，降至室温后取出样品，即得到 $\text{LaCu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 的黑色粉末，记为 LCNO。

3.2.3 电极的制备

分别称取 6 mg 的 LCO、LCCO、LCNO 于 5 mL 的离心管中，用移液枪量取 20 μL 的 Nafion、1 mL 异丙醇和 1 mL 超纯水，依次加入，超声 30 min，得到分散均匀的溶液，将溶液滴涂到事先准备好的泡沫镍上，室温下自然晾干，得到 LCO-NF、LCCO-NF、LCNO-NF 电极。

3.2.4 电化学性能测试

电化学测试其产氧性能均在 CHI760E 型电化学工作站（上海辰华仪器有限公司）上完成。所用的为三电极体系，以铂片为对电极， Hg/HgO 为参比电极，LCO-NF、LCCO-NF、LCNO-NF 为工作电极，1 M KOH 为电解液。将其转化为可逆氢电极，

根据公式： $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}} + 0.059 \text{ pH} + 0.098$

其中， E_{RHE} 为工作电极相对于可逆氢电极（RHE）的点位； $E_{\text{Hg}/\text{HgO}}$ 为 Hg/HgO 电极的标准电极电势；

相应的过电势（ η ）： $\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V}$

Tafel 斜率 b 由方程： $\eta = b \log j + a$

其中 η 为过电位， j 为电流密度。

对工作电极进行了循环伏安（CV）、线性扫描伏安（LSV）、电化学阻抗谱（EIS）、Tafel 斜率以及稳定性测试（I-T）。CV 的测试范围为 0.3-0.5 V，扫描速率为 10 mV/s，LSV 的测试范围为 0.2-0.8 V，扫描速率为 5 mV/s，I-T 测试的固定电压为 5 V，扫描时间为 14000 s。EIS 的扫描频率为 10^{-2} - 10^5 Hz。电化学双层电容（ Cdl ）由在非法拉第范围内测试的 CV 曲线计算得到。

3.3 结果与讨论

3.3.1 材料表征

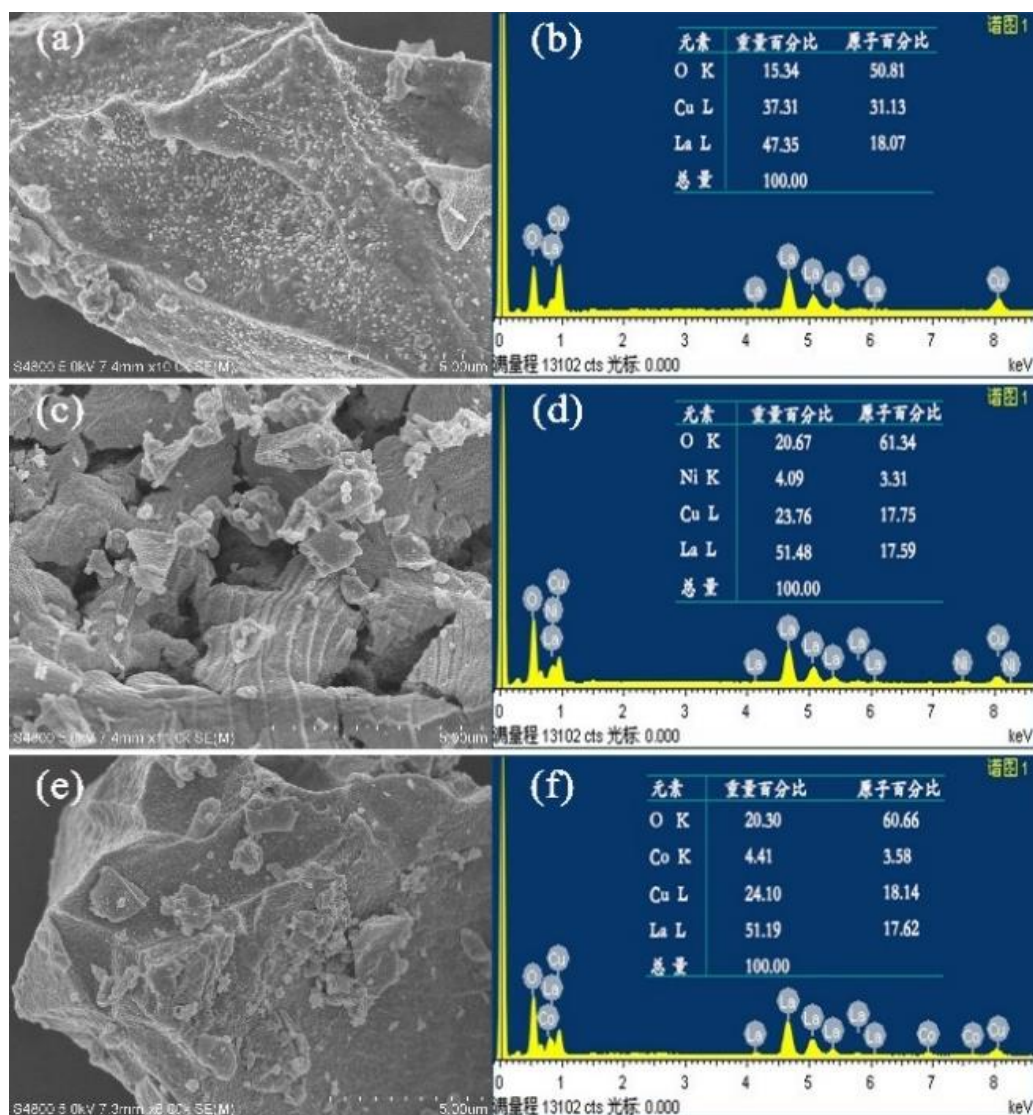


图 3-2 SEM 图：(a) LCO，(c) LCNO，(e) LCCO；EDS 图：(b) LCO，(d) LCNO，(f)

LCCO

为研究钙钛矿型氧化物 LCO、LCNO 和 LCCO 的形貌和元素成分，对样品进行了 SEM 和 EDS 测试，如图 3-2 (a) - (f) 所示，从图 3-2 (a)、(c)、(e) 的 SEM 中可以看出，所合成的样品为微米级别，掺杂前后样品形貌均为不规则的块状，且均有团聚的现象存在。而样品表面的颗粒与所选用的实验方法有关，本文采用的是柠檬酸溶胶—凝胶法合成的样品，制备过程中有机物在快速分解释放出大量的气体和溶胶—凝胶自燃烧过程中的强氧化还原反应，使得表面存留许多颗粒^[74-77]。从样品形貌的表面可以看出，随着 Co、Ni 元素的掺杂，样品表面

的孔洞变多，这是由于反应过程中 Ni、Co 元素的掺杂，部分取代了 Cu 元素的位点，而 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 离子半径大于 Cu^{2+} 离子半径，所以出现了样品表面孔洞变多的现象。图 3-2 (b)、(d)、(f) 为 EDS 的测试图，从图中可以看到各元素的重量和原子百分比，其中图 3-2(b) 中 Cu 的重量和原子百分比分别为 37.31 和 31.13；在图 3-2 (d) 中 Cu、Ni 的重量和原子百分比分别为 23.76, 17.75 和 4.09, 3.31；图 3-2 (f) 中 Cu、Co 的重量和原子百分比分别为 24.10, 18.14 和 4.41, 3.58。这表明在样品制备过程中，进行掺杂微量的 Ni 元素和 Co 元素很好的进入了 LaCuO_3 的晶体结构中。

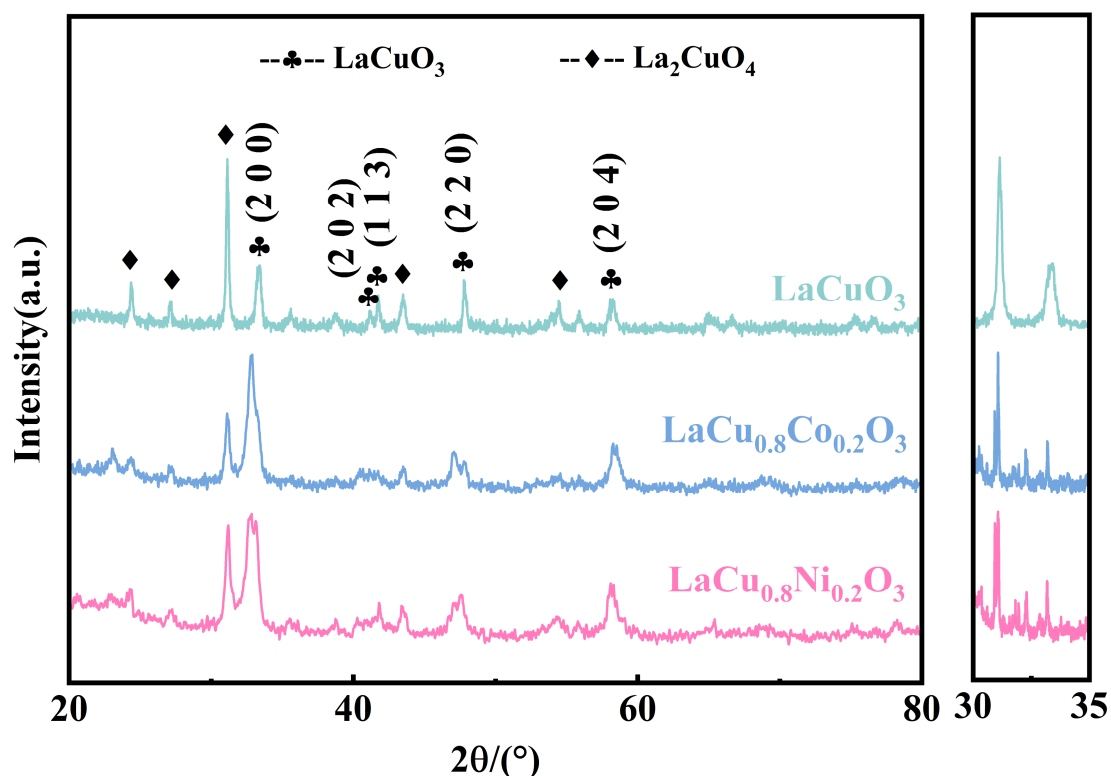


图 3-3 LCO、LCNO、LCCO 和局部放大的 XRD 图

为了进一步确定 LCO、LCNO、LCCO 的相结构组成，对其进行了 XRD 测试，如图 3-3 为样品的 XRD 图，在图上可以看到一些明显的特征峰，这些衍射峰表明了 600 °C 的煅烧温度下合成了结晶良好的钙钛矿型氧化物。图 3-3 中可以看出，(200)，(202)，(113)，(220)，(204) 的特征峰分别出现在 $2\theta = 33.1^\circ, 40.6^\circ, 41.5^\circ, 47.1^\circ, 58.1^\circ$ ，与 LCO (PDF#46-0059) 的标准峰一致，随着 Ni、Co 的掺杂，衍射峰向左偏移， 2θ 角度变小，根据布拉格定律 $\lambda = 2d \sin\theta$ ， λ 固定不变， θ 变小，则 d 增大，说明样品晶格参数变大，这是由于 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 半径大于 Cu^{2+} 半径，当部分取代时，B 位离子半径随之增加，表明掺杂的元素进入

了晶格内，与前文中的 EDS 的测试结果相呼应，即得到了掺杂的钙钛矿氧化物 LCNO 和 LCCO。

3.3.2 电化学 OER 性能

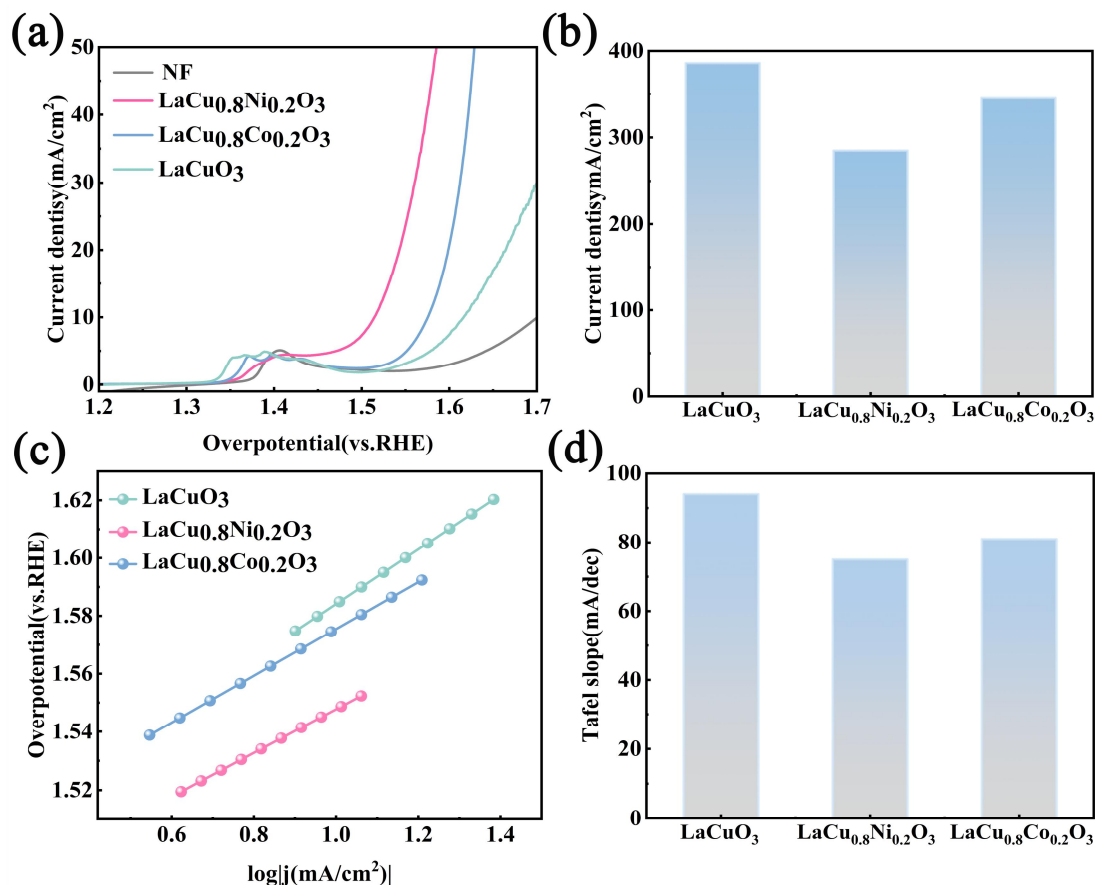


图 3-4 (a) lsv 曲线图 (b) LCO、LCNO、LCCO, 10 mA/cm²时对应的过电势 (c) 塔菲尔曲线图 (d) LCO、LCNO、LCCO 对应的塔菲尔斜率

使用三电极体系在 1.0 M KOH 的碱性电解液中进行 OER 催化测试。所有样品都是经过 CV 循环活化，并对其进行了 90%的 iR 补偿后，才进行 LSV 测试。过电势是评估电催化性能的基本参数，如上图 3-4 (a) 所示，当电流密度达到 10 mA/cm²时，LCO、LCNO、LCCO 的过电势分别为 386 mV、285 mV、345 mV，Co 元素掺杂时，其性能降低了 41 mV，但当同等量的 Ni 元素掺杂时，性能则降低了 101 mV。过电势越小，能源转换效率越高，催化剂对该反应的催化性能越好。说明在相同情况下，LCNO 的催化性能最好。在电化学评估中，塔菲尔斜率是判定催化剂反应动力学的指标之一，同样有着重要的作用，通过 LSV 曲线对其进行相应的计算，得到样品的塔菲尔斜率，如图 3-4 (c) 所示，LCO 的塔菲尔斜率为 94 mV/dec，LCCO 的塔菲尔斜率为 81 mV/dec，而 LCNO 塔菲尔斜率

为 75 mV/dec，而相应的塔菲尔斜率越小，电荷增大效率越大，催化剂的应用前景就越好；根据 Krasil'shcikov 路径^[78]



其中*代表活性位点。

在碱性环境下 OER 机理包括：OH⁻的电吸附过程、*⁻O 的形成和 O₂ 分子的形成，从上述式中可以得出整个 OER 过程的速控步骤是 OH⁻的电吸附过程。而 LCNO 塔菲尔斜率最低（75 mV/dec）的原因可能是由于 Ni 元素的掺杂加速了 OH⁻的吸附并转化为 O 中间体，从而降低了 O 中间体的吸附能^[79, 80]，LCNO 拥有较高的反应动力。EIS 也是测量 OER 活性的重要指标，可以通过比较 EIS 曲线中半圆的半径来进行解释，图 3-5 中，LCNO 的半圆半径最小，说明 LCNO 的电子转移速率更快，具有更好的 OER 催化活性。

图 3-5 EIS 图，插图 EIS 局部放大图

为了进一步研究样品的 OER 内在活性, 通过不同的扫描速率测定循环伏安曲线来估算催化剂的 C_{dl} 从而得到 ECSA^[81], 图 3-6 是样品在非法拉第区域通过 CV 法在 10、20、40、60、80、100 mV/s 的扫描速率下得到的曲线图, 由图 3-6 的 CV 曲线图计算出 LCO、LCNO、LCCO 的 C_{dl} 分别为 4.77 mF/cm²、19.69 mF/cm²、10.37 mF/cm², 可以看出 Ni 掺杂后的 LCNO 的 C_{dl} 是未掺杂的 LCO 的 C_{dl} 4 倍。

ECSA 通过相应的计算公式^[82]:

$$ECSA = C_{dl} / C_s$$

其中 C_{dl} 为催化剂的双电层电容, 其数值可根据图 3-6 计算得到, C_s 为比电容,

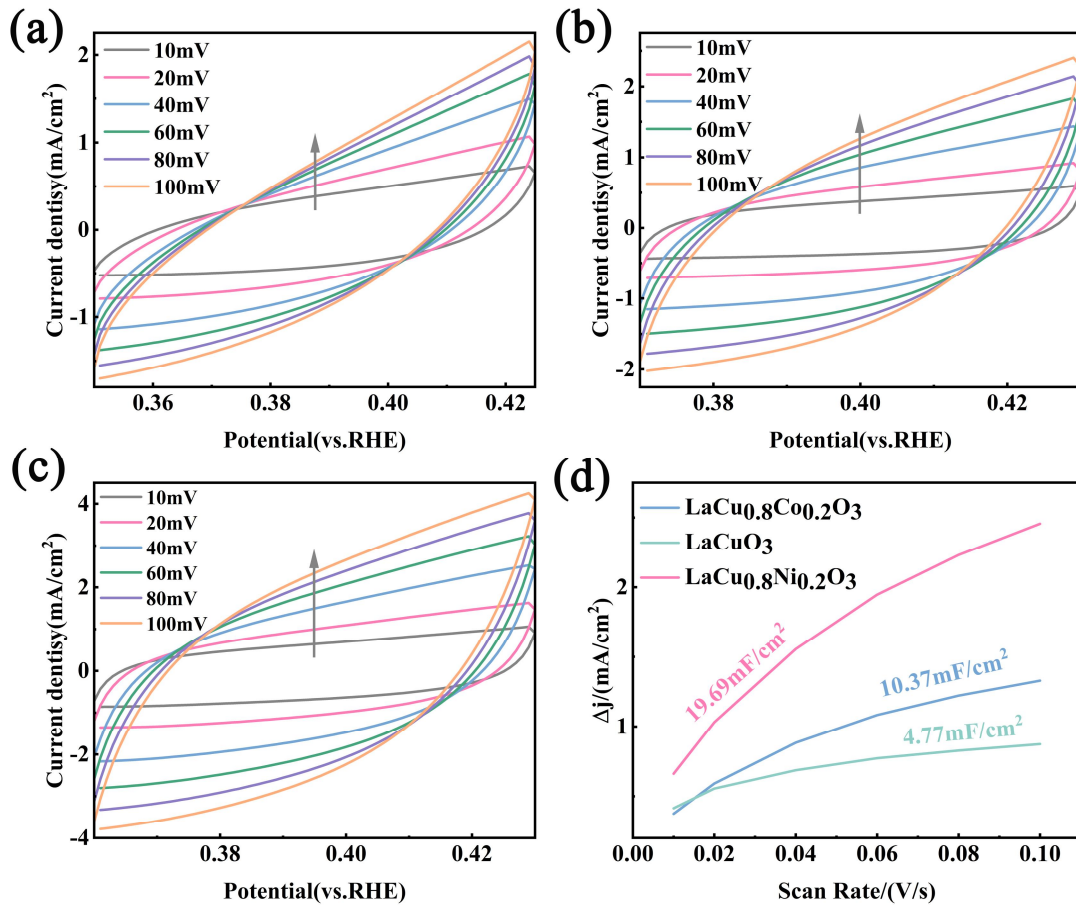


图 3-6 不同扫描速率下 (a) LCO 的 CV 曲线, (b) LCCO 的 CV 曲线, (c) LCNO 的 CV 曲线 (d) Δj 与扫描速率的关系

从方程式中得到双电层电容与电化学活性面积呈线性正比关系, LCNO 的 C_{dl} 值最大, 为 19.69 mF/cm², 说明 LCNO 暴露的活性位点较多, 具有较高的催化活性。采用计时电流法和 CV 循环法来考察样品的 OER 稳定性, 对 LCNO 样品进行了稳定性测试, 图 3-7 (b) 是 LCNO 样品在第一次和第 500 次 CV 扫描之后的 LSV 曲线图, 可以看到 LCNO 经 500 次 CV 循环后 LSV 的数值比循环前

提高了 30 mV，表明样品的稳定性有一定趋势的下降；其中 (a) 为 i-T 曲线图，可以看到在施加 5 V 的电压下，开始时曲线由明显下降后才趋于平稳，主要原因可能是催化剂刚与电解液接触时，生成的 O_2 增加了电解液与电极上活性物质的接触电阻，随着时间的增加，电流逐渐降低直至趋于平衡，说明电极还是具有一定的稳定性^[83-85]。综上所述，元素的掺杂既可以降低过电势，又能很好的提高其有效的活性面积，增加活性位点，以提高催化活性。

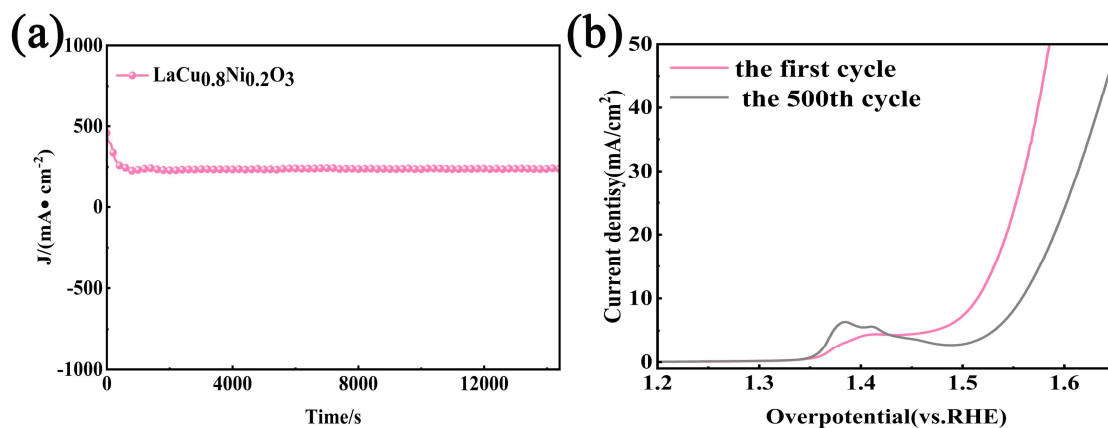


图 3-7 (a) I-T 曲线 (b) $LaCu_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ 第一次循环和循环 500 次后的 lsv 曲线图

3.4 结 论

凭借制备简单，对环境无污染的优势，也使其在催化方面体现出很好的应用前景，钙钛矿型氧化物由于其比表面积较小，限制了在 OER 方面的应用。采用了柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 Cu 基钙钛矿型氧化物，以 $LaCuO_3$ 为母体，进行了 Cu 位 Co、Ni 元素掺杂。研究发现， $LaCu_{0.8}Ni_{0.2}O_3$ 样品，具有相对较低的过电势 (285 mV)，塔菲尔斜率为 75 mV/dec，以及相对较多的活性位点，提高了 $LaCuO_3$ 的 OER 催化性能，但掺杂样品的电催化稳定性方面还有很大的提升空间。

第四章 磷掺杂 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO} @ \text{NF}$ 异质结的 OER 电催化性能研究

4.1 引言

人们普遍认识到,对化石燃料的日益依赖导致了环境污染和能源短缺。目前,开发可持续的能源转换和绿色储存技术已被视为一个至关重要的问题^[86-89]。氢能因其环保特性和高能量密度而逐渐受到关注。在生产高纯度氢气的各种方法中,水电解法目前被认为是最高效、无污染的方法之一^[50, 90-93]。一般来说,水裂解包括两个半反应:析氢反应(HER)和析氧反应(OER),其中氧进化反应对实现可再生能源循环至关重要。由于其复杂的四电子过程,OER 通常需要超过 1.23 V (标准平衡电位)的显著过电位才能驱动有效的水电解($2 \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$)^[54, 94, 95]。通过使用适当的催化剂,可以降低该反应的势垒,从而促进 OER 过程。

目前,基于贵金属的催化剂(如 IrO_2 和 RuO_2)在 OER 方面的卓越催化性能而得到广泛认可,但昂贵的成本极大地限制了其广泛应用。因此,迫切需要发现成本低、效率高的 OER 电催化剂^[5, 8, 96, 97]。由于过渡金属具有独特的 3d 轨道电子结构,包括过渡金属氧化物在内的大量研究致力于开发经济实惠、资源丰富的过渡金属材料作为替代品^[98, 99],氢氧化物^[100],硫化物^[101],碳化物^[102],氮化物^[103]和磷化物^[104, 105]。在这些材料中,异质结催化剂在新兴催化领域发挥着举足轻重的作用。在异质结催化剂中,不同结构之间界面上电子的重新排列可改变活性位点的特性,并通过协同效应促进反应动力学的发展^[106-108],从而提高水的电解活性。

由于具有独特的电学、光学和磁学特性, $\text{La}(\text{OH})_3$ 被广泛应用于催化剂、陶瓷元件、吸附剂和其他各种用途中^[109, 110]。微米棒状 $\text{La}(\text{OH})_3$ 具有相对较大的比表面积和丰富的-OH 基团,可提高催化剂的选择性、活性位点和催化性能^[111]。例如, Kai's 课题组^[112]成功合成了一种前所未有的硫化镧镍异质结 $\text{SO}_4^{2-}\text{-NiOOH}/\text{La}(\text{OH})_3$,该异质结在 1 M KOH 电解液中 50 mA/cm^2 的过电位仅为 260 mV,优于大多数已报道的镍基碱性 OER 催化剂。Zhen's 课题组^[113]研究了作为双功能催化剂的 $\text{Co}(\text{OH})_3/\text{La}(\text{OH})_3@ \text{Cu}$ 异质结构。电流密度为 10 mA/cm^2 时,析氢反应的过电位仅为 36 mV,而在电流密度为 100 mA/cm^2 时,析氧反应的过

电位低至 273 mV。这些结果证明了它们作为双功能催化剂的优异性能。过渡金属氧化物 CuO 具有高导电性和丰富的生产量^[114]。有关利用 La(OH)₃ 和 CuO 作为电催化材料的报道十分有限；因此，合理设计高性能的 OER 催化剂既有趣又有意义。

在本研究中，通过空位整合和异质工程，开发出了高性能异质结构电催化剂 La(OH)₃@CuO-P。实验结果表明，电流密度为 10 mA/cm² 时，La(OH)₃@CuO 异质结构的过电位为 365 mV。经过磷化处理后，La(OH)₃@CuO-P 异质结构在碱性溶液中的 OER 催化性能比未经磷化处理的样品有所提高，在 10 mA/cm² 的电流密度下，过电位降低（215 mV），塔菲尔斜率降低（79.36 mF/dec），双电层电容提高（39.02 mF/cm²）。通过 XRD、XPS、SEM、TEM 表征技术以及元素图谱分析，可以清楚地观察到由 La(OH)₃ 和 CuO 组成的异质结构的形成。由于 La、Cu 和 P 元素之间的协同效应，La(OH)₃@CuO-P 在碱性溶液中表现出卓越的 OER 催化性能。

4.2 实验部分

4.2.1 泡沫镍（NF）前处理

首先，将 NF（1 cm·1 cm）在 3 M 盐酸中浸泡 20 min，以去除表面的氧化层。然后用纯净水冲洗至中性。接着，将 NF 分别在丙酮、超纯水和乙醇中分别超声处理 20 min。最后，将洗净的 NF 放入 60 °C 的烘箱中烘 12 h，并储存起来备用。

4.2.2 CuO、CuO-P、La(OH)₃、La(OH)₃-P、La(OH)₃@CuO 和 La(OH)₃@CuO-P 的合成

（1）合成 CuO

将 5 mmol Cu(NO₃)₂·3H₂O 溶解在 50 ml 去离子水中，然后在室温下将混合物剧烈搅拌 30 min。同时，用 NaOH 溶液将 pH 值调至 13-14，形成蓝色絮状沉淀。然后，在加入 NF 进行预处理后，将溶液转移到 80 mL 聚四氟乙烯内衬中。将聚四氟乙烯内衬放入水热反应器中，在 220 °C 下加热 48 h。冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后 60 °C 下干燥 10 h。

（2）合成 CuO-P

将 5 mmol Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 0.6 mmol H₂NaO₂P 溶于 50 ml 去离子水中，在室温下剧烈搅拌 30 min。同时，用 NaOH 溶液将 pH 值调至 13-14，形成蓝色絮

状沉淀。然后，在加入 NF 预处理后，将溶液转移到 80 mL 聚四氟乙烯内衬中。将聚四氟乙烯内衬放入水热反应器中，在 220 °C 下加热 48 h。冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后在 60 °C 下干燥 10 h。

(3) 合成 $\text{La}(\text{OH})_3$

将 5 mmol $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 50 mL 去离子水中，然后在室温下将混合物剧烈搅拌 30 min。同时，用 NaOH 溶液将 pH 值调至 13-14，形成白色絮状沉淀。然后，在加入 NF 进行预处理后，将溶液转移到 80 mL 聚四氟乙烯衬垫中。将聚四氟乙烯衬垫放入水热反应器中，在 220 °C 下加热 48 h。冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后在 60 °C 下干燥 10 h。

(4) 合成 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$

将 5 mmol $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6 mmol $\text{H}_2\text{NaO}_2\text{P}$ 溶于 50 ml 去离子水中，在室温下剧烈搅拌 30 min。同时，用 NaOH 溶液将 pH 值调至 13-14，形成白色絮状沉淀。然后，在加入 NF 进行预处理后，将溶液转移到 80 mL 聚四氟乙烯衬垫中。将聚四氟乙烯衬垫放入水热反应器中，在 220 °C 下加热 48 h。冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后在 60 °C 下干燥 10 h。

(5) 合成 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}$

将 5 mmol $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 5 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 50 ml 去离子水中，在室温下剧烈搅 30 min。同时，用 NaOH 溶液将 pH 值调至 13-14，形成深蓝色的絮状沉淀。然后，在加入 NF 进行预处理后，将溶液转移到 80 mL 聚四氟乙烯衬垫中。将聚四氟乙烯衬垫放入水热反应器中，在 220 °C 下加热 48 h。冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后在 60 °C 下干燥 10 h。

(6) 合成 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$

将 5 mmol $\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 0.6 mmol $\text{H}_2\text{NaO}_2\text{P}$ 溶解在 50 ml 去离子水中，在室温下剧烈搅拌 30 min。同时，用 NaOH 溶液将 pH 值调至 13-14，形成深蓝色的絮状沉淀。然后，在加入 NF 进行预处理后，将溶液转移到 80 mL 聚四氟乙烯衬垫中。将聚四氟乙烯衬垫放入水热反应器中，220 °C 下加热 48 h。冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后在 60 °C 下干燥 10 h。

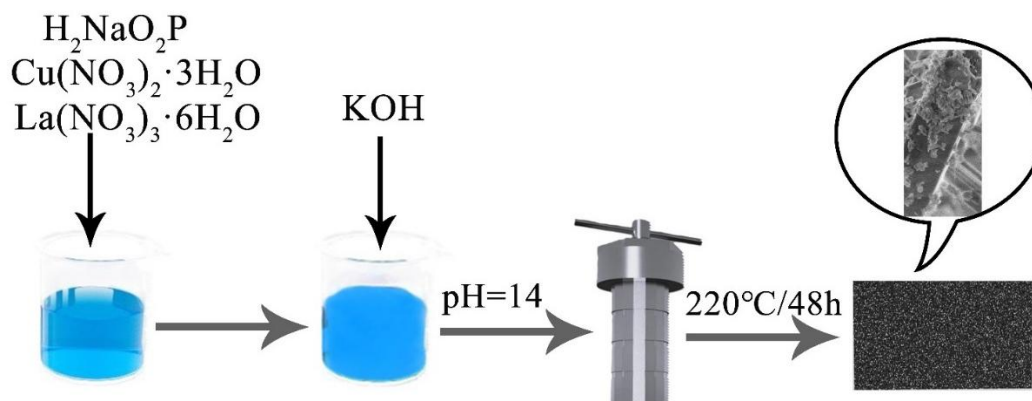


图 4-1 实验流程图

4.2.3 电化学性能测试

电化学制氧性能测量是在室温下进行的，使用的是直接连接到 CHI760E 电化学工作站（上海辰华仪器有限公司）的三电极系统。系统采用饱和 Hg/HgO 参比电极和铂片作为辅助电极。本研究使用的工作电极包括 CuO、CuO-P、La(OH)₃、La(OH)₃-P、La(OH)₃@CuO 和 La(OH)₃@CuO-P。所用电解质为 1 M KOH，电位显示为相对于可逆氢电极（RHE）的电位，计算公式为 $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.059 \text{ pH} + 0.098$ 。此外，过电位 η 的计算公式为 $\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V}$ 。

所有测量均使用 iR 补偿进行校正。线性扫描伏安法（LSV）的电位范围为 0.2 至 0.9 V，扫描速率为 5 mV/s。通过绘制 LSV 曲线上的过电位 η 对 $\log(j)$ 来确定塔菲尔斜率。电化学阻抗谱（EIS）测量在 $10^5 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 频率范围内进行。双层电容（Cdl）是通过测量与双层电容相关的电容电流来评估的，其依据是开路电压周围循环伏的扫描速率，其中为表征目的采用了 10 至 100 mV/s 的各种扫描速率。进行长期稳定性测试时，通过以 10 mV/s 的扫描速率进行 500 次循环的连续循环伏安法和固定电流密度为 10 mA/cm² 进行长达 26 h 的计时电位（CP）测试。

4.2.4 能量色散光谱仪（EDS）测量

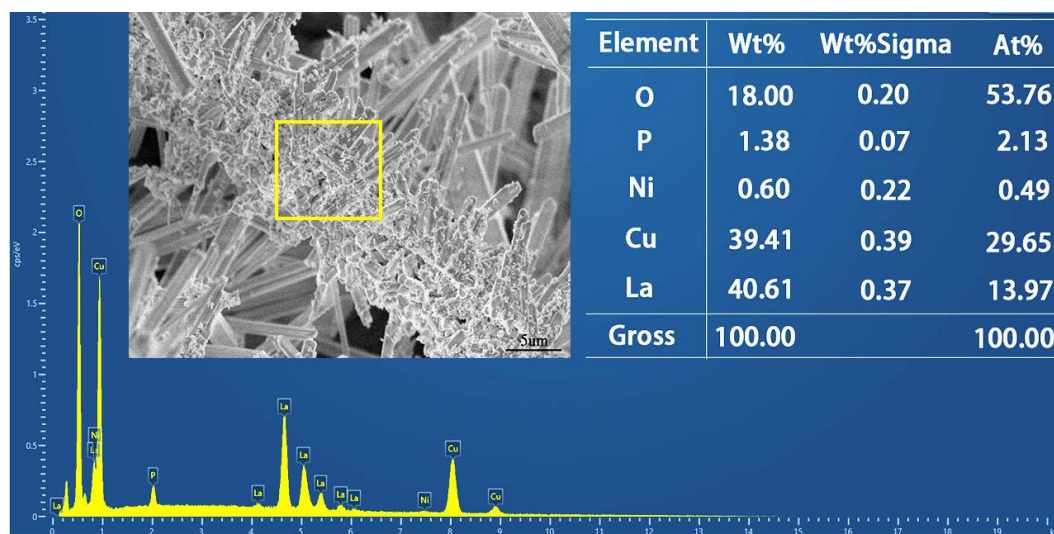


图 4-2 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 的 EDS 图像

对所有样品都进行了 EDS 测试。其中，图 4-2 是 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 的相应 EDS 图。图 4-2 中的 EDS 数据表显示，La、Cu 和 P 的元素组成分别为 13.97%、29.65%和 2.13%。由于 NF 是基体材料，因此测试中含有镍元素。这一结果证明，制备的样品中含有所有必需的元素。

4.3 结果与讨论

3.1 材料表征

本研究中的样品均通过水热反应法获得。采用 SEM 和 TEM 技术分别对合成产物的形貌和成分进行了表征，如图 4-3 和图 4-4 所示，旨在确定其结构特征和元素组成。扫描电镜图像清晰地显示了所研究材料的形态。如图 4-3（a）所示，制备的氧化铜呈现出由薄片组成的层状结构，这与之前的报道一致^[115, 116]。如图 4-3（d）所示，通过对 CuO 进行磷化处理，同时保留其原始形态，我们成功地获得了 CuO-P 材料。

如图 4-3（b）所示，合成的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 呈圆滑的棒状结构，直径在 100-500 nm 之间。 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的各向异性促使其沿 c 轴生长，从而在碱性溶液中形成棒状晶体^[117]。 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ （图 4-3（e））保留了棒状结构，但在经历磷化后，其尺寸显著缩小了几倍，磷化是由含有较高浓度 OH^- 的磷原溶液引起的。片状结构和棒状结构使活性位点完全暴露，有利于催化剂与底物直接亲密接触，从而提高了催化活性^[90]。

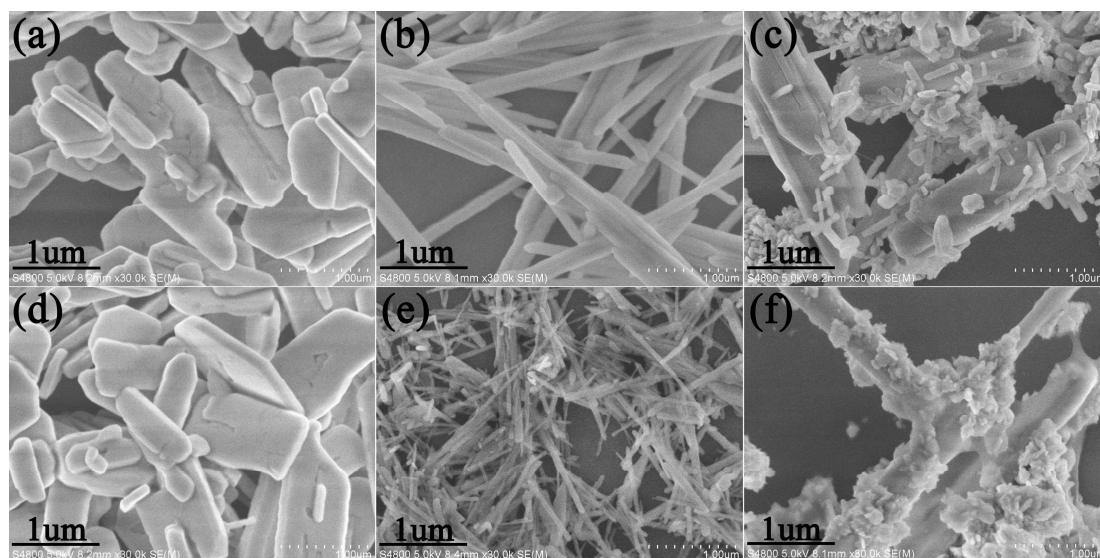


图 4-3 (a) CuO, (b) La(OH)₃, (c) La(OH)₃@CuO, (d) CuO-P, (e) La(OH)₃-P, (f) La(OH)₃@CuO-P 的 SEM 图像

采用水热法成功合成了 La(OH)₃@CuO 复合材料。图 4-3 (c) 所示的扫描电镜图像显示, 在圆滑的棒状结构表面均匀分布着片状团簇。如图 4-3 (f) 所示, 通过磷化改性得到 La(OH)₃@CuO-P 复合材料的形态与 La(OH)₃@CuO 的形态相比没有变化, 表明两者实现了无缝结合, 各自的形态都没有发生显著变化, 只是表面的片状团簇略有破坏, 这与 CuO-P 颗粒尺寸的减小是一致的。因此, 磷化涉及 CuO 中局部氧原子的置换, 而不是将其并入 La(OH)₃ 中。

通过 TEM 进一步研究了 La(OH)₃@CuO-P 的纳米结构和成分, 结果如图 4-4 所示。根据 TEM 局部放大图像 (图 4-4 (b)), 可以观察到这些片状团簇由大小约为 100 nm 的小切片组成。考虑到之前对扫描电镜形态的分析, 由于这些小切片与之前观察到的扫描电镜形态相似, 因此可以推测它们是磷化的 CuO 晶体。此外, 如图 4-4 (c) 和 (d) 所示, 相应的元素映射图显示, 复合材料中的 Cu、O 和 P 元素分布均匀, 只有少量 La 元素存在, 原因是在使用反应溶液法制备过程中表面清洁不彻底。

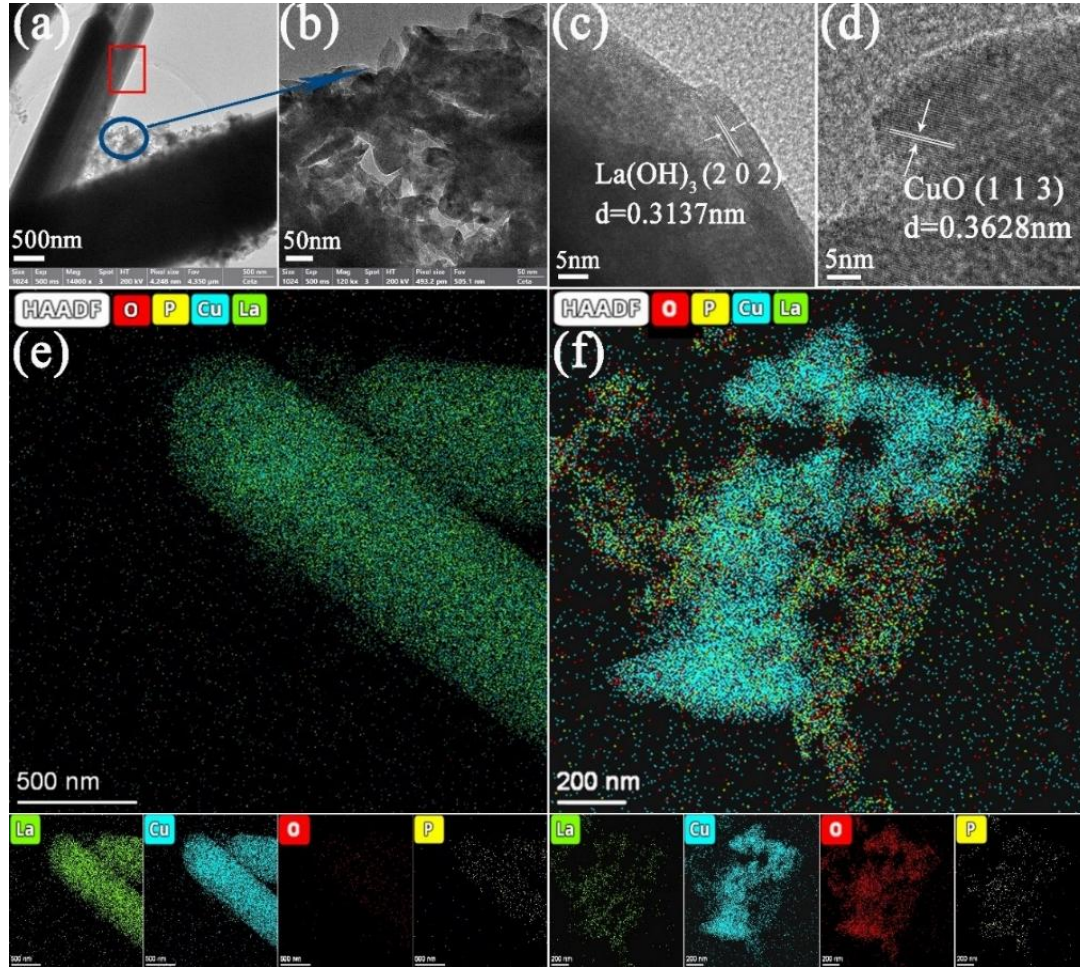


图 4-4 (a、b) $\text{La(OH)}_3\text{@CuO-P}$ 的 TEM 图像, (c、d) $\text{La(OH)}_3\text{@CuO-P}$ 的 HR-TEM 图像和 (e、f) 元素映射图像

为了进一步阐明最终制备的样品 $\text{La(OH)}_3\text{@CuO-P}$ 的晶体结构和元素化学态, 对其进行了 XRD 和 XPS 分析, 结果如图 4-5 所示。如图 4-5 (a) 所示, 典型峰分别位于 32.5° 、 35.5° 、 38.7° 、 38.9° 、 46.2° 、 48.7° 、 51.4° 和 53.5° , 可分别归因于 CuO (PDF#72-0629) 的 (110) 、 (-111) 、 (111) 、 (200) 、 (-112) 、 (-202) 、 (112) 和 (020) 面。位于 15.6° 、 27.2° 、 27.9° 、 31.5° 、 39.4° 、 42.1° 、 48.1° 和 48.5° 的典型峰可分别归因于 La(OH)_3 (PDF#83-2034) 的 (100) 、 (110) 、 (101) 、 (200) 、 (201) 、 (210) 、 (300) 和 (211) 面。由于在实验中使用了 NF 作为基底材料, 因此在 44.5° 和 51.8° 处分别观察到 Ni (PDF#04-0850) 的特征峰, 分别对应于晶面 (111) 和 (200) 。与此同时, $\text{La(OH)}_3\text{@CuO}$ 和 $\text{La(OH)}_3\text{@CuO-P}$ 的晶相主要确定为 La(OH)_3 (PDF#83-2034) 和 CuO (PDF#72-0629), 表明这两种物质之间的络合成功。这一观察结果表明, 在反

应过程中, CuO 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的晶体结构没有发生变化。此外, XRD 结果显示磷化对材料的晶体结构没有任何明显的影响。

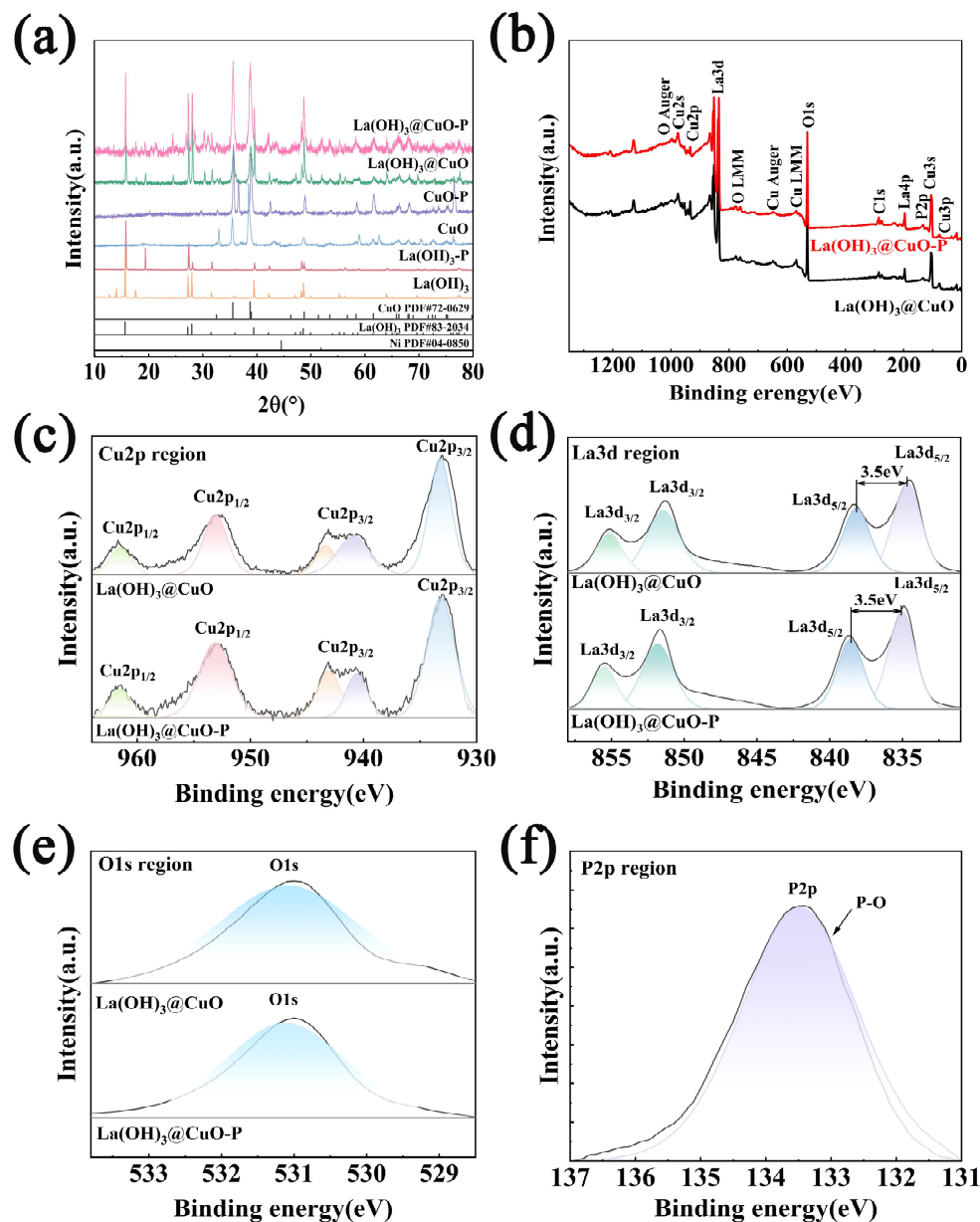


图 4-5 (a) CuO 、 CuO-P 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3-P$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3@CuO$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@CuO-P$ 的 XRD 图, (b) $\text{La}(\text{OH})_3@CuO$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@CuO-P$ 样品扫描的 XPS 图, (c) 未磷化和磷化样品的 $Cu\ 2p$ 区域, (d) 未磷化和磷化样品的 $La\ 3d$ 区域, (e) 未磷化和磷化样品的 $O\ 1s$ 区域, (f) 磷化样品的 $P\ 2p$ 区域

XPS 测试用于评估催化剂中元素的化学状态。 $\text{La}(\text{OH})_3@CuO$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@CuO-P$ 异质复合材料的测试结果如图 4-5 (b) - (f) 所示, 这些复合材料的 XPS 总图 (图 4-5 (b)) 显示了与 La 、 Cu 、 O 和 P 相对应的特征峰, 与

样品的 XRD 测试结果一致。数据分析显示, 在 Cu 2p 的精细光谱中出现了卫星峰 (图 4-5 (c)), 表明存在 Cu^{2+} 。此外, 933.1 eV 和 953.1 eV 处的结合能分别对应于 Cu-O 键的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 电子态, 表明可能存在 CuO。图 4-5 (d) 显示了特征性的 La 3d_{3/2} 和 La 3d_{5/2} XPS 光谱, 揭示了明显的双峰结构。La 3d 的精细图谱 (图 4-5 (d)) 显示了 834.7 eV 和 851.5 eV 处的突出峰值, 分别对应于 $\text{La}(\text{OH})_3$ 中 La^{3+} 的电子态, 特别是 3d_{5/2} 和 3d_{3/2} 态。在 O 1s 的精细图谱 (图 4-5 (e)) 中观察到的特征峰可归类为氧化氧 (O^{2-}) 和羟基氧 (OH^-), 这证实了采用水热法成功制备了由 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO}$ 组成的异质结催化剂。此外, 光谱图 4-5 (f) 中 133.4 eV 处的结合能与 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO}$ 磷化后形成的 P-O 键相对应, 这表明催化剂表面成功掺入了磷, EDS 测试结果和 TEM 元素图谱分析也证明了这一点。这些 XPS 测试结果再次验证了 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO-P}$ 异质结构的形成。

3.2 电化学 OER 性能

为了评估这些材料对 OER 的电催化性能, 采用了三电极配置, 在 1.0 M KOH 中的扫描速率为 5 mV/s。在进行性能测试之前, 所有样品都通过 CV 循环激活, 并进行 95% 的 iR 补偿。图 4 (a) 比较了 CuO、CuO-P、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO}$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO-P}$ 的 OER 性能。如图 4-6 (a) 所示, LSV 曲线表明, 在相同的过电位 (η) 下, $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO-P}$ 的电流密度 (j) 明显高于其他参考样品。在 10 mA/cm² 的电流密度下, 与 CuO (433 mV)、CuO-P (420 mV)、 $\text{La}(\text{OH})_3$ (429 mV)、 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ (332 mV) 和 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO}$ (365 mV) 相比, $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO-P}$ 只需要 215 mV 的较小过电位 (见图 4-6 (b))。此外, CuO、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO}$ 磷化后, 过电位分别降低了 13 mV、97 mV 和 150 mV。这表明样品的 OER 性能都通过磷化得到了改善。此外, 与 CuO (433 mV) 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ (429 mV) 相比, $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO-P}$ 异质结的过电位更低, 这表明异质结的存在提高了 OER 的催化性能。

在评估电催化性能时, 过电位和塔菲尔斜率都是确定催化剂反应动力学的基本参数。相应的塔菲尔斜率可通过塔菲尔方程 ($\eta = a + b \log j$, 其中 a 代表截距, b 代表塔菲尔斜率) 从 LSV 曲线中获得^[89]。如图 4-6 (c) 和 (d) 所示, 在电流密度为 10 mA/cm² 时, $\text{La}(\text{OH})_3@ \text{CuO-P}$ 的塔菲尔斜率为 79.36 mF/dec。图 4-6 (c) 和 (d) 所示, 测量值为 79.36 mF/dec, 与 CuO (138.97 mF/dec)、CuO-P (127.50

mF/dec)、 $\text{La}(\text{OH})_3$ (98.62 mF/dec)、 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ (122.74 mF/dec) 和 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}$ (114.02 mF/dec) 相比, 该值较低。这一观察结果表明, $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 电极实现了良好的 OER 动力学。较小的塔菲尔斜率表明电荷增加的效率更高, 催化剂的应用前景也更广阔。因此, 与 CuO 、 CuO-P 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}$ 相比, $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 具有更好的 OER 性能。

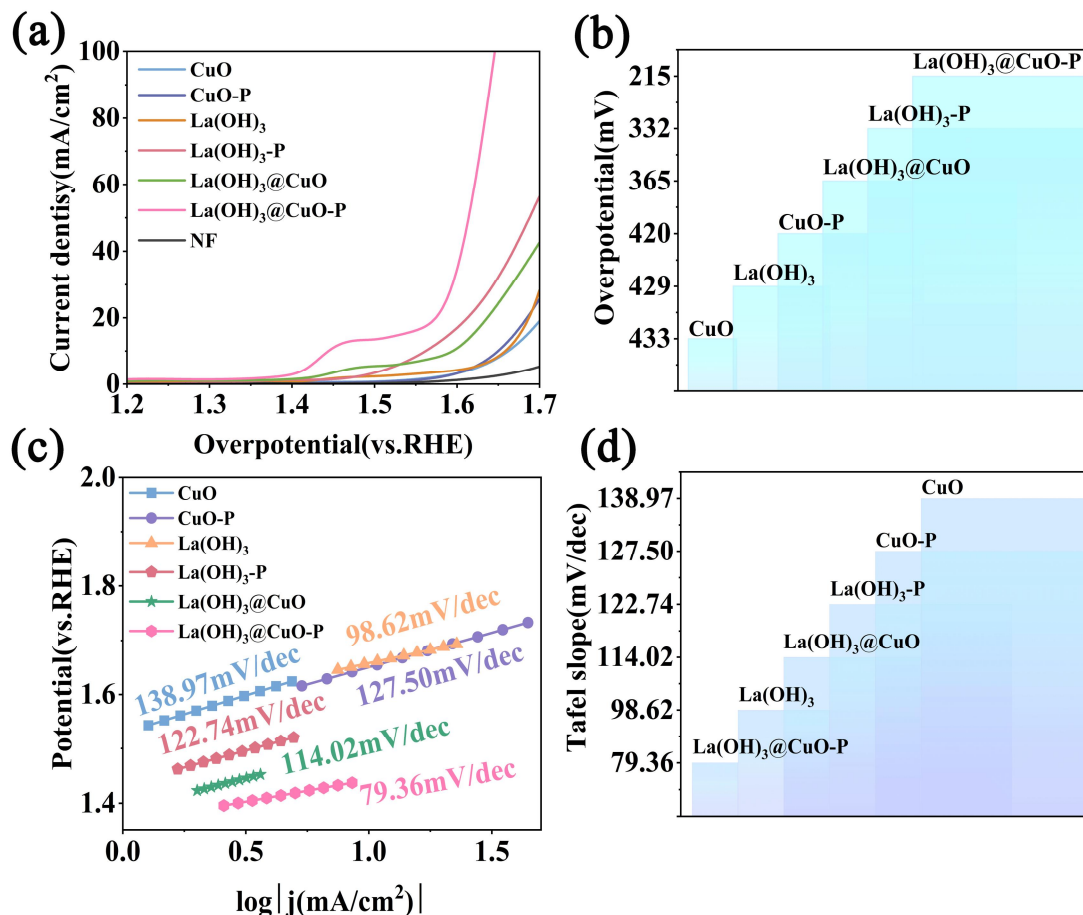


图 4-6 (a) NF、 CuO 、 CuO-P 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 在 1.0 M KOH 中的 OER 极化曲线, (b) CuO 、 CuO-P 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3\text{-P}$ 、 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}$ 和 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 在 $j = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的过电位, (c, d) 相应的 Tafel 图

根据图 4-7 (a) 所示的 EIS 图, 进一步阐明了催化剂对 OER 的内在活性。与其他参考催化剂相比, $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 催化剂的半圆明显缩小, 这表明催化剂与电解质之间存在高效的电子传递过程、有效的法拉第过程以及对 OER 有利的动力学^[54]。在不同扫描速率 (10、20、40、60、80 和 100 mV/s) 下通过 CV 测定催化剂的 CdI , 以评估催化剂与电解质之间界面的 ECSA (图 4-7 (b))。

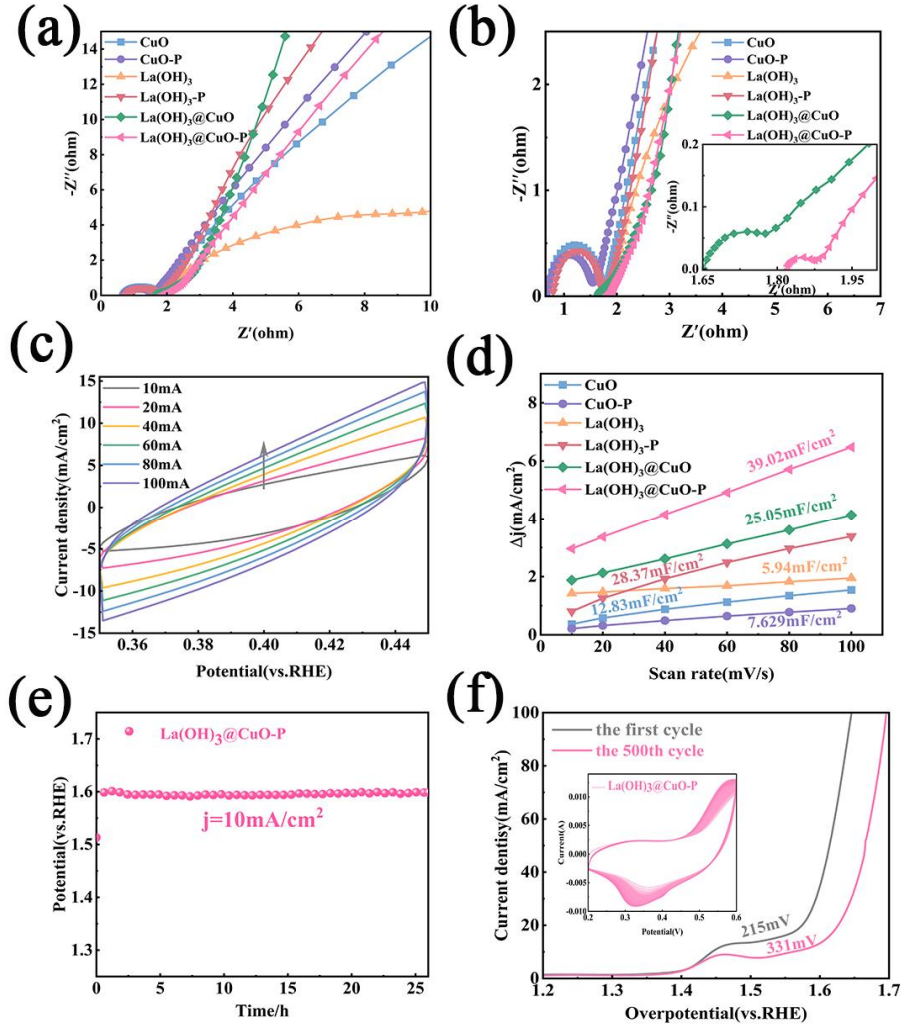


图 4-7 (a) 和 (b) CuO, CuO-P, La(OH)₃, La(OH)₃-P, La(OH)₃@CuO 和 La(OH)₃@CuO-P 的 EIS 曲线, (b) 是 (a) 的部分放大, (b) 中插图是 (b) 的部分放大, (c) 在 1.0 M KOH 中 10-100 mV/s 不同速率下 La(OH)₃@CuO-P 的 CV, (d) 双层电容, (e) La(OH)₃@CuO-P 的时间电位曲线, (f) La(OH)₃@CuO-P 的 500 CV 循环曲线和 CV 循环后得到的 LSV 曲线

此外, ECSA 是根据电化学 Cdl^[50]。经计算, La(OH)₃@CuO-P 的 Cdl 值为 34.73 mF/cm², 远高于 CuO (12.83 mF/cm²)、CuO-P (7.629 mF/cm²)、La(OH)₃ (5.940 mF/cm²)、La(OH)₃-P (28.37 mF/cm²) 和 La(OH)₃@CuO (27.19 mF/cm²) (如图 4-7 (c) 所示)。可以看出, 磷酸化 La(OH)₃@CuO-P 的 Cdl 约为未磷酸化 La(OH)₃@CuO 的 1.2 倍。计算分析表明, 磷酸化显著增强了材料的内在催化活性。同时, ECSA 通过相应的公式 ($ECSA = Cdl / C_s$, 其 Cdl 代表双层电容, C_s 代表比电容) 在 Cdl 和 ECSA 之间建立了线性关系。值得注意的是, La(OH)₃@CuO-P 显示出最高的 Cdl 值 (34.73 mF/cm²), 这表明它具有丰富的暴

露活性位点，具有卓越的催化活性。图 4-7 (d) 显示了 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 的卓越稳定性，因为它的稳定性能可保持 26 小时以上。

耐久性评价 OER 性能的另一个重要标准。如 4-7(a) 所示， $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 经历了 500 个周期的 CV 循环，并在初始和最终 CV 扫描后获得了 LSV 图。从图 4-7 (b) 中可以看出，循环 500 次后，过电位增加了 116 mV，这表明样品的催化性能出现了一定程度的下降。这一现象可归因于在 OER 过程中催化活性物质从 NF 中轻微脱落^[118]。

总之，在经过复合磷化后，CuO 和 $\text{La}(\text{OH})_3$ 组分结合形成的异质结构 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 材料。磷的部分取代掺杂导致在这种异质结构中形成了 P-O 键，从而改变了其内部电子结构，提高了样品的电催化性能^[94, 119]。在 OER 过程中，观察到 La、Cu 和 P 元素之间的协同效应，从而增加了电化学活性面积，缩短了传输距离，提高了电子传输速率。同时，杂原子的加入改变了催化剂的电子结构，从而优化了活性金属中心的配位环境，并增强了界面上的中间吸附/解吸作用^[120-122]。上述机制的协同作用增强了该材料的 OER 性能。这项研究对电解水催化剂的 OER 性能研究具有重要的参考价值。

4.4 结 论

总之，通过简便的水热法成功合成了复合 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 异质结构。该催化剂具有优异的 OER 性能，在 1 M KOH 溶液中进行 OER 时，过电位仅为 215 mV，Tafel 斜率为 76 mF/dec，电流密度为 10 mA/cm² 时，双电层电容为 39.02 mF/cm²。磷化后，异质结构复合催化剂的 OER 性能明显优于其单个组分。通过分析和研究发现：CuO 的引入弥补了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 导电性差的缺点，同时 CuO 可以均匀地分布在 $\text{La}(\text{OH})_3$ 上，防止团聚现象，从而增加 ECSA，暴露出更多的活性位点；La、Cu 和 P 原子之间的相互作用通过在这种异质结构中掺杂 P 和改变其内部电子结构，有效地提高了催化性能。随着杂原子引入催化剂，使其电子结构发生改变，从而优化了活性金属中心的配位环境，增强了界面上的中间吸附/解吸，从而提高了 OER 性能。这项研究结合了不同成分的优势，同时弥补了它们各自的不足，为后续开发高效 OER 催化剂提供了宝贵的参考。

第五章 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 化合物在碱性溶液中的 OER 电催化性能研究

5.1 引言

氢是一种具有高能量密度的环保可再生能源。电催化水分解分为阴极 HER 和 OER 两种，是一种理想的无碳排放的高纯氢生产方法^[3, 12, 13]。然而，由于热力学的相关问题，HER 和 OER 产生较高过电位时，会导致大量不必要的能量消耗^[93, 123-125]。因此，迫切需要开发高效稳定的催化剂，降低电催化水分解的能耗。目前，铂基（Pt-based）、钌基（Ru-based）和铱基（Ir-based）催化剂对 HER 和 OER 都表现出优异的催化活性，然而，这些金属材料价格昂贵且储量有限^[126, 127]。考虑到这些挑战，探索开发具有低成本、高效益的催化剂变得势在必行，这些催化剂具有优异稳定性，可以作为 HER 和 OER 的双功能催化剂。

过渡金属磷化物和氧化物已分别成为 HER 和 OER 中贵金属催化剂的经济有效替代品^[32, 37, 104, 128-130]。将过渡金属磷化物和氧化物整合到单一催化剂体系中可以产生双功能的水分解电催化剂^[11, 131-134]。此外，空缺与界面工程的结合使异质结构电催化材料中的强电子相互作用，促进协同作用的活性位点^[86, 135-137]。在实际应用中，双功能 HER 和 OER 电催化可以显著提高能量利用率，降低电极成本。虽然取得了令人印象深刻的进展，但在相同的电解质中，只有少数具有双功能 HER 和 OER 催化活性的高性能电催化剂被报道^[82, 138, 139]。由于大多数催化剂在酸性溶液中的稳定性较差，因此开发用于碱性环境下整体水分解的高性能非贵金属双功能电催化剂具有很强的吸引力。

通过不同金属元素之间的协同作用，可以改变杂化材料的表面形貌，使其暴露出更多的活性位点，也可以调节杂化材料的内在电学性质。沿着这条路径，我们的目标是通过在 Cu_3P 中引入适当的金属形成异质结构来提高纯 Cu_3P 的 OER 性能，提高催化剂的固有电化学性能，从而使其具有较高的 OER 活性和优异的稳定性。本文报道了在 NF 上构建 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 异质结构。利用扫描电镜（SEM）、X 射线衍射（XRD）、透射电镜（TEM）和 X 射线光电子能谱（XPS）对表面进行了表征。结果表明：经过磷化处理， $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 可转化为 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 纳米片； $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 表现出比原始 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 更好的催化性能，在 OER 过程中，电流密度

为 10 mA/cm^2 时过电位仅为 86 mV ，而 OER 的 Tafel 斜为 41.07 mV/dec 。此外，该催化剂具有优异的稳定性，在碱性溶液中工作时间长（总水裂解反应时间为 72 h ），保持了 98% 以上的催化活性。异质界面增强了反应过程中载流子的输运。利用电子顺磁共振（EPR）进一步解释了磷化处理后性能的提高，结果表明 Cu_3P 中成功形成了 O 空位。这项工作的样品制备成本低、稳定性好，同时为研究高性能的双功能电解水催化剂提供了可行的方法，并验证了异质结结构和表面工程工艺的积极作用。

5.2 实验部分

5.2.1 泡沫镍（NF）前处理

首先，将 NF ($1 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}$) 在 3 M 盐酸中浸泡 20 min ，以去除表面的氧化层，取出后用纯水洗涤至中性。然后将 NF 分别在丙酮、超纯水和乙醇中分别超声处理 20 min 。最后，将洗净的 NF 放入 60°C 的烘箱中烘 12 h ，贮存备用。

5.2.2 Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO-300}$ 和 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的合成

（1）合成 Cu_2O

1 mmol 三水硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、 1.5 mmol 一水柠檬酸 (CA) 和 2 ml 乙二醇 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) 溶于 50 ml 去离子水中，在常温下剧烈搅拌混合物 30 min 。同时，用 KOH 溶液将 pH 值调至 $13-14$ 并使其变成深蓝色。在加入预处理的 NF 后，将溶液转移到 80 mL 的聚四氟乙烯衬垫中。将聚四氟乙烯衬垫放入水热反应器中，在 180°C 下加热 12 h ，冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后在 60°C 下干燥 12 h ，即可得到 Cu_2O 。

（2）合成 NiO

1 mmol 六水硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 1.5 mmol 一水柠檬酸 (CA) 和 2 ml 乙二醇 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) 溶于 50 ml 去离子水中，在常温下剧烈搅拌混合物 30 min 。同时，用 KOH 溶液将 pH 值调至 $13-14$ 并使其变成绿色。在加入预处理的 NF 后，将溶液转移到 80 mL 的聚四氟乙烯衬垫中。将聚四氟乙烯衬垫放入水热反应器中，在 180°C 下加热 12 h ，冷却至室温后，用去离子水洗涤三次，然后在 60°C 下干燥 12 h ，即可得到 NiO 。

（3）合成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$

1 mmol 三水硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、1 mmol 六水硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、1.5 mmol 一水柠檬酸(CA)和 2 ml 乙二醇($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)溶于 50 ml 去离子水中,在常温下剧烈搅拌 30 min。同时,用 KOH 溶液将 pH 值调至 13-14 并使其变成深蓝绿色。在加入预处理的 NF 后,将溶液转移到 80 mL 的聚四氟乙烯衬垫中。将聚四氟乙烯衬垫放入水热反应器中,在 180 °C 下加热 12 h,冷却至室温后,用去离子水洗涤三次,然后在 60 °C 下干燥 12 h,即可得到 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 复合物。

(4) 合成 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300

所得产物 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 放入管式炉中,在氮气气氛下,温度为 5 °C/min,升温至 300 °C,保温 2 h,得到产物 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300。

(5) 合成 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$

采用气固磷化法,将 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 置于管的下游,加热装置上游放置 0.2 g $\text{H}_2\text{NaO}_2\text{P}$ 。在氮气气氛下,温度为 5 °C/min 升温至 300 °C,保存 2 h,得到 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 产物。

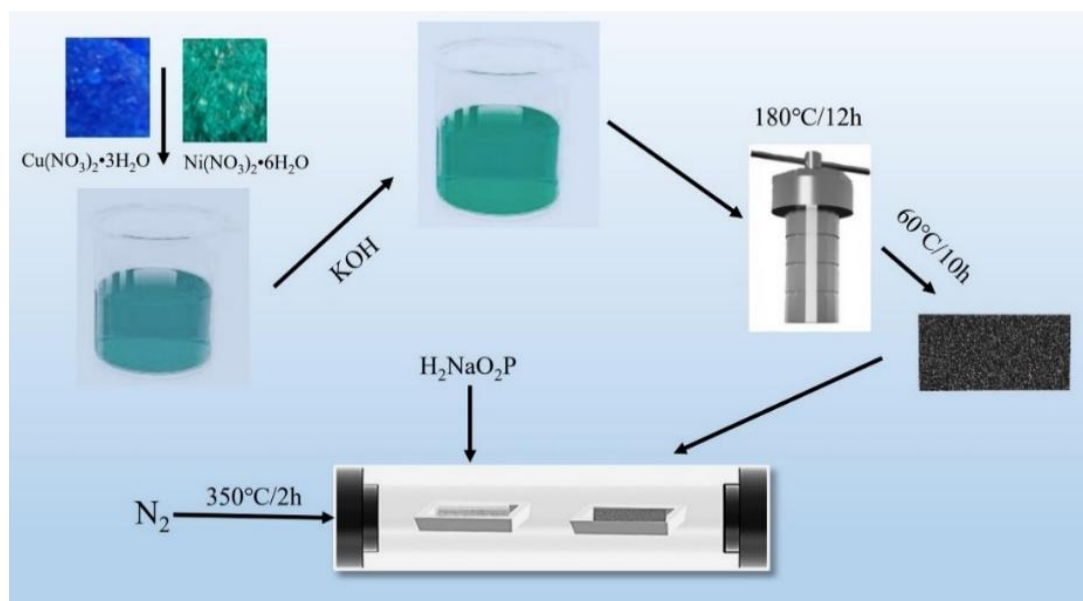


图 5-1 反应流程图

5.2.3 电化学性能测试

电化学产氧性能测量均在室温下进行,使用三电极系统直接连接到 CHI760E 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。以饱和 Hg/HgO 为参比电极, Pt 片为对电极, Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 为工作电极,电解质为 1 M KOH。其中,可逆氢的电位电极(RHE)的计算公式为: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg}/\text{HgO}}$

+ 0.059 pH + 0.098, 过电位 (η) = $E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V}$ 。所有测试结果都通过 IR (95%) 补偿进行了校正。在 0.2-0.9 V (vs. Hg/HgO) 范围内测量线性扫描伏安 (Linear sweep voltammetry LSV), 扫描速率为 5 mV/s。通过 LSV 的计算结果绘制过电位与 $\log(j)$ 的关系, 得到了 Tafel 斜率。电化学阻抗谱 (EIS) 测试频率 $10^6 \sim 10^{-2} \text{ Hz}$ 范围内, 开路电压均为 0.05 V。双层电容 (Cdl) 是通过测量双层充电的电容电流, 根据循环伏安法 (CV) 的扫描速率确定的。为此, 在非法拉第区域测量了循环伏安曲线, 扫描速率分别为 10、20、40、60、80 和 100 mV/s。采用 Chrono-potential (CP) 进行长期稳定性测试, 固定电流密度分别为 10 mA/cm²、50 mA/cm², 稳定性测试的时间均为 72 小时。

5.3 结果与讨论

5.3.1 材料表征

图 5-2 (a) 显示了一系列样品的 X 射线衍射 (XRD) 图。在磷化过程之前, Cu₂O/NiO 化合物的衍射峰与 Cu₂O 和 NiO 的衍射峰相对应, 没有明显的杂质存在。在 29.58°、36.44°、42.32°、61.41°和 73.56°处观测到的衍射峰分别属于 Cu₂O 的 (1 1 0)、(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0) 和 (3 1 1) 面 (PDF#78-2076)。此外, 37.26°, 43.29°和 62.89°的衍射峰与 NiO (PDF#78-0643) 的 (1 1 1), (2 0 0) 和 (2 2 0) 晶面相同。磷化反应后, Cu₂O 转化为 Cu₃P, 衍射峰位于 29.62°、36.01°、39.08°、41.58°、45.09°、46.16°、47.29°和 52.19°, 分别对应 Cu₃P 的 (2 0 0)、(1 1 2)、(2 2 2)、(2 1 1)、(1 1 3)、(2 1 2) 和 (3 0 2) 晶面 (PDF#71-2261)。还原处理后, 晶体结构仍保持 NiO 结构, 说明没有发生晶相变化。在磷化条件下, 经过 300 °C 退火的 Cu₂O/NiO-300 样品的晶体结构与 Cu₂O/NiO 基本一致, 只有少量 CuO 存在。这一结果表明, 升高的温度不会显著影响样品的结构。

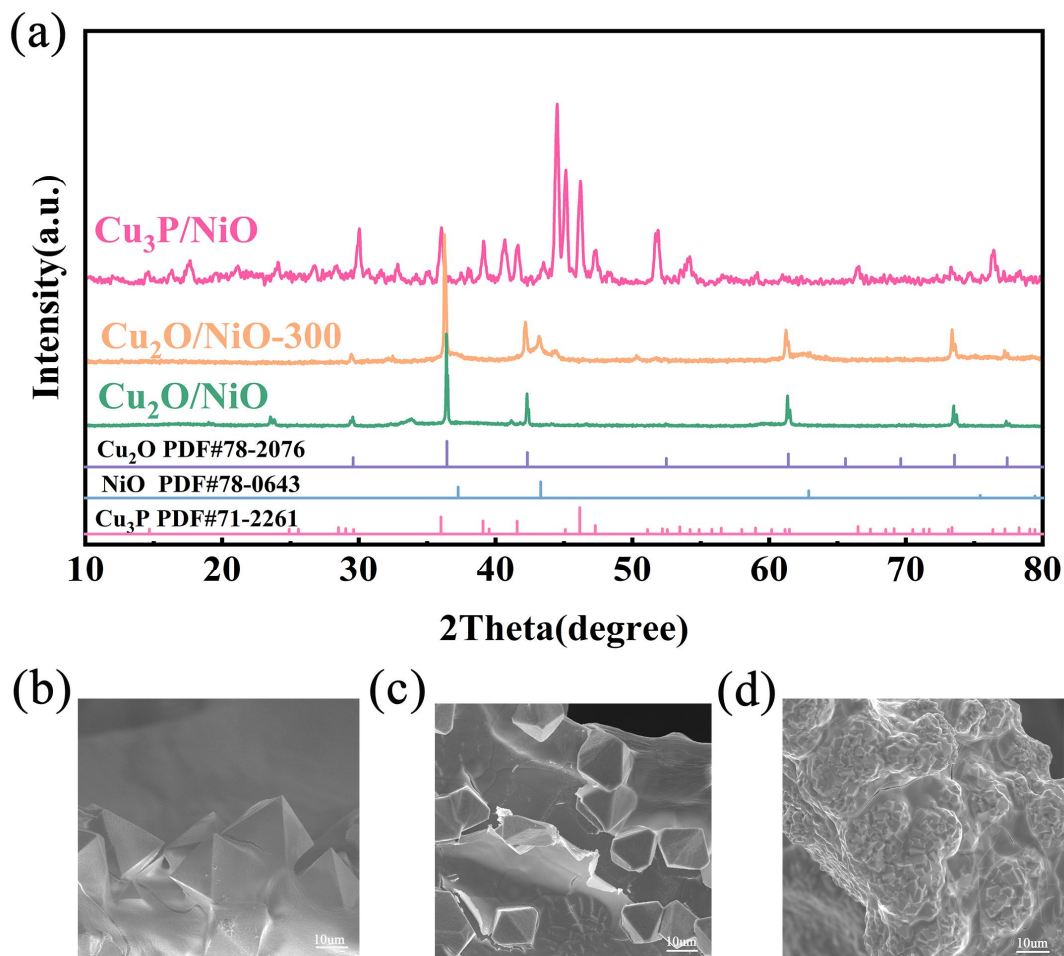


图 5-2 (a) Cu_2O 、 Cu_3P 、 NiO 的 XRD 谱图, SEM 图: (b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$, (c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO-300}$, (d) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$

为了进一步研究材料的结构,我们对样品进行了形态学表征。样品的扫描电镜图像如图 5-2 (b) - (d) 所示。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 前驱体如图 5-2 (b) 所示, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 的形貌和结构由 Cu_2O 的八面体锥体组成,表面被 NiO 颗粒包裹。煅烧后, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO-300}$ 复合材料中 Cu_2O 的八面体结构基本保持不变。然而,样品表面的 NiO 材料趋于聚集,如图 5-2 (c) 所示。同时,我们观察到煅烧后 Cu_2O 八面体的大小减小。这种现象可能是由于 NiO 和未反应的 Cu_2O 在试样表面的还原。此外,我们还发现了数量有限的片状 CuO , 这是由 Cu_2O 高温氧化产生的^[140, 141]。磷化处理后,样品的结构发生了较大变化,如图 5-2 (d) 所示。八面体锥体消失,在原八面体位置出现大量团聚片。根据之前的 XRD 结果,这些薄片为 Cu_3P 六方晶体,这将在随后的 TEM 分析中进一步证实^[142]。

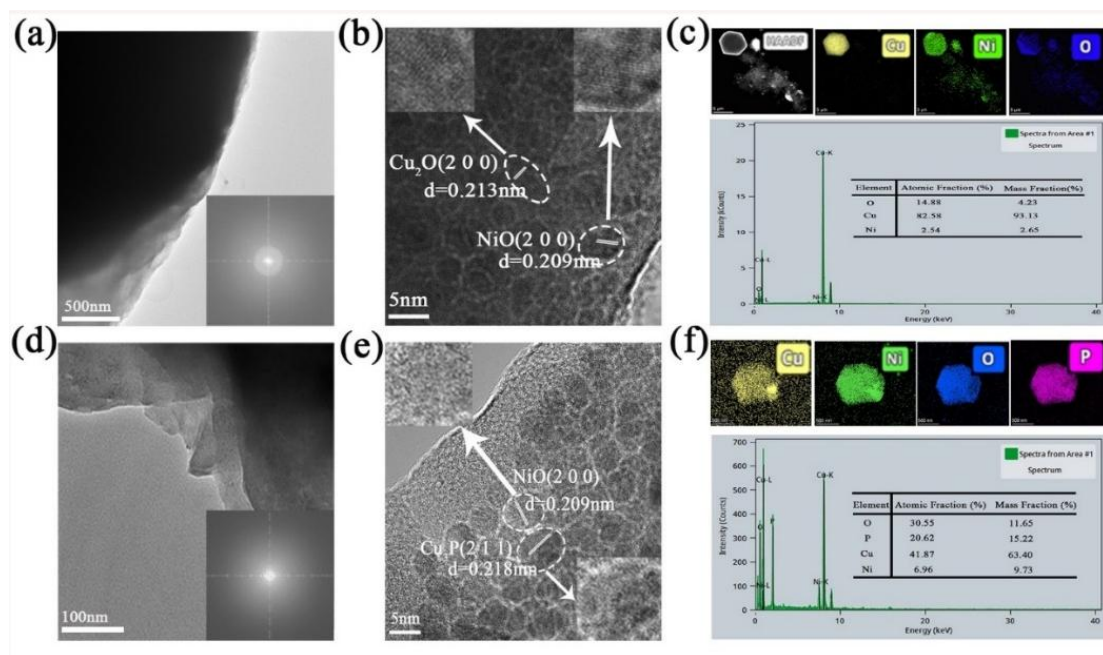


图 5-3 (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 的 TEM 图像和 FFT, (b) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 催化剂的 HRTEM 图像, (c) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 的 STEM 图像及相应的元素映射和 EDS 谱, (d) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 TEM 图像和 FFT, (e) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 催化剂的 HRTEM 图, (f) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 催化剂的 STEM 图及相应的元素映射图和 EDS 谱

对样品进行了透射电镜 (TEM) 分析, 以进一步研究样品的结构和组成, 结果如图 5-3 所示。图 5-3 (a) - (c) 分别为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 的 TEM、HRTEM 和 STEM 图像。TEM 和 HRTEM 分析表明, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 复合材料呈现出面间距为 0.213 nm 和 0.209 nm 的晶格条纹, 它们分别与 Cu_2O 的 (200) 晶面和 NiO 的 (200) 晶面有关。元素映射和能谱分析 (EDS) 结果表明, 该材料为 Cu_2O 和 NiO 的复合材料, Cu_2O 呈八面体结构, NiO 均匀分布在复合材料中。因此, 我们设计的纳米片阵列是在纳米尺度上均匀混合的 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 催化剂。此外, Cu_3P 和 NiO 之间存在多个不同的接触界面, 说明 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}@NF$ 电极可能具有异质结构, 这将有利于耦合和协同作用, 从而获得优异的 OER 活性。

图 5-3 (d) - (f) 分别为 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 样品的 TEM、HRTEM 和 STEM 图像。图 5-3 (d) 显示了 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的纳米结构, 其特征是存在许多堆叠在一起的小纳米片。该图的插图显示了相应晶体平面的 FFT 模式, 并附有 HRTEM 图像。如图 5-3 (e) 所示, 该结构显示出面间距为 0.218 nm 和 0.209 nm 的晶格条纹, 分别对应于 Cu_3P 的 (211) 面和 NiO 的 (200) 面。这些观察结果与先前进行的 XRD 分析结果一致。图 5-3 (f) 显示了 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 EDS 图谱, 证实了样品中

存在铜 (Cu)、镍 (Ni)、氧 (O) 和磷 (P) 元素。随附的映射图像进一步阐明了这些元素在整个样品中的分布。因此, 可以得出结论, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 样品呈现出均匀的纳米级混合, 有利于增强电子耦合和协同效应, 有可能提高 OER 的催化活性^[11, 127]。

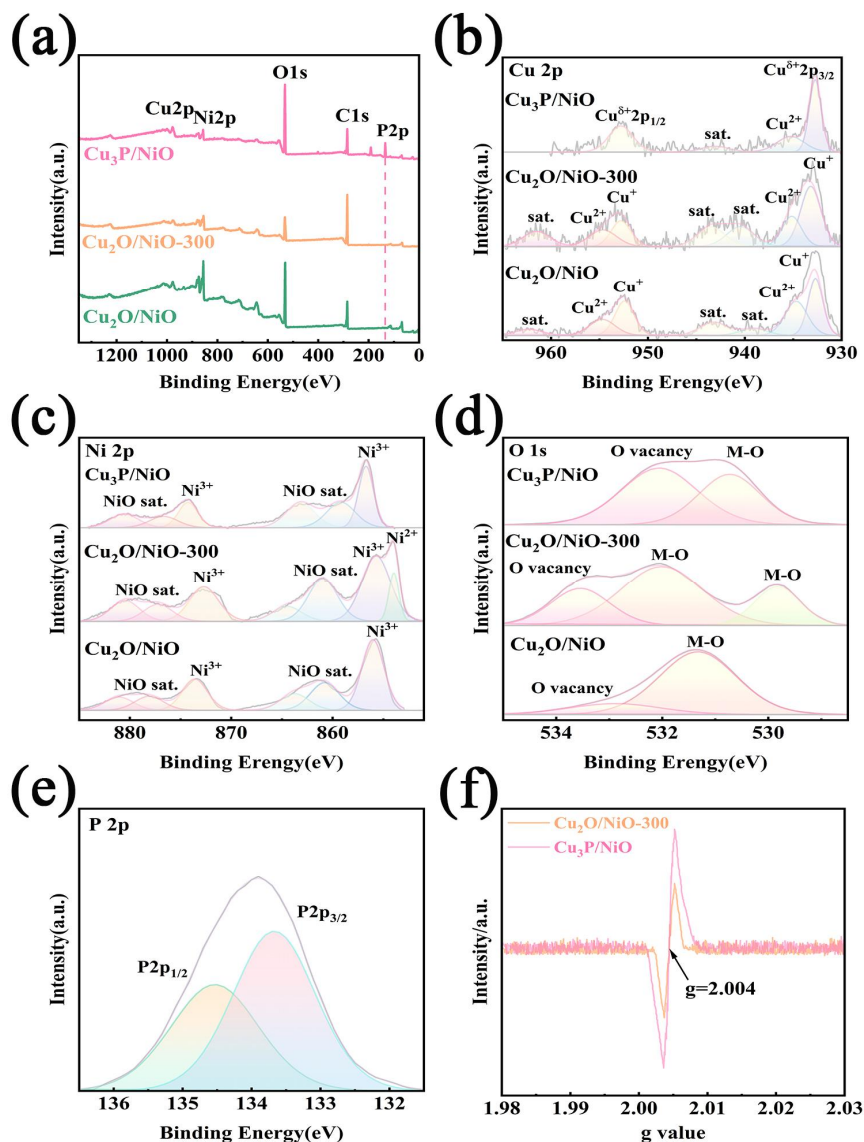


图 5-4 (a) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO-300}$ 、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 XPS 测量光谱, (b) Cu 2p, (c) Ni 2p, (d) O 1s, (e) P 2p, (f) $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO-300}$ 、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 EPR

为了进一步评价催化剂中元素的化学状态, 进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO-300}$ 和 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 样品的分析结果如图 5-4 (a) 至 (e) 所示。非均相复合材料的 XPS 总图如图 5-4 (a) 所示, 显示出铜 (Cu)、镍 (Ni)、氧 (O) 和磷 (P) 元素对应的特征峰, 与样品的 XRD 结果一致。对数据进行分

析, Cu 2p 精细光谱中出现卫星峰, 如图 5-4 (b) 所示, 表明 Cu^{2+} 的存在。935.58 eV 和 955.38 eV 的结合能分别与 Cu-O 键的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 的电子态有关。结合能分别为 933.43 eV 和 953.12 eV, 表明 Cu^+ 的存在, 可能形成 Cu_2O 。 Cu^{2+} 的存在与 Cu-P 键的结合能分别为 932.6 eV 和 952.6 eV, 对应于 Cu-P 键的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 电子态, 表明 Cu_3P 的形成。

Ni 2p 精细谱图中 856.2 eV 和 873.32 eV 处的特征峰 (图 5-4 (c)) 分别对应 Ni^{3+} 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 电子态。此外, 861.2 eV、863.4 eV、881.84 eV 和 873.32 eV 的峰 (图 5-4 (d)) 与 NiO 的电子态有关。此外, 光谱中 133.53 eV 和 134.56 eV 的结合能 (图 5-4 (e)) 对应于 P 2p_{3/2} 和 P 2p_{1/2}, 说明 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 磷酸化后, 磷成功整合到催化剂中。这一观察结果与透射电镜的结果一致。XPS 结果进一步验证了水热法合成 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 复合材料的可行性。

由以上讨论可知, 与原始 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 样品相比, 932.3 eV 和 951.4 eV 处的两个峰归属于 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}, 卫星峰在 861.4 eV 和 880.1 eV 处, 表明 Cu^+ 和 Cu^{2+} 同时存在 (图 5-4 (b)) [143]。855.8 eV 和 873.3 eV 的两个特征峰分别属于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 卫星峰在 861.4 eV 和 880.1 eV, 表明 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 都存在, 高分辨率的 Ni 2p 光谱可以拟合到 Ni^{2+} , Ni^{3+} (图 5-4 (c)) [144]。O 1s 光谱可以匹配成两个分离的峰, 结合能分别为 531.2 eV 和 532.2 eV (图 5-4 (d)), 分别识别为金属-氧键、金属-氧键表面氧缺陷 [145]。对于 P 2p 光谱 (图 5-4 (e)), 132.8 eV 和 134.8 eV 处的双峰分别属于金属磷化物的 M-P 键和 P-O 键, 这是由于暴露于空气中的表面磷被氧化所致 [146]。

为了进一步研究磷化对样品内氧空位特征的影响, 对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300 和 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 样品进行了电子顺磁共振 (EPR) 测试。对结果的分析如图 5-4 (f) 所示, 样品中 $g = 2.0$ 处的信号可归因于未配对电子的存在, 表明存在 O 或 P 空位 [147]。这一发现与之前提到的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析结果一致。此外, 磷酸化样品 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 EPR 信号峰值比 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300 的 EPR 信号峰值更明显, 表明磷酸化样品中空位的存在增加。先前的研究表明, 适当数量的氧空位确实对过渡金属氧化物的 OER 活性起着积极的作用, 可以分别显著改变材料的体积 (如能级、电导率) 和表面 (如分子吸附) 性能 [148]。

5.3.2 OER 性能

在这里,我们评估了各种材料在 OER 中的电催化性能。在 1.0 M KOH 溶液中,使用扫描速率为 5 mV/s 的三电极配置进行评估。在性能测试之前,所有样品都通过循环伏安法循环活化,并进行 95%的补偿。 Cu_2O 、NiO、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300 和 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 OER 性能对比如图 5-6 所示。

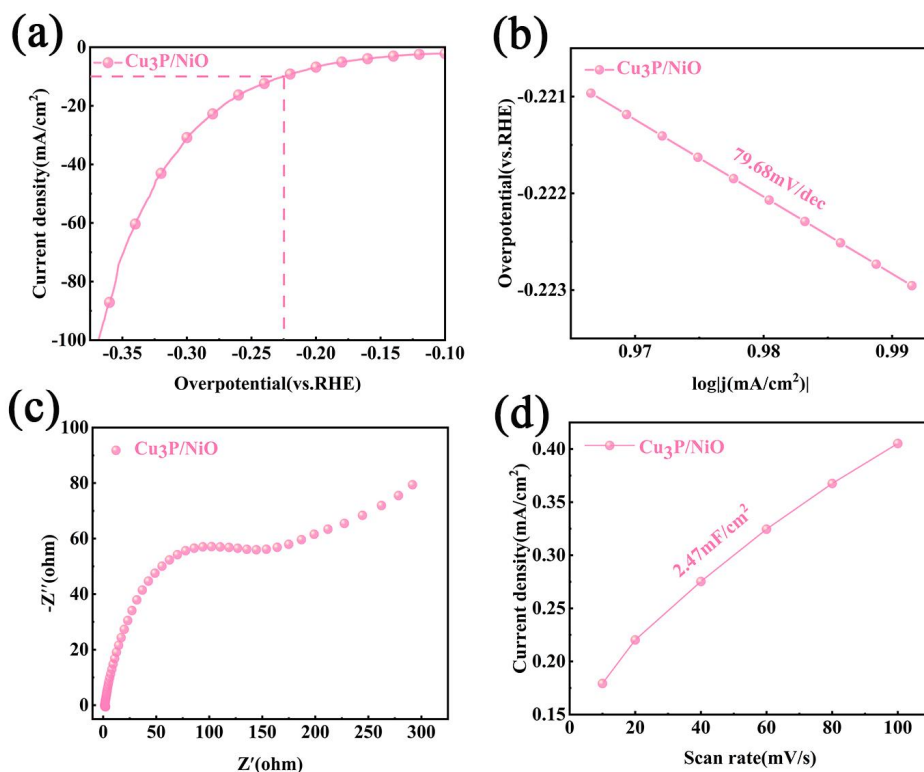


图 5-5 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 电化学性能 HER (a) LSV 曲线, (b) Tafel 斜率, (c) EIS 曲线, (d) 双层电容

如图 5-6 (a) 所示,该系列样品的线性扫描伏安曲线表明,与其他参考样品相比, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 在等效过电位 (η) 下具有明显更高的电流密度 (j)。在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 所需的过电位相对较低, OER 仅为 86 mV, HER 为 225 mV (参见图 5-5 (a)); 而 Cu_2O (370 mV)、NiO (287 mV)、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ (319 mV) 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300 (219 mV) 所需的过电位 (参见图 5-6 (b))。与 Cu_2O 、NiO、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ -300 相比,过电位分别降低了 284 mV、201 mV、233 mV 和 133 mV。这表明 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 具有较好的催化性能。与最近报道的许多其他催化剂相比, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 催化剂表现出更高的催化性能^[149]。

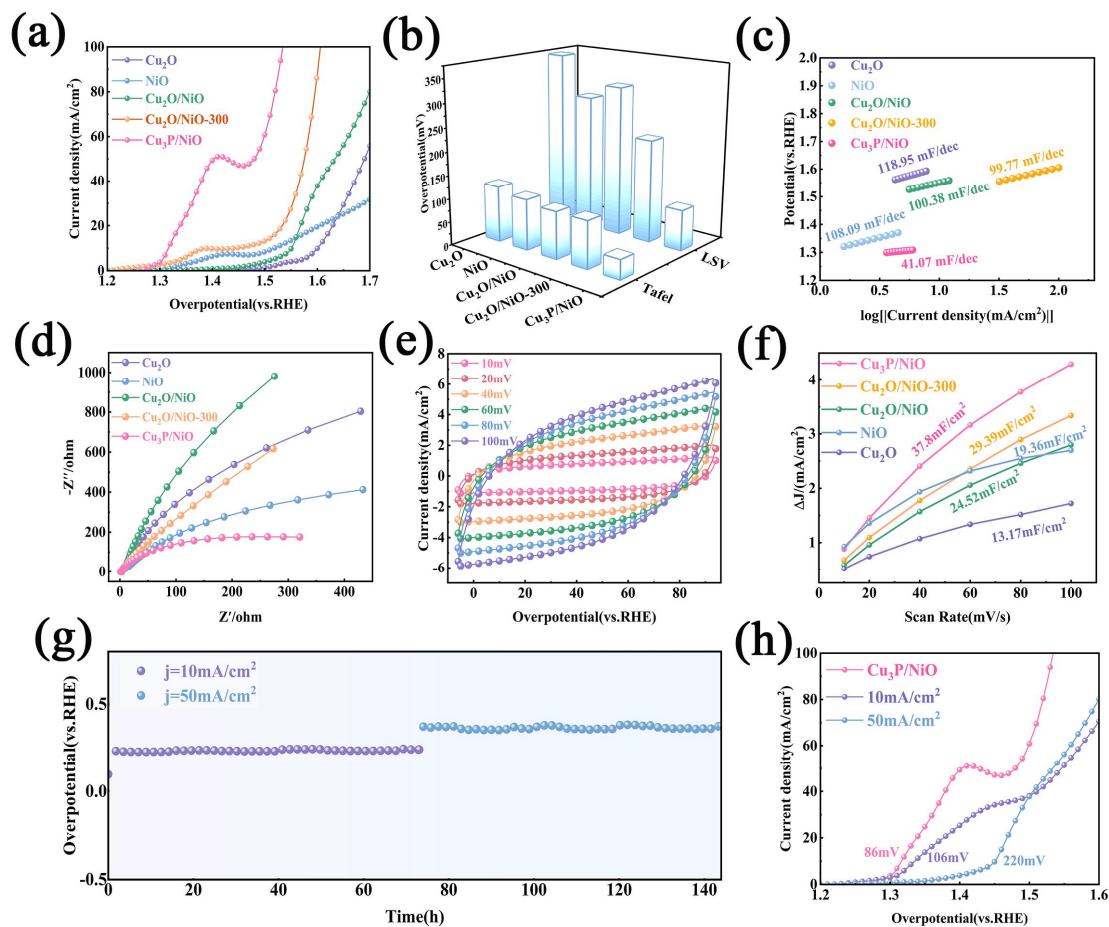


图 5-6 (a) Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}-300$ 、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 OER 极化曲线, (b) Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}-300$ 、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 Tafel 斜率和过电位图, (c) 相应 Tafel 斜率图, (d) Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}-300$ 、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 EIS 曲线, (e) 10~100 mV/s 不同速率下 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 CV, (f) Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}-300$ 、 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 C_{dl} , (g) $j=10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的时电位

Tafel 斜率可以用 Tafel 方程 ($\eta = a + b \log j$, 其中 a 表示截距, b 表示 Tafel 斜率) 从线性扫描伏安曲线推导出来^[4]。如图 5-6 (b) 和 5-6 (c) 所示, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 电极 HER 的 Tafel 斜率为 $79.68 \text{ mV}/\text{dec}$ (参见图 5-5 (b)), OER 的 Tafel 斜率为 $41.07 \text{ mV}/\text{dec}$, 明显低于 Cu_2O ($118.95 \text{ mV}/\text{dec}$)、 NiO ($108.09 \text{ mV}/\text{dec}$)、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ ($100.38 \text{ mV}/\text{dec}$) 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}-300$ ($99.77 \text{ mV}/\text{dec}$) 电极的斜率。这一发现表明 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 电极具有优异的析氧反应动力学。较小的 Tafel 斜率表明电荷传递效率提高, 表明该催化剂具有更大的应用前景。因此, 与 Cu_2O 、 NiO 、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}-300$ 相比, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 复合材料表现出更优异的 OER 性能。其中 Tafel

值最小 (41.07 mV/dec), OER 率最高。Cu₃P/NiO 催化剂的 Tafel 斜率值表明反应过程为 Volmer-Heyrovesky 过程路径。氧空位的引入加速了电子的转移和分离。Cu₃P 活性的来源主要受 NiO 的电子调控影响,电子调控增加了 Cu₃P 活性位点的暴露密度,促进了电荷的重新分配,加速了电荷的转移。Cu₃P 与 NiO 之间可能的协同催化反应机理是两者之间的协同作用可以提高活性。Cu 位点的电子密度可以进一步优化氢 (H) 吸附的吉布斯自由能 (ΔG_H),从而加速碱性介质中的反应动力学^[150]。

为了进一步阐明催化剂的内在活性对 OER 的影响,我们分析了 EIS 图 (图 5-6 (d))。Cu₃P/NiO 催化剂的半圆直径与其他样品相比最小,表明其电荷转移电阻较低^[151]。这一观察结果表明,催化剂和电解质之间存在一个有效的电子传递过程,表明了一个有效的法拉第过程和有利的 OER 动力学^[152]。为了评估催化剂和电解质界面的 ECSA,通过 CV 在不同扫描速率下,分别为 10、20、40、60、80 和 100 mV/s,对催化剂的 Cdl 进行了量化 (见图 5-6 (e))。通常,电催化剂的活性位点数和 ECSA 与催化性能呈正相关^[96]。而 Cdl 是研究催化剂在非法拉第电位范围内 ECSA 的间接参数^[153]。ECSA 随后由电化学 Cdl 值得出 (见图 5-6 (f))。Cu₃P/NiO 的 HER 的 Cdl 为 2.47 mF/cm² (参见图 5-5 (d)),而 OER 的 Cdl 为 37.8 mF/cm²,远高于 Cu₂O (13.17 mF/cm²)、NiO (19.36 mF/cm²)、Cu₂O/NiO (24.52 mF/cm²) 和 Cu₂O/NiO-300 (29.39 mF/cm²) 的 Cdl (见图 5-6 (f))。结果表明,Cu₃P/NiO 的 Cdl 约为 Cu₂O/NiO 的 1.5 倍。此外,ECSA 与 Cdl 直接相关,如公式 $ECSA = Cdl / C_s$ 所示,其中 Cdl 表示双层电容,Cs 表示比电容。Cu₃P/NiO 表现出最高的 Cdl 值 (37.8 mF/cm²),可以推断该催化剂具有更强的催化活性,这是由于有更多的可用活性位点。

Cu₃P/NiO 复合材料具有良好的催化稳定性。如图 5-6 (g) 所示,在电流密度分别为 10 mA/cm² 和 50 mA/cm² 的情况下,Cu₃P/NiO 材料在连续 72 小时内保持稳定。经过这段时间后,Cu₃P/NiO 仅表现出轻微的负电位转变,这表明其具有特殊的催化耐久性。在催化稳定性评估之前和之后,通过线性扫描伏安法极化测量进一步验证了 Cu₃P/NiO 复合材料的耐久性,如图 5-6 (h) 所示。在固定过电位下工作后,电流密度略有下降,在 10 mA/cm² 的条件下,低过电位在 72 小时内从 86 mV 增加到 106 mV。随后,电流密度增加到 50 mA/cm²,并继续进行

额外的 72 小时评估，在此期间，低过电位经历了显著上升，达到 220 mV。

上述电催化性能测试表明， $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的 OER 催化活性最强。先前的研究强调了单个过渡金属磷化物作为 OER 电催化剂的应用^[154]。越来越多的证据表明，导致 OER 的催化位点主要与磷化物中金属氧化物或氢氧化物的形成有关^[155]。因此，我们在 OER 中评估了样品的电催化性能后，对样品进行了形态和结构分析，以进一步研究材料的催化机制。

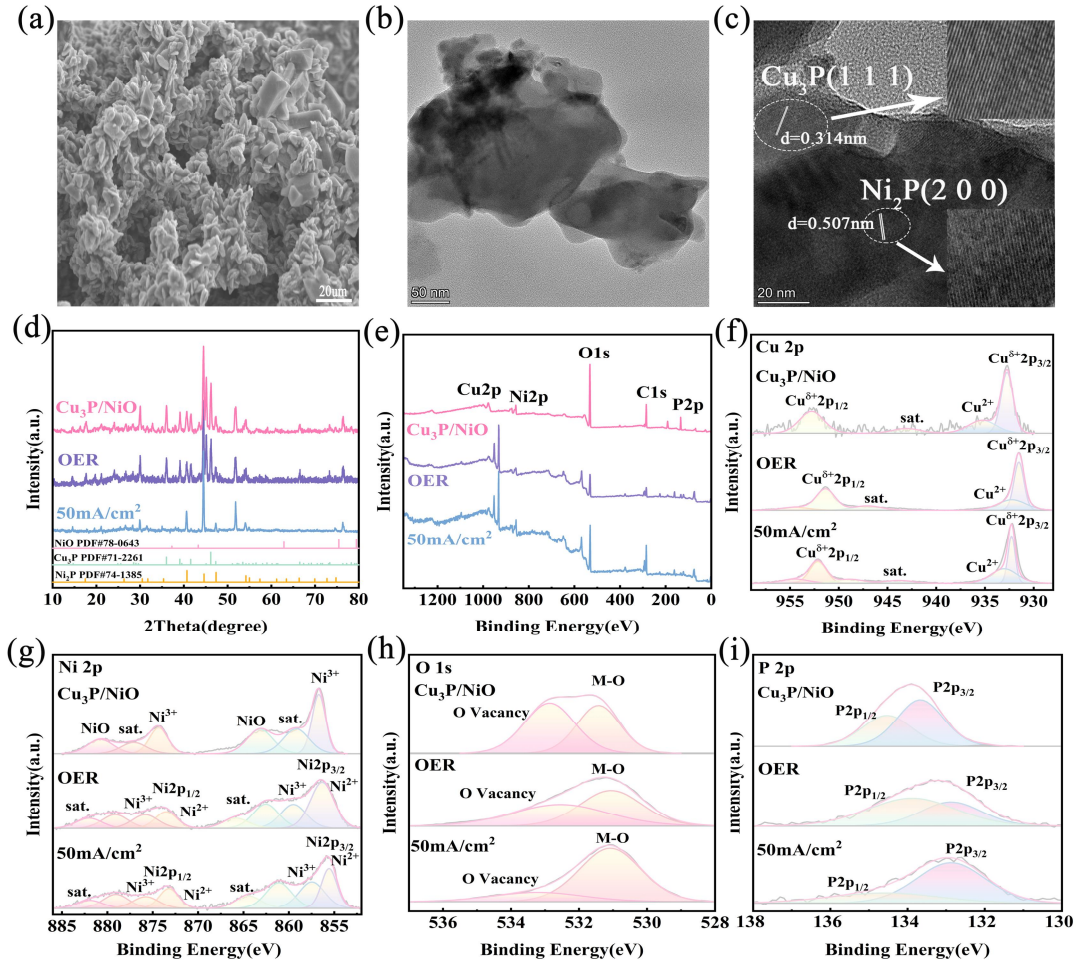


图 5-7 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 经过 OER 测试和长期耐久性评估后的 SEM、TEM、XRD 和 XPS 表征结果

(a) 和 (b) SEM 图像和 TEM 显微图，(c) HRTEM 图像 (b)、(d) XRD 谱图和相应的标准谱图，(e-i) XPS 光谱和 HR XPS 光谱 (f) Cu 2p, (g) Ni 2p, (h) O 1s, (i) P 2p

在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下进行 OER 测试并评估长期耐久性后，通过 SEM 和 TEM 获得了 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 在 OER 后的表征结果（见图 5-7 (a-c)）。SEM 图像（图 5-7 (a)）显示，与试验前相比，聚集现象已经崩塌，如图 5-2 (d) 所示。详细的 TEM 分析（图 5-6 (b)）进一步揭示了单个 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 仍然由许多微小的纳米片组成，

而不是六边形纳米片。HRTEM (图 5-7 (c)) 图像显示, 该纳米片具有两种不同的晶格条纹, 面间距为 0.314 nm 和 0.507 nm, 分别对应于 Cu_3P 的 (1 1 1) 面和 Ni_2P 的 (2 0 0) 面。XRD 图谱阐明了测试各阶段样品的晶相和化学组成, 如图 5-7 (d) 所示。在性能评估之前, 之前的分析证实了初始样品是由 Cu_3P 和 NiO 组成的异质结构复合物。在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 对材料的 OER 性能进行了评估, XRD 结果表明, 材料的主要相构成仍然是 Cu_3P 和 NiO , 没有发现其他可测量的化合物, 如图紫色曲线所示。相反, 随后在 10 mA/cm^2 和 50 mA/cm^2 电流密度下进行的 144 小时稳定性测试表明, 材料的晶体结构发生了显著变化。观察到的衍射峰对应于 Cu_3P (PDF#71-2261) 和 Ni_2P (PDF#74-1385)。用 XPS 进一步表征了详细的化学成分, 如图 5-7 (e-i) 所示。调查光谱显示存在 Cu, Ni, O, P 和 C (用于校准) 元素 (图 6 (e))。图 5-6 (f) 和 (g) 分别为 Cu 2p 和 Ni 2p 光谱的高分辨率 XPS 光谱。由上面的讨论可知, 与原 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 样品相比, 932.3 eV 和 951.4 eV 处的两个峰分别属于 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}, 卫星峰在 861.4 eV 和 880.1 eV 处, 表明 Cu^+ 和 Cu^{2+} 同时存在 (图 5-7 (f)); 855.8 eV 和 873.3 eV 处的两个峰分别属于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}, 卫星峰在 861.4 eV 和 880.1 eV 处, 表明 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 同时存在。从 O 1s 能谱 (图 5-7 (h)) 和 P 2p 能谱 (图 5-7 (i)) 中可以发现, 金属磷化物的 M-O 键和 M-P 键向负方向移动, 这表明在 Cu_3P 的电子流出过程中, Ni-O 键断裂后形成了 Ni-P 键^[156]。然而, 值得一提的是, $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 的这种结构在经过活化和 OER 测试后发生了结构变化。

结合前人的相关研究^[142, 157, 158], 我们认为 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 纳米片优异的电化学性能可能源于以下典型特征: (1) $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}$ 纳米片异质结构可以通过电子耦合效应相互促进, 加速动力学; (2) 具有金属性质的电催化剂必然加快电子迁移速率; (3) 含氧和磷空位的缺陷显著改变了其电子结构和化学性质, 改善了界面电子转移; (4) 纳米级片层结构有利于暴露丰富的活性位点, 从而促进电解质和气体的传输行为。这项工作表明, 缺陷策略和异质结构工程在催化和能量转换方面具有很大的实际应用潜力。

5.4 结 论

综上所述, 本研究开发了 $\text{Cu}_3\text{P}/\text{NiO}@NF$ 泡沫镍异质结构电极材料。通过全面的电化学测试和表征, 确定了该电极在碱性介质中对 OER 具有显著的催化活

性，在电流密度为 10 mA/cm^2 时，OER 过电位仅为 86 mV ，HER 过电位仅为 225 mV ，Tafel 斜率为 47 mV/dec 。此外， $\text{Cu}_3\text{P/NiO@NF}$ 电极表现出显著的稳定性，即使经过长时间的稳定性（CP）测试，也能保持其有效的 OER 催化性能。 $\text{Cu}_3\text{P/NiO@NF}$ 电极材料优异的 OER 性能归因于 Cu_3P 与 NiO 之间的协同作用。

第六章 结论与展望

为了制备高性能、低过电势以及稳定性优异的电解水 OER 催化剂,本人在研究生期间通过不同的制备方法对铜基氧化物进行了非贵金属元素掺杂、异质结构和界面调控等进行了研究,以更好的提高铜基氧化物作为电解水 OER 催化剂的性能。本论文主要采用了溶胶-凝胶法、水热法以及低温磷化的手段制备了相关的催化剂材料,并对其进行了相关的表征和相应的电化学测试:

(1) 本实验以 LaCuO_3 为母体,在 B 位进行了非贵金属元素的掺杂。经过研究发现,电流密度为 10 mA/cm^2 时, $\text{LaCu}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ 具有相对较低的过电势 (285 mV) 和塔菲尔斜率 (75 mV/dec)。同时,反应过程中产生了相对较多的活性位点,从而提高了 LaCuO_3 的 OER 催化性能,但掺杂样品的电催化稳定性方面还有很大的提升空间。本实验凭借制备简单,对环境无污染的优势,也使其在催化方面体现出很好的应用前景,同时,钙钛矿型氧化物由于其比表面积较小,也限制了其在 OER 方面的应用。

(2) 通过水热法合成的复合异质结构 $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO-P}$ 。该催化剂具有优异的 OER 性能,在 1 M KOH 溶液中进行 OER 时,电流密度为 10 mA/cm^2 时,过电位仅为 215 mV , Tafel 斜率为 76 mV/dec , 双电层电容为 39.02 mF/cm^2 。通过分析和研究发现: CuO 的引入弥补了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 导电性差的缺点,同时 CuO 可以均匀地分布在 $\text{La}(\text{OH})_3$ 上,防止团聚现象,从而增加电化学活性表面积 (ECSA),暴露出更多的活性位点; La 、 Cu 和 P 原子之间的相互作用通过在这种异质结构中掺杂 P 和改变其内部电子结构,有效地提高了催化性能。随着杂原子加入催化剂,其电子结构发生改变,从而优化了活性金属中心的配位环境,增强了界面上的中间吸附/解吸,从而提高了 OER 性能。这项研究结合了不同成分的优势,同时弥补了它们各自的不足,为后续开发高效 OER 催化剂提供了宝贵的参考。

(3) 本研究开发了 $\text{Cu}_3\text{P/NiO@NF}$ 异质结电极材料。通过全面的电化学测试和表征,确定了该电极在碱性介质中对析氧反应 (OER) 具有显著的催化活性,在电流密度为 10 mA/cm^2 时,其 OER 过电位仅为 86 mV , HER 过电位仅为 225 mV , Tafel 斜率为 47 mV/dec 。此外, $\text{Cu}_3\text{P/NiO@NF}$ 电极表现出显著的稳定性,即使经过 144 h 的稳定性 (CP) 测试,也能保持其有效的 OER 催化性能。 $\text{Cu}_3\text{P/NiO@NF}$

电极材料优异的 OER 性能归因于 Cu_3P 与 NiO 之间的协同作用,以及非贵金属 P 元素的加入使得部分电荷重新分配,降低了催化反应过程中的自由能,提高了催化剂对催化反应中间物质的吸附能,从而整体提高电化学催化活性。

总结来说,电解水制氢是目前公认最有效获取氢能的主要途径之一。本论文主要采用三个策略来对铜基氧化物进行调控(非贵金属元素掺杂改性、非金属 P 元素的掺杂和构建异质界面调控),以更好的降低 OER 催化剂的过电势,从而得到电催化性能优异且稳定性好的电解水催化剂,这为接下来研究新型的高性能电解水 OER 催化剂具有一定的技术指导。由于硕士研究生期间时间有限等原因,本论文还存在一些不足之处:(1)在电化学测试过程中,没有对大电流密度条件进行测试,使其无法接近工业化应用;(2)对 OER 的反应机制研究的不够深入,期间没有对其进行相应的理论计算以及反应动力学原理的深究;(3)表征手段存在一定欠缺,无法对催化过程进行更深入的理解,这些不足都将在以后的研究中进行不断完善。

参考文献

- [1] B. Bao, Y.N. Liu, M.Z. Sun, et al. Boosting the electrocatalytic oxygen evolution of perovskite $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ by the construction of Yolk-Shell nanostructures and electronic modulation [J]. *Small* 2022 18 (26) : 220113.
- [2] W.S. Chen, L. Luo, Y.G. Liu, et al. Recent progress in photoelectrochemical H_2 production coupled with biomass-derived alcohol/aldehyde oxidation [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese* 2022 43 (2) : 20210683.
- [3] Y.X. Chen, X. Zhao, P. Dong, et al. Carbon-based electrocatalysts for water splitting at highcurrent-densities: A review [J]. *New Carbon Materials* 2024 39 (1) : 1-16.
- [4] C.Q. Huang, J.Q. Zhou, D.S. Duan, et al. Roles of heteroatoms in electrocatalysts for alkaline water splitting: A review focusing on the reaction mechanism [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2022 43 (8) : 2091-2110.
- [5] J.H. Yang, L.L.An. Defects engineering of layered double hydroxide-based electrocatalyst for water splitting [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2023 55 : 116-136.
- [6] T.Y. Kou, S.W. Wang, Y. Li. Perspective on High-Rate alkaline water splitting [J]. *Acs Materials Letters* 2021 3 (2) : 224-234.
- [7] Y. Liu, Y.Q. Liu, L.W. Xing, et al. Hydrogen spillover effect in electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Progress in Chemistry* 2024 36 (2) : 244-255.
- [8] Y. Wang, X. Huang, Z.D. Wei. Recent developments in the use of single-atom catalysts for water splitting [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2021 42 (8) : 1269-1286.
- [9] X.S. Gao, G. Liu, Q.F. Shi, et al. Porous Cobalt-Iron binary metal oxides nanorods as efficient oxygen evolving catalysts for water splitting [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 2017 33 (4) : 623-629.
- [10] H. Zhang, G.Q. Shen, X.Y. Liu, et al. Self-supporting NiFe LDH-MoS_x integrated electrode for highly efficient water splitting at the industrial electrolysis conditions [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2021 42 (10) : 1732-1741.
- [11] Y.Z. Zhang, X. Guo, X.Y. Song, et al. Advances in non-metallic doping of

- transition metal electrocatalysts for overall water splitting [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2024 40 (2) : 289-306.
- [12] X.H. Wang, H. Tian, X. Yu, et al. Advances and insights in amorphous electrocatalyst towards water splitting [J]. Chinese Journal of Catalysis 2023 51 : 5-48.
- [13] Y. Liu, X.D. Duan, S.S. Ren, et al. Application of metal.organic frameworks and their derivatives for water splitting and zinc.air batteries [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 22024 40 (1) : 15-32.
- [14] D. Wang. 2D materials modulating layered double hydroxides for electrocatalytic water splitting [J]. Chinese Journal of Catalysis 2022 43 (6) : 1380-1398.
- [15] C.G. Lang, Y.T. Xu, X.D. Yao. Perfecting HER catalysts via defects : Recent advances and perspectives [J]. Chinese Journal of Catalysis 22024 64 : 4-31.
- [16] Y. Pan, Y.Q. Liu, Y. Lin, et al. Metal doping effect of the M-Co₂P/Nitrogen-Doped carbon nanotubes (M = Fe, Ni, Cu) hydrogen evolution hybrid catalysts [J]. Acs Applied Materials & Interfaces 22016 8 (22) : 13890-13901.
- [17] S. Sultan, J.N. Tiwari, J.H. Jang, et al. Highly efficient oxygen reduction reaction activity of graphitic tube encapsulating nitrated Co_xFe_y Alloy [J]. Advanced Energy Materials 2018 8 (25) : 1801002.
- [18] D.Z. Wang, T.Y. Liu, J.C. Wang, et al. N, P (S) Co-doped Mo₂C/C hybrid electrocatalysts for improved hydrogen generation [J]. Carbon 2018 139 : 845-852.
- [19] J. Wang, T. Liao, Z.Z. Wei, et al. Heteroatom-Doping of non-noble metal-based catalysts for electrocatalytic hydrogen evolution: an electronic structure tuning strategy [J]. Small Methods 2021 5 (4) : 2000988.
- [20] Y.D. Cheng, J.X. Gao, H.L. Wang, et al. Structure analysis of perovskite oxides and research progress on their electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry 2021 49 (6) : 952-962.
- [21] T.F. Jaramillo, K.P. Jorgensen, J. Bonde, et al. Identification of active edge sites for electrochemical H₂ evolution from MoS₂ nanocatalysts [J]. Science 2007 137 (5834) : 100-102.
- [22] Y.L. Zhu, Q. Lin, Y.J. Zhong, et al. Metal oxide-based materials as an emerging

family of hydrogen evolution electrocatalysts [J]. *Energy & Environmental Science* 2020 13 (10) : 3361-3392.

[23] Y.M. Da, Z.L. Tian, R. Jiang, et al. Dual Pt-Ni atoms dispersed on N-doped carbon nanostructure with novel (NiPt)-N₄C₂ configurations for synergistic electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Science China-Materials* 2023 66 (4) : 1389-1397.

[24] 郭亚肖, 商昌帅, 李敬, 等. 电催化析氢、析氧及氧还原的研究进展 [J]. *中国科学:化学*, 2018 48 (08) : 926-940.

[25] Y.N. Xia, J.Q. Chi, J.H. Tang, et al. Research progress of anionic vacancies in electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2024 66 : 110-138.

[26] Y.D. Liu, F. Liu, C. Wang, et al. Oxygen Evolution Catalyst of Solid Polymer Electrolysis [J]. *Progress in Chemistry* 2018 30 (9) : 1434-1444.

[27] N.T. Suen, S.F. Hung, Q. Quan, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives [J]. *Chemical Society Reviews* 2017 46 (2) : 337-365.

[28] Y.S. Fu, M. Bi, C. Li, et al. Research progress on non-noble metal/nitrogen-doped carbon composite materials in electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Inorganic Materials* 2022 37 (2) : 163-172.

[29] Z.P. Wu, X.F. Lu, S.Q. Zang, et al. Non-noble-metal-based electrocatalysts toward the oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Functional Materials* 2020 30 (15) : 1910274.

[30] T. Binninger, G.C. Moss, Z. Rajan, et al. How to break the activity-stability conundrum in oxygen evolution electrocatalysis: mechanistic insights [J]. *Chemcatchem* 2024 16 (17) : 1-16.

[31] X. Chen, N. Zhang, K.N. Sun. 3d Transition-Metal oxides as anode micro/nano-materials for Lithium ion batteries [J]. *Progress in Chemistry* 2011 23 (10) : 2045-2054.

[32] X.H. Ji, Z.M. Wang, X.Y. Chen, et al. Overview of transition metal phosphide catalysts and hydrogen production by electrolyzed water [J]. *Chemical Journal of*

Chinese Universities-Chinese 2021 42 (5) : 1377-1394.

[33] Y.J. Li, M. Wang, S. Liu, et al. Preparation and properties of transition metal nitrides caged in N-doped hollow porous carbon sphere for oxygen reduction reaction [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2021 31 (5) : 1427-1438.

[34] S.G. Zhang, G.H. Gao, H. Zhu, et al. In situ interfacial engineering of nickel tungsten carbide Janus structures for highly efficient overall water splitting [J]. Science Bulletin 2020 65 (8) : 640-650.

[35] C.H. Zou, Y. Long, X. Zheng, et al. Preparation, Microstructure and Property of ternary transition metal boride $O_{1-x}Ru_xB_2$ [J]. Journal of Inorganic Materials 2018 33 (7) : 787-792.

[36] N. Dong, Q. Ye, M.Y. Chen, et al. Sodium-treated sepiolite-supported transition metal (Cu, Fe, Ni, Mn, or Co) catalysts for HCHO oxidation [J]. Chinese Journal of Catalysis 2020 41 (11) : 1734-1744.

[37] E.D. Yang, H.Z. Tian, K. Zhang, et al. Efficient oxygen evolution reaction of $CuCo_2O_4/NiFe$ -layered bimetallic hydroxide core-shell nanoflower sphere arrays [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 2024 40 (5) : 930-940.

[38] D. Li, W.B. Zhang, J.C. Zeng, et al. Nickel-doped Co_4N nanowire bundles as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. Science China-Materials 2021 64 (8) : 1889-1899.

[39] J. Kibsgaard, C. Tsai, K. Chan, et al. Designing an improved transition metal phosphide catalyst for hydrogen evolution using experimental and theoretical trends [J]. Energy & Environmental Science 2015 8 (10) : 3022-3029.

[40] W.L. Gu, L.F. Gan, X.Y. Zhang, et al. Theoretical designing and experimental fabricating unique quadruple multimetallic phosphides with remarkable hydrogen evolution performance [J]. Nano Energy 2017 34 : 421-427.

[41] C.C. Han, T. Wang. Understanding the catalytic performances of metal-doped Ta_2O_5 catalysts for acidic oxygen evolution reaction with computations [J]. Chemical Science 2024 15 (35) : 14371-14378.

[42] G.Q. Zhao, K. Rui, et al. Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: A Review [J]. Advanced Functional Materials 2018 28 (43) :

1803291.

- [43] Y. Pan, Y.R. Liu, J.C. Zhao, et al. Monodispersed nickel phosphide nanocrystals with different phases: synthesis, characterization and electrocatalytic properties for hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2015 3 (4) : 1656-1665.
- [44] X.B. Hou, C. Yu, T.J. Ni, et al. Constructing amorphous/crystalline NiFe-MOF@NiS heterojunction catalysts for enhanced water/seawater oxidation at large current density [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2024 61 : 192-204.
- [45] P. Jiang, Q. Liu, et al. CoP nanostructures with different morphologies: synthesis, characterization and a study of their electrocatalytic performance toward the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2014 2 (35) : 14634-14640.
- [46] Q.Y. Lv, W.W. Zhang, Z.P. Long, et al. Large-current polarization-engineered FeOOH@NiOOH electrocatalyst with stable Fe sites for large-current oxygen evolution reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2024 62 : 254-264.
- [47] M.S. Dresselhaus, I.L. Thomas. Alternative energy technologies [J]. *Nature* 2001 414 : 332-337.
- [48] M.L. Lu, X.Y. Zhang, F. Yang, et al. Surface/Interface modulation in oxygen evolution reaction [J]. *Progress in Chemistry* 2022 34 (3) : 547-556.
- [49] J. Chi, H.M. Yu. Water electrolysis based on renewable energy for hydrogen production [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2018 39 (3) : 390-394.
- [50] W. Shen, J. Jin. Surface chlorine doped perovskite-type cobaltate lanthanum for water oxidation [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2022 43 (6) : 1485-1492.
- [51] 刘诗豪, 李鑫, 赵明浩, 等. 电催化水分解析氧反应研究现状 [J]. *能源化工* 2020 41 (02) : 32-38.
- [52] Y. Huang, M. Li, W. Yang, et al. 3D ordered mesoporous cobalt ferrite phosphides for overall water splitting [J]. *Science China-Materials* 2020 63 (2) : 240-248.
- [53] H.M. Sun, Z.H. Yan, et al. Self-Supported transition-metal-based electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution [J]. *Advanced Materials* 2020 32 (3) : 1806326.
- [54] B. Dong, J.Y. Xie, Z. Tong, et al. Synergistic effect of metallic nickel and cobalt oxides with nitrogen-doped carbon nanospheres for highly efficient oxygen evolution

- [J]. Chinese Journal of Catalysis 2020 41 (11) : 1782-1789.
- [55] W.H. Niu, J.J. Shi, L.C. Ju, et al. Understanding synergism of cobalt metal and copper oxide toward highly efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. Acs Catalysis 2018 8 (12) : 12030-12040.
- [56] J. Yang, G.X. Zhu, Y.J. Liu, et al. Fe₃O₄-Decorated Co₉S₈ nanoparticles in situ grown on reduced graphene oxide : A new and efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. Advanced Functional Materials 2016 26 (26) : 4712-4721.
- [57] Y. Zhang, M.T. Shi, C.Z. Wang, et al. Vertically aligned NiS₂/CoS₂/MoS₂ nanosheet array as an efficient and low-cost electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in alkaline media [J]. Science Bulletin 2020 65 (5) : 359-366.
- [58] Y.N. Wang, Z.S. Meng, X.L. Gong, et al. Enhancing stability of Co₉S₈ by iron incorporation for oxygen evolution reaction and supercapacitor electrodes [J]. Chemical Engineering Journal 2022 431 (1) : 133980.
- [59] L.L. Zhang, X. Ding, M.Y. Cong, et al. Self-adaptive amorphous Co₂P@Co₂P/Co-polyoxometalate/nickel foam as an effective electrode for electrocatalytic water splitting in alkaline electrolyte [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2019 44 (18) : 9203-9209.
- [60] X.R. Zheng, X.P. Han, H. Liu, et al. Controllable synthesis of Ni_xSe (0.5≤x≤1) nanocrystals for efficient rechargeable Zinc-Air batteries and water splitting [J]. Acs Applied Materials & Interfaces 2018 10 (16) : 13675-13684.
- [61] 张文之, 俞小花, 沈庆峰, 等. 稀土钙钛矿型氧化物双功能催化剂的研究进展 [J]. 中国稀土学报 2023 41 (02) : 1-15.
- [62] S. Li, Y.L. Li, Z.G. Zhang, et al. LaCoO₃-modified RuO₂-TiO₂/Ti electrode as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. Journal of Applied Electrochemistry 2020 50 (6) : 723-731.
- [63] J. Suntivich, K.J. May, H.A. Gasteiger, et al. A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles [J]. Science 2011 334 (6061) : 1383-1385.
- [64] A. Grimaud, K.J. May, C.E. Carlton, et al. Double perovskites as a family of highly active catalysts for oxygen evolution in alkaline solution [J]. Nature

Communications 2013 4 : 2439.

- [65] 陈金欢, 邢茹, 刘瑞红, 等. 钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.87}\text{Dy}_{0.13}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x=0.1, 0.2$) 的磁热效应 [J]. 有色金属工程 2021 11 (07) : 7-12.
- [66] J. Sun, L. Du, B.Y. Sun, et al. Bifunctional $\text{LaMn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ perovskite oxide catalyst for oxygen reduction and evolution reactions : the optimized e(g) electronic structures by manganese dopant [J]. Acs Applied Materials & Interfaces 2020 12 (45) : 51134-51134.
- [67] M.J. Choi, T.L. Kim, J.K. Kim, et al. Enhanced oxygen evolution electrocatalysis in strained A-site cation deficient LaNiO_3 perovskite thin films [J]. Nano Letters 2020 20 (11) : 8040-8045.
- [68] Z.Y. Shui, H.Y. Tian, S.L. Yu, et al. $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ -based perovskite oxides as efficient and durable bifunctional oxygen electrocatalysts in rechargeable Zn-air batteries [J]. Science China-Materials 2023 66 (3) : 1002-1012.
- [69] S.Z. Song, J. Zhou, J. Sun, et al. Understanding the origin of high oxygen evolution reaction activity in the high Sr-doped perovskite [J]. Chinese Journal of Catalysis 2020 41 (4) : 592-597.
- [70] Bringley, Scott, S.J. La Placa, et al. Structure and properties of the $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ perovskites, Physical review B [J]. Condensed matter 1993 47 (22) : 15269-15275.
- [71] M.A. Pena, J.L. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides [J]. Chemical reviews 2001 101 (7) : 1981-2017.
- [72] J.X. Liu, M.Z. Jing, R.M. Tao, et al. Unravelling the real active center for CO oxidation- Cu^+ or Cu^{3+} : A case of model $\text{LaCuO}_3/\text{MCF}$ [J]. Fuel 2023 333 : 126303.
- [73] A. Niemczyk, Z.H. Du, A. Olszewska, et al. Effective oxygen reduction on A-site substituted $\text{LaCuO}_{3-\delta}$: toward air electrodes for SOFCs based on perovskite-type copper oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A 2019 7 (48) : 27403-27416.
- [74] Y.G. Cong, Z.B. Geng, Y. Sun, et al. Cation segregation of A-site deficiency perovskite $\text{La}_{0.85}\text{FeO}_{3-\delta}$ nanoparticles toward high-performance cathode catalysts for rechargeable LiO_2 battery [J]. Acs Applied Materials & Interfaces 2018 10 (30) : 25465-25472.
- [75] G.Y. Wang, C. Cheng, J.C. Zhu, et al. Enhanced degradation of atrazine by

- nanoscale $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite activated peroxymonosulfate: Performance and mechanism [J]. *Science of the Total Environment* 2019 673 : 565-575.
- [76] H. Provendier, C. Petit, J.-L. Schmitt, et al. Characterisation of the solid solution $\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_3$ prepared via a sol-gel related method using propionic acid [J]. *Journal of Materials Science* 1999 34 : 4121-4127.
- [77] K.M. Parida, K.H. Reddy, S. Martha, et al. Fabrication of nanocrystalline LaFeO_3 : An efficient sol-gel auto-combustion assisted visible light responsive photocatalyst for water decomposition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010 35 (22) : 12161-12168.
- [78] S. Gupta, L. Qiao, S. Zhao, et al. Highly active and stable graphene tubes decorated with FeCoNi alloy nanoparticles via a Template-Free graphitization for bifunctional oxygen reduction and evolution [J]. *Advanced Energy Materials* 2016 6 (22) : 1601198.
- [79] 陈宇翔, 何捍卫, 两步水热法制备纳米花状 $\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Ni}_3\text{S}_2$ 高效电催化剂促进碱性电解水析氧反应 [J]. *粉末冶金材料科学与工程* 2023 28 (05) : 1-12.
- [80] F. Lu, M. Zhou, Y.X. Zhou, et al. First-Row transition metal based catalysts for the oxygen evolution reaction under alkaline conditions: basic principles and recent advances [J]. *Small* 2017 13 (45) : 1701931.
- [81] S.F. Sun, X.L. Jin, B.W. Cong, et al. Construction of porous nanoscale $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ heterostructure for highly enhanced electrocatalytic oxygen evolution activity [J]. *Journal of Catalysis* 2019 397 : 1-9.
- [82] C.W. Zeng, X.X. Li, J.M. Zeng, et al. Synergistic enhancement of catalytic water electrolysis performance of iron-cobalt-based materials by oxygen vacancies and phosphorus doping [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 2023 39 (2) : 202-210.
- [83] 曹稳利, 程鑫, 禹媛媛, 等. 钴镍金属氧化物碳纳米纤维复合材料的制备及其电化学性能研究 [J]. *当代化工* 2023 52 (01) : 102-106.
- [84] 彭立山, 魏子栋. 高性能电解水电极催化材料的设计及产品工程 [J]. *化学进展* 2018 30 (01) : 14-28.
- [85] A. Dutta, N. Pradhan, Developments of metal phosphides as efficient OER

- precatalysts [J]. *Journal of Physical Chemistry Letters* 2017 8 (1) : 144-152.
- [86] W.X. Chen, Y.J. Hu, P. Peng, et al. Multidimensional Ni-Co-sulfide heterojunction electrocatalyst for highly efficient overall water splitting [J]. *Science China-Materials* 2022 65 (9) : 2421-2432.
- [87] H. Su, J. Jiang, S.J. Song, et al. Recent progress on design and applications of transition metal chalcogenide-associated electrocatalysts for the overall water splitting [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2023 44 : 7-49.
- [88] L.L. Zhang, S.Y. Jiang, W. Ma, et al. Oxygen reduction reaction on Pt-based electrocatalysts: Four-electron vs. two-electron pathway [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2022 43 (6) : 1433-1443.
- [89] C. Tang, H.F. Wang, Q. Zhang, Multiscale principles to boost reactivity in gas-involving energy electrocatalysis [J]. *Accounts of Chemical Research* 2018 51 (4) : 881-889.
- [90] W.J. Shang, X. Deng, B.H. Wang, et al. Preparation and electrocatalytic performance of MoSe₂/Co.MOF/NF for oxygen evolution reaction [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 2024 40 (1) : 79-87.
- [91] X.Y. Xu, W.F. Zhao, L. Wang, et al. Anion substitution induced vacancy regulating of cobalt sulfoselenide toward electrocatalytic overall water splitting [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2023 630 : 580-590.
- [92] X.H. Zhang, A.P. Wu, D.X. Wang, et al. Fine-tune the electronic structure in Co-Mo based catalysts to give easily coupled HER and OER catalysts for effective water splitting [J]. *Applied Catalysis B-Environmental* 2023 328 : 122474.
- [93] D. Khalafallah, Y.X. Zhang, H. Wang, et al. Energy-saving electrochemical hydrogen production via co-generative strategies in hybrid water electrolysis: Recent advances and perspectives [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2023 55 : 44-115.
- [94] R. Huang, Y.Z. Wen, H.S. Peng, et al. Improved kinetics of OER on Ru-Pb binary electrocatalyst by decoupling proton-electron transfer [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2022 43 (1) : 130-138.
- [95] T. Huang, T. Shen, M.X. Gong, et al. Ultrafine Ni-B nanoparticles for efficient hydrogen evolution reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2019 40 (12) :

1867-1873.

[96] Y.Z. Luo, P. Wang, S.S. Wu, et al. Simultaneous heterostructure engineering and Mn doping modulation of Ni₂P nanosheet arrays for enhanced electrocatalytic water splitting [J]. *Science China-Materials* 2022 65 (7) : 1814-1824.

[97] Q.G. Liu, J.G. Ma, C. Chen, Rational design and precise manipulation of nano-catalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2022 43 (4) : 898-912.

[98] Y. Wu, J.F. Yang, M. Zheng, et al. Two-dimensional cobalt ferrite through direct chemical vapor deposition for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2023 55 : 265-277.

[99] Y. Wang, Y. Han. Transition-metal oxides with peak oxygen vacancy content for oxygen electrocatalysis [J]. *Science China-Materials* 2023 66 (11) : 4357-4366.

[100] K.Y. Wang, C. Liang, S.Y. Li, et al. Oxygen vacancy-rich nickel-iron hydroxides-derived phosphide with superaerophobic nanoarray morphology for robust overall water splitting [J]. *Science China-Materials* 2023 66 (7) : 2662-2671.

[101] K. Wang, F. Tang, X.Z. Yao, et al. Chemical vapor deposition of two-dimensional transition metal sulfides on carbon paper for electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *New Carbon Materials* 2022 37 (6) : 1183-1191.

[102] F. Wei, Floating Carbide Solid Catalyst for growing carbon nanotubes with controlled structure [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2020 36 (11) : 2001022.

[103] R. Qin, P.Y. Wang, C. Lin, et al. Transition metal nitrides: activity origin, synthesis and electrocatalytic applications [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2021 37 (7) : 2009099.

[104] X.L. Sun, Green Synthesis and electrocatalysis of P-Rich noble metal phosphides [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2021 37 (7) : 2011077.

[105] Z.X. Wu, Y.X. Gao, Z.X. Wang, et al. Surface-enriched ultrafine Pt nanoparticles coupled with defective CoP as efficient trifunctional electrocatalyst for overall water splitting and flexible Zn-air battery [J]. *Chinese Journal of Catalysis* 2023 46 : 36-47.

[106] Q. Liu, X.S. Wang, J.L. Wang, et al. Spatially controlled Two-dimensional heterostructures via ssolution-phase growth [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2019 35

(10) : 1099-1111.

[107] S. Liu, K. Wang, M.X. Yang, et al. Rationally designed $\text{Mn}_{0.2}\text{Cd}_{0.8}\text{S}@\text{CoAl}$ LDH S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen production [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2022 38 (7) : 2109023.

[108] M.M. Fan, X.J. Wen, Z.Y. Tao, et al. Construction and photoelectrochemical water oxidation performance of $\text{BiVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ homotypic heterojunction photoanode [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 2023 39 (1) : 23-31.

[109] H.C. Zhang, X.Y. Zhu, Recent advances in nanofiber-based flexible transparent electrodes [J]. *International Journal of Extreme Manufacturing* 2023 5 (3) : 032005.

[110] J.G. Kang, Y.I. Kim, D.W. Cho, et al. Synthesis and physicochemical properties of $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 nanostructures [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2015 40 : 737-743.

[111] K.L. Li, S. Chen, M.B. Li, et al. Plasma-catalyzed ammonia synthesis over $\text{La}(\text{OH})_3$ catalyst: Effects of basic sites, oxygen vacancies, and H_2 plasma treatment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2024 59 : 1287-1296.

[112] K. Yu, H.Y. Yang, H. Zhang, et al. Immobilization of oxyanions on the reconstructed heterostructure evolved from a bimetallic oxysulfide for the promotion of oxygen evolution reaction [J]. *Nano-Micro Letters* 2023 15 (1) : 186.

[113] Z. Zhang, Z.Q. Wang, Interface engineering of porous $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{La}(\text{OH})_3@\text{Cu}$ nanowire heterostructures for high efficiency hydrogen evolution and overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A* 2023 11 (8) : 4355-4364.

[114] S. Surender, M.N. Kavipriyah, S. Balakumar, Synergistic effect in g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CuO}$ nanohybrid structures as efficient electrode material for supercapacitor applications [J]. *Inorganic Chemistry Communications* 2023 150 : 110557.

[115] W. Yu, J.C. Zhao, M.Wang. Thermal conductivity enhancement in thermal grease containing different CuO structures [J]. *Nanoscale Research Letters* 2015 10 : 113.

[116] M. Chaudhary, M. Singh, A. Kumar, et al. Experimental investigation of Co and Fe-Doped CuO nanostructured electrode material for remarkable electrochemical performance [J]. *Ceramics International* 2021 47 (2) : 2094-2106.

- [117] F. Wang, N. Ta, Y. Li, et al. $\text{La}(\text{OH})_3$ and $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ nanorod catalysts for Claisen-Schmidt condensation [J]. Chinese Journal of Catalysis 2014 35 (3) : 437-443.
- [118] Y.P. Liu, X. Liang, L. Gu, et al. Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours [J]. Nature Communications, 2018 9 : 2609.
- [119] Y. Lu, X.N. Jin, X. Li, et al. Controllable preparation of superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{La}(\text{OH})_3$ inorganic polymer for rapid adsorption and separation of phosphate [J]. Polymers 2023 15 (1) : 248.
- [120] X. Shang, B. Dong, Y.M. Chai. In-situ electrochemical activation designed hybrid electrocatalysts for water electrolysis [J]. Science Bulletin 2018 63 (13) : 853-876.
- [121] F. Yang, D.H. Deng, X.L. Pan, et al. Understanding nano effects in catalysis [J]. National Science Review 2015 2 (2) : 183-201.
- [122] Y.N. Wang, L.A. Wang, K.X. Zhang, et al. Electrocatalytic water splitting over perovskite oxide catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis 2023 50 : 109-125.
- [123] C. Yin, F.L. Yang, S.L. Wang, et al. Heterostructured $\text{NiSe}_2/\text{MoSe}_2$ electronic modulation for efficient electrocatalysis in urea assisted water splitting reaction [J]. Chinese Journal of Catalysis 2023 51 : 225-236.
- [124] Z.Z. Wu, J. Bai, F.L. Lai, et al. Atomically dispersed platinum supported onto nanoneedle-shaped protonated polyaniline for efficient hydrogen production in acidic water electrolysis [J]. Science China-Materials 2023 66 (7) : 2680-2688.
- [125] G.L. Li, T.Y. Wang, Y.C. Liu, et al. Layered $\text{NiFeCo-LDH-Ti}_6\text{C}_{3.75}$ catalyst: preparation and performance for oxygen evolution reaction [J]. Journal of Inorganic Materials 2023 38 (7) : 823-829.
- [126] Q. Zhang, K. Lian, G.C. Qi, et al. High-entropy alloys in water electrolysis: Recent advances, fundamentals, and challenges [J]. Science China-Materials 2023 66 (5) : 1681-1701.
- [127] Z.B. Wang, Activity and stability of catalysts for electrocatalytic water splitting in acidic media [J]. Science China-Materials 2024 67 (4) : 1124-1128.

- [128] B.J. Ma, R.S. Zhang, K.Y. Lin, et al. Large-scale synthesis of noble-metal-free phosphide/CdS composite photocatalysts for enhanced H₂ evolution under visible light irradiation [J]. Chinese Journal of Catalysis 2018 39 (3) : 527-533.
- [129] Y. Li, K. Wang, X. Wang, et al. Rare earth-incorporated high entropy oxides for energy and environmental catalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis 2024 61 : 54-70.
- [130] X. Kang, Q.M. Yu, T.H. Zhang, et al. A perspective on interface engineering of transition metal dichalcogenides for high-current-density hydrogen evolution [J]. Chinese Journal of Catalysis 2024 56 : 9-24.
- [131] F.J. Shao, Z.H. Yao, Y. Gao, Geometric and electronic effects on the performance of a bifunctional Ru₂P catalyst in the hydrogenation and acceptorless dehydrogenation of N-heteroarenes [J]. Chinese Journal of Catalysis 2021 42 (7) : 1185-1194.
- [132] J.F. Chang, Y. Xiao, Z.Y. Luo, et al. Recent progress of non-noble metal catalysts in water electrolysis for hydrogen production [J]. Acta Physico-Chimica Sinica 2016 32 (7) : 1556-1592.
- [133] A. Al-Salihiy, C. Liang, A. Salah, et al. Ultralow Ru-doped NiMoO₄@Ni₃(PO₄)₂ core-shell nanostructures for improved overall water splitting [J]. Chinese Journal of Catalysis 2024 60 : 360-375.
- [134] S.S. Tong, X.J. Wang, Q.C. Li, et al. Progress on electrocatalysts of hydrogen evolution reaction based on carbon fiber materials [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry 2016 44 (9) : 1447-1456.
- [135] L.F. Yuan, W.Y. Li, G.Y. Xu, et al. Behavior characterization of hydrogen species on ZnO electrode during electrolytic reduction of water [J]. Chinese Journal of Chemical Physics 2023 36 (3) : 313-318.
- [136] C.G. Cheng, W.D. Ao, H.J. Ren, et al. Amorphous versus crystalline CoS_x anchored on CNTs as heterostructured electrocatalysts toward hydrogen evolution reaction [J]. Science China-Materials 2023 66 (1) : 1383-1388.
- [137] Q.X. Zhou, C.X. Xu, Y.X. Li, et al. Synergistic coupling of NiFeZn-OH nanosheet network arrays on a hierarchical porous NiZn/Ni heterostructure for highly efficient water splitting [J]. Science China-Materials 2022 65 (5) : 1207-1216.

- [138] H. Zhang, Y.L. Wang, B. Zhang, et al. Interwoven N-doped carbon nanotubes with capped Ni-doped FeP as double-functional electrocatalysts for overall seawater electrolysis [J]. *Science China-Materials* 2023 66 (12) : 4630-4638.
- [139] S. Zhao, L.M. Deng, Y.X. Xiong, et al. Engineering metal-organic framework nanosheets with electronically modulated in-plane heterojunctions for robust high-current-density water splitting [J]. *Science China-Materials* 2023 66 (4) : 1373-1382.
- [140] J. Li, W. Liu, Y.X. Ding, et al. Composition modulation of Cu/Cu₂O/CuO nanoparticles supported on carbon for p-nitrophenol reduction [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2019 36 (6) : 851-859.
- [141] C.J. Chang, C.W. Kang, A. Pundi. Effect of calcination-induced oxidation on the photocatalytic H₂ production performance of cubic Cu₂O/CuO composite photocatalysts [J]. *Catalysts* 2024 14 (12) : 926.
- [142] X. Jin, J. Li, Y.T. Cui, et al. Cu₃P-Ni₂P hybrid hexagonal nanosheet arrays for efficient hydrogen evolution reaction in alkaline solution [J]. *Inorganic Chemistry* 2019 58 (17) : 11630-11635.
- [143] H. Wang, G.M. Su, B.R. Barnett, et al. Understanding 2p core-level excitons of late transition metals by analysis of mixed-valence copper in a metal-organic framework [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2024 26 (15) : 11980-11987.
- [144] Z.W. Fu, J.T. Hu, W.L. Hu, et al. Quantitative analysis of Ni²⁺/Ni³⁺ in LiNi_xMn_yCo_zO₂ cathode materials: Non-linear least-squares fitting of XPS spectra [J]. *Applied Surface Science* 2018 441 : 1048-1056.
- [145] Y.F. Hu, Q. Xiao, D. Wang, et al. Hard X-ray photoelectron spectra (HXPES) of bulk non-conductor vitreous SiO₂: Minimum linewidths and surface chemical shifts [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2015 202 : 115-121.
- [146] M.A. Korotin, D.W. Boukhvalov, N.V. Gavrilo, et al. Mixed Substitution in P-Doped Anatase TiO₂ Probed by XPS and DFT [J]. *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics* 2018 255 (4) : 1700477.
- [147] Q.P. Huang, G.J. Xia, B. Huang, et al. Activating lattice oxygen by a defect-engineered Fe₂O₃-CeO₂ nano-heterojunction for efficient electrochemical water

- oxidation [J]. *Energy & Environmental Science* 2024 17 (14) : 5260-5272.
- [148] J. Li, T.Y. Liu, S.A. Yao, et al. First principles study on the property of O vacancy in LuPO_4 crystal [J]. *Journal of Inorganic Materials* 2019 34 (8) : 879-884.
- [149] C. Crago, A. Aleman. Effects of iron impurities and content on electrochemical performance and oxygen evolution selectivity of Nickel catalysts for ethanol oxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2025 147 (5) : 3925-3930.
- [150] Y.B. Zhang, Z. Zhang, X.X. Zhang, et al. Research progress on NiCo-LDH electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2025 102 : 304-320.
- [151] L. Yu, X.C. Ma, Q. Liang, NiMn metal-organic phosphate spheres with potential for electrochemical water oxidation in neutral media [J]. *Materials Chemistry and Physics* 2025 334 : 130436.
- [152] Y. Liu, L. Ji, D. Xu. Construction of crystalline/amorphous $\text{Ni}_2\text{P}/\text{FePO}_x/\text{graphene}$ heterostructure by microwave irradiation for efficient oxygen evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2025 683 : 474-483.
- [153] Z. Lu, Y.F. Guo, S.L. Li, et al. In situ synthesis of ternary Ni-Fe-Mo nanosheet arrays for OER in water electrolysis [J]. *Molecules* 2025 30 (1) : 177.
- [154] K.X. Wang, Z.G. Luo, B. Xiao, et al. S-scheme $\text{Cu}_3\text{P}/\text{TiO}_2$ heterojunction for outstanding photocatalytic water splitting [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2023 652 : 1908-1916.
- [155] H.B. Liu, J. Gao, X.C. Xu. Oriented construction Cu_3P and Ni_2P heterojunction to boost overall water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal* 2022 448 : 137706.
- [156] Y.J. Xing, H. Xue, J. Sun, et al. Cu_3P -Induced charge-oriented transfer and surface reconstruction of Ni_2P to achieve efficient oxygen evolution activity [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* 2024 40 (3) : 2304046.
- [157] J.Q. Guo, Z.X. Zhan, T. Lei, et al. Electrochemical tuning of a $\text{Cu}_3\text{P}/\text{Ni}_2\text{P}$ hybrid for a promoted hydrogen evolution reaction [J]. *Dalton Transactions* 2022 51 (37) : 14329-14337.
- [158] Y.S. Du, Z.F. Hou, X. Yu, et al. Heterogeneous $\text{Cu}_{1.92}\text{S}@ \text{Cu}_3\text{P}/\text{Ni}_2\text{P}$ nanospheres on Nickel foam for effective electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *European*

Journal of Inorganic Chemistry 2023 26 (16) : e202200682.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 侯伟莉,张 影,尚吉花,孙宇峰,梁丹丹*. 钙钛矿氧化物 LaCuO_3 的电子结构调控及电催化析氧性能 [J]. 功能材料 2024 5 (55) : 05001-05008.
- [2] LIANG Dandan† HOU Weili† ZHANG Ying SHANG Jihua REN Haibo SUN Yufeng*. Phosphorus Doping Heterostructure $\text{La}(\text{OH})_3@\text{CuO}@\text{NF}$ as an Advanced Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction [J]. International Journal of Electrochemical Science 2024 19 : 100826.

致 谢

在这漫长的求学之路上，我如同一位孤独的行者，跋涉于知识的荒野，寻觅着真理的微光。而今，当我驻足回望，心中不禁涌起万千感慨。这段旅程，虽充满艰辛与挑战，却也因无数人的陪伴与支持而显得温暖而充实。

首先，我要衷心感谢我的导师孙宇峰教授和梁丹丹老师。感谢您在学术道路上对我的悉心指导和无私帮助。从论文选题、研究方法到论文撰写，您始终耐心细致地给予我指导和鼓励。您们渊博的学识、严谨的治学态度和高尚的人格魅力深深影响着我，是我终身学习的榜样。您们不仅教会了我如何做研究，更教会了我如何做人，这将使我受益终身。

感谢材料科学与工程学院的各位老师，感谢您在课堂上倾囊相授，在课外答疑解惑。您们严谨的治学态度、渊博的专业知识和诲人不倦的高尚师德，为我树立了学习的榜样，也为我今后的学习和工作指明了方向。特别感谢朱协彬老师、陶峰老师等，您的课程让我受益匪浅，为我的论文写作奠定了坚实的理论基础。感谢我的同门师兄师姐们，感谢你们在学习和生活中给予我的帮助和陪伴。与你们一起度过的时光将成为我人生中美好的回忆。特别感谢任海波老师，在论文写作过程中给予我宝贵的建议和帮助；感谢张高举师弟，在实验过程中给予我无私的帮助和支持。感谢我的室友和同学们，感谢你们在生活上对我的关心和照顾，在学习上对我的帮助和鼓励。与你们一起度过的快乐时光，将成为我人生中最宝贵的财富。感谢我的家人，感谢你们一直以来对我的理解、支持和鼓励。你们是我最强有力的后盾，是我不断前行的动力源泉。特别感谢我的父母，你们无私的爱和奉献是我前进的动力，你们永远是我最强有力的后盾。最后，我要感谢所有曾经帮助过我的人，感谢你们在我成长的道路上给予的关心和支持。

在论文写作过程中，我参考了大量的文献资料，在此向所有被引用和参考过的文献作者表示衷心的感谢！

“路漫漫其修远兮，吾将上下而求索。”未来的路或许依然充满未知与挑战，但我相信，只要心怀感恩，脚踏实地，终将抵达心中的彼岸。愿这段求学的岁月，成为我人生中最宝贵的财富，愿所有帮助过我的人，都能在未来的日子里，收获属于自己的幸福与辉煌。