



# Mo掺杂 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的电催化析氧、析氢性能研究

柯文学, 李俊贤, 杨广俊, 梁萍, 张弛\*  
(五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529020)

**摘要:** 电解水制氢是一种清洁、高效和安全的制氢手段, 极具发展潜力的制氢手段。电解水制氢过程中, 阳极析氧(OER)和阴极析氢(HER)动力学缓慢, 需要较高的过电位突破能量壁垒, 导致耗能较高。高效OER和HER催化剂的使用是提高电解水效率的关键, 开发高活性、高稳定性和低成本的OER和HER双功能电催化剂, 可极大促进电解水制氢的产业化发展。钙钛矿氧化物(结构式 $\text{ABO}_3$ )电催化剂具有储量丰富、结构与成分易调控等优点, 在电催化水分解制氢催化剂的研究中广受关注。钙钛矿氧化物的B位离子掺杂是增强其电催化活性的常见策略, 合理选择B位掺杂元素的种类和含量, 不仅可调控钙钛矿氧化物的晶体结构、获得更高的催化活性, 还可赋予其双功能催化性能。以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 钙钛矿氧化物为原料, 通过高价Mo离子掺杂, 采用固相合成法制备了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM,  $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ )系列钙钛矿材料, 研究了Mo掺杂量(质量分数)对钙钛矿材料电催化析氧和析氢性能的影响。结果表明, 掺杂少量Mo元素, 不会改变LSCM的物相和微观形貌, 但可有效提升OER和HER的催化活性, 其主要原因是Mo掺杂改变了Co的价态、氧空位和晶体结构对称性。适量Mo元素掺杂对LSC钙钛矿氧化物的析氢和析氧性能均有提高, 但随着Mo掺杂量增多, LSCM的OER和HER催化活性均开始下降。当Mo质量分数为5%时,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM-5)具有最优的OER和HER催化活性, 在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下, OER和HER过电位分别为457和320 mV, Tafel斜率分别为89和32  $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。本研究证明, B位Mo掺杂, 对开发低成本、高性能的析氢和析氧双功能钙钛矿氧化物电催化剂具有一定实用价值。

**关键词:** 钙钛矿氧化物;  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ ; 点解水制氢; Mo离子掺杂; 固相合成法; 析氢析氧性能; 双功能电催化剂; 催化活性

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2024)02-0225-10

**引文格式:** 柯文学, 李俊贤, 杨广俊, 等. Mo掺杂 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的电催化析氧、析氢性能研究[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(2): 225-234.

KE Wenxue, LI Junxian, YANG Guangjun, et al. Study on the Electrocatalytic Oxygen and Hydrogen Evolution Performance of Mo-Doped  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Materials Research and Application, 2024, 18(2): 225-234.

## 0 引言

化石能源的过度使用和二氧化碳的大量排放造成了能源枯竭和环境污染问题, 因此寻找清洁和可再生的新能源迫在眉睫<sup>[1-3]</sup>。由于氢气的燃烧产物仅有水, 以及其具有较高的能量密度(约为 $14 \times 10^7\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 被认为是理想的清洁能源之一<sup>[4-6]</sup>。目前, 在众多制氢技术中, 电解水无疑是一种清洁、高效和安全的制氢技术<sup>[7]</sup>。电解水制氢分为阳极析氧反应(OER)和阴极析氢反应(HER)两个吸热半反应, 他们需要较高的过电位才可突破能量壁垒<sup>[8]</sup>。因此, 高效OER和HER催化剂的使用是提高电解水效率的关键。常见的OER电催化剂为含Ir和Ru等贵

金属的氧化物(如 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 等), 而成熟的商用HER催化剂为Pt及其他含Pt的材料<sup>[9-11]</sup>。然而, 贵金属的稀缺性, 阻碍了其在制氢工业中的大规模应用<sup>[12]</sup>。因此, 寻找储量丰富且成本低的非贵金属电催化剂是解决催化剂成本问题的关键。

钙钛矿氧化物是一种多元金属氧化物, 结构通式为 $\text{ABO}_3$ , 其中A为碱土金属元素(Ba、Sr等)、碱金属元素(Li、Na等)或稀土金属元素(La、Pr等), B为过渡金属元素(Mn、Co、Fe、Ni等)<sup>[13]</sup>。钙钛矿氧化物具有丰富的结构可调性, 可以将A、B位离子替换或部分替换为多种不同半径及化合价的金属离子, A和/或B阳离子的取代可以改变钙钛矿氧化物

收稿日期: 2023-12-29

基金项目: 广东省普通高校重点领域专项(智能制造)项目(2020ZDZX2063)

作者简介: 柯文学, 硕士研究生, 研究方向为新能源材料与器件。E-mail: 2261597001@qq.com。

通信作者: 张弛, 博士, 副教授, 研究方向为纳米多孔金属和钙钛矿氧化物。E-mail: chizhang@wyu.edu.cn。

的晶体和电子结构特性,从而提升其催化性能,因此常被用作 OER 等催化剂。Sr-Co 基钙钛矿是钙钛矿氧化物中研究较多的材料,其中  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})-(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})-(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  和  $\text{Sr}(\text{Fe}, \text{Ti})\text{CoO}_{3-\delta}$  等电催化剂材料已被广泛研究<sup>[2,10-11,14-16]</sup>。A. Ashok 等<sup>[17]</sup>研究了  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  和  $\text{Ni}$ ) 钙钛矿材料在碱性介质中的 OER 和氧还原反应 (ORR) 的电催化性能,结果发现:  $\text{LaCoO}_3$  具有最佳的 OER 催化活性, OER 催化活性递减顺序为  $\text{LaCoO}_3 > \text{LaNiO}_3 > \text{LaCrO}_3 > \text{LaMnO}_3 > \text{LaFeO}_3$ ;  $\text{LaMnO}_3$  具有最佳的 ORR 催化活性, ORR 催化活性递减顺序为  $\text{LaMnO}_3 > \text{LaCoO}_3 > \text{LaFeO}_3 > \text{LaCrO}_3$ ; 稳定性结果表明,  $\text{LaCoO}_3$  比  $\text{LaMnO}_3$  更稳定。而 Jiang 等<sup>[18]</sup>采用溶胶-凝胶法合成  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  和  $1.0$ ) 钙钛矿样品,同时研究了其 OER 和 ORR 的催化活性和稳定性,结果表明:样品的电催化活性与 Mn 浓度有关, Mn 的引入可以显著提高  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  的含量,由于  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  的相对强度较高,最佳的 Mn 掺杂量可以提高材料的电导率和表面活性;其中,  $\text{LaCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$  表现出最好的 OER 和 ORR 双功能催化活性和稳定性。此外, Wang 等<sup>[19]</sup>通过溶胶-凝胶法合成  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  (LSCM,  $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  和  $1$ ) 钙钛矿,系统地研究了 LSCM 材料的晶体结构、形态、Co/Mn 价态和氧吸附/解吸行为,同时研究了其 ORR 和 OER 的催化活性及在锌空气电池中的应用,表明用 Mn 替代 Co 可以有效地提高  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  钙钛矿的 ORR 和 OER 活性。引入阳离子掺杂剂是提高钙钛矿电催化性能的有效策略,特别是高价非 3d 金属掺杂更为有效,它可以调节 3d 过渡金属氧化物催化剂的电子结构,优化对 OER 中间体的吸附能,从而提高催化剂的活性和稳定性<sup>[20]</sup>。Mo<sup>6+</sup> 是一种典型的高价 4d 过渡金属离子,其可以掺杂到钴氧化物的晶格中取代  $\text{Co}^{3+}$ 。Liu 等<sup>[21]</sup>通过将 Mo<sup>6+</sup> 掺杂到  $\text{FeCoMo}$  基电催化剂,设计了一种高效的 OER 催化剂,在电流密度  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下获得了 277 mV 的过电位。Huang 等<sup>[22]</sup>提出了一种等离子体辅助策略来开发 Mo 掺杂的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米针阵列,该阵列具有优良的 OER 催化活性,在电流密度  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下获得了 314 mV 的过电位。

钙钛矿氧化物用作 OER 催化剂的研究已经取得丰硕成果,然而其用作优越的 OER 和 HER 双功能催化剂的研究仍然有限<sup>[23]</sup>。本文以  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) 钙钛矿氧化物为研究对象,通过在 Co 位上进行少量 Mo 掺杂来提升钙钛矿氧化物的析氧和析氢性能,从而探索制备双功能电催化剂。

## 1 实验与表征

### 1.1 材料合成

材料合成所用的原料为  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$  和乙醇,其中  $\text{SrCO}_3$  由上海沪试公司生产,其余为阿拉丁公司生产,所有原料均为分析纯。采用固相合成法制备  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$  和  $0.2$ ) 钙钛矿材料,简称 LSC、LSCM-5、LSCM-10 和 LSCM-20。首先,根据相应的化学计量比分别称量所需要的  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_3$ ,然后将他们加入到装有适量乙醇的氧化锆球磨罐中,用 SFM-1 型行星式球磨机球磨混合材料 5 h,使之混匀,球磨机的转速为  $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。然后,将研磨后的材料在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  的恒温鼓风干燥箱中干燥 4 h。最后,把干燥后的粉末置于氧化铝坩埚中,使用箱式高温炉在  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  下空气中煅烧 5 h,自然冷却后得到钙钛矿氧化物样品。

### 1.2 表征

使用 X 射线衍射仪 (PANalytical X'pert Pro MFD, Cu K $\alpha$  射线、波长  $0.15418 \text{ nm}$ ),对合成的钙钛矿材料进行 X 射线衍射 (XRD) 测试,以获得其相结构信息。使用配备能量色散光谱仪 (EDS, Oxford) 的扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Sigma 500),研究钙钛矿材料的微观结构和元素分布。

### 1.3 电化学测试

使用三电极系统的电化学工作站 (Bio-Logic SAS (SP-240)),对催化剂进行电化学性能测试评估。称量催化剂和碳粉 (XC-72R) 各 5 mg,将他们混溶于  $1500 \mu\text{L}$  的异丙醇溶液 (色谱级,纯度  $99.8\%$ ) 和  $500 \mu\text{L}$  的乙醇 (色谱级,纯度  $\geq 99.8\%$ ) 溶液中,然后再加入  $50 \mu\text{L}$  的 Nafion 溶液 (质量分数  $5\%$ ),用超声混合溶液 60 min 左右,制备得到催化剂浆料。将  $30 \mu\text{L}$  的催化剂浆料滴铸在旋转圆盘玻碳电极 (表面负载面积  $0.196 \text{ cm}^2$ ) 上作为工作电极,碳棒、 $\text{Hg}/\text{HgO}$  ( $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$ ) 电极分别用作对电极和参比电极。使用线性扫描伏安法 (LSV) 和循环伏安法 (CV) 等方法,测试电催化剂的 OER 和 HER 活性,评估其催化性能。

在进行线性扫描伏安 (LSV)、电化学阻抗谱 (EIS) 和循环伏安 (CV) 测试之前,在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KOH}$  电解液中通气 (氧气或氮气) 30 min 以达到氧气饱和 (OER) 或氮气饱和 (HER),测试过程中持续通气。在扫描速率  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  和电位区间  $0.1-0.9 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ ) 条件下进行 LSV 测试,在起始电位  $0.75 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{HgO}$ )、振幅  $10 \text{ mV}$  和频率为  $1000 \text{ kHz}-0.1 \text{ Hz}$  的条件下进行 EIS 测试,在电位  $0.2-0.25 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/$

HgO)和不同扫描速率(20、40、60、80和100 mV·s<sup>-1</sup>)下进行CV测试。其中,对LSV曲线中的电位做iR补偿以校准溶液电阻的影响,将电极电势转换为可逆氢电极(Reversible hydrogen electrode, RHE),转换公式  $E(\text{vs. RHE}) = E(\text{vs. Hg/HgO}) + 0.059 \text{ pH} + 0.098$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

为分析所得样品的晶体结构,使用X射线衍射仪对制备得到的粉末样品进行测试,结果如图1所

示。从图1可见:所制备的LSC主要衍射峰在23.24、32.90、33.18、40.65、47.42、58.90、59.39和68.96°处,分别对应(012)、(110)、(114)、(202)、(024)、(300)、(214)和(220)晶面,与La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>CoO<sub>3</sub>相(PDF # 87-1079)符合;掺杂后的样品在27.66和45.05°附近处出现杂峰,而且随着掺杂Mo含量的增加峰强度增大,其原因是掺杂后产生了含Mo的氧化物La<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>相(PDF#45-0407)或SrMoO<sub>4</sub>相(PDF#85-0586);以未掺杂Mo元素的LSC的衍射峰为基准,掺杂了Mo元素的其他3个样品的衍射峰均向小角度发生了偏移。

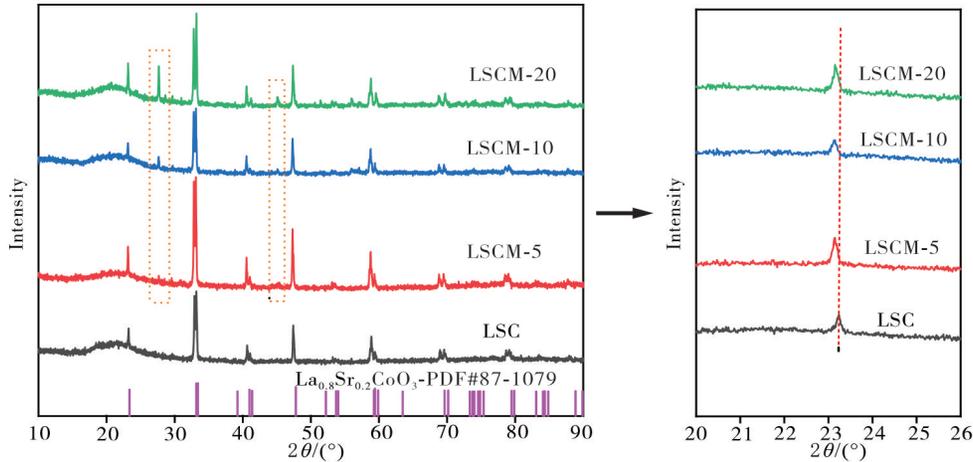


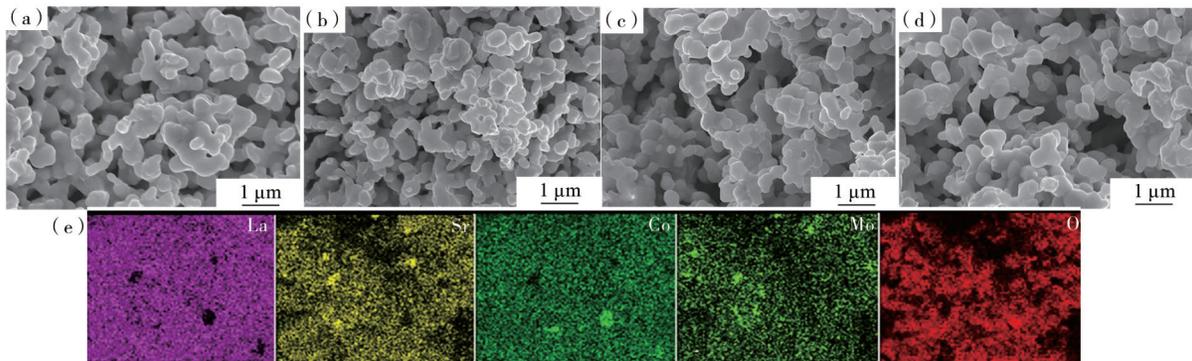
图1 样品LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的XRD图

Figure 1 XRD patterns of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20

由布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$  可知,入射波长不变时, $\theta$ 变小( $\theta < 90^\circ$ ),则晶面间距( $d$ )变大。由于6配位的Mo<sup>3+</sup>的离子半径为0.69 nm、Mo<sup>4+</sup>的为0.65 nm,均比6配位的Co<sup>3+</sup>离子半径(0.61 nm)大<sup>[24]</sup>。因此,晶面间距的增大说明样品中成功掺入了Mo元素。

### 2.2 微观形貌及元素分布

通过SEM对样品进行微观形貌观察,结果如图2所示。从图2可见:掺杂前后样品的表面形貌均无太大的变化,均呈现相连颗粒状且表面相对光滑,颗粒尺寸在0.2—1.5 μm之间;以LSCM-5为代表对



(a)—LSC;(b)—LSCM-5;(c)—LSCM-10;(d)—LSCM-20;(e)—LSCM-5的EDS元素分布图。

(a)—LSC;(b)—LSCM-5;(c)—LSCM-10;(d)—LSCM-20;(e)—corresponding EDS elemental distribution maps of LSCM-5.

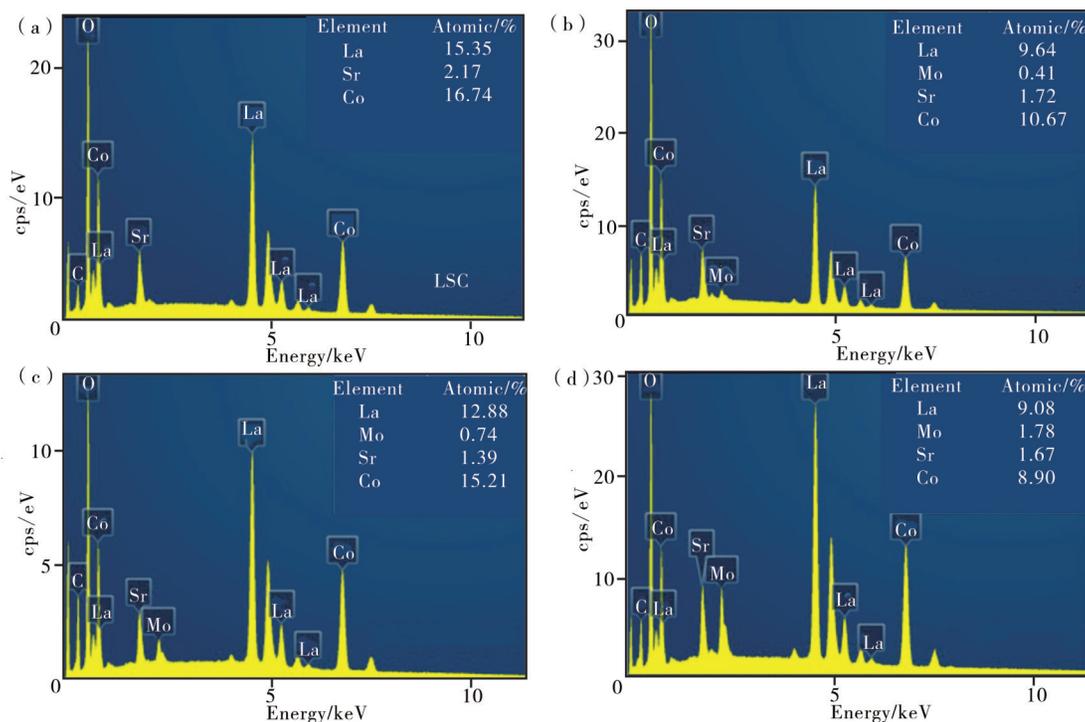
图2 样品的SEM图及LSCM-5的EDS元素分布图

Figure 2 SEM images of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20, and corresponding EDS elemental distribution maps of LSCM-5

样品做了能谱元素分布分析,发现元素La、Sr、Co、Mo和O分布均匀。

为了进一步探究所得样品的元素含量(原子百分数),对样品做了EDS元素成分分析,结果如图3所示。从图3可见:对于LSC样品,主要元素含量分

别为La占15.35%、Sr占2.17%、Co占16.74%,与初始设计的元素含量接近;其他3个掺杂Mo的样品的元素含量也符合设计结果,如LSC-5样品中各元素含量分别为La占9.64%、Sr占1.72%、Co占10.67%、Mo占0.41%。



(a)—LSC;(b)—LSCM-5;(c)—LSCM-10;(d)—LSCM-20。

图3 样品LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的EDS能谱及元素含量

Figure 3 EDS spectra and corresponding element contents of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20

表1为样品中元素Mo与Co及A位与B位的元素原子分数的比值。由表1可知,样品LSC中A位上元素La、Sr与B位上元素Co的原子分数比值为1.047,LSC-5中元素Mo与Co的原子分数比值为0.038、A位上元素La、Sr与B位上元素Co、Mo的原子分数比值为1.025,LSC-10中元素Mo与Co的原

子分数比值为0.049、A位上元素La、Sr与B位上元素Co、Mo的原子分数比值为0.895,LSC-20中元素Mo与Co的原子分数比值为0.2、A位上元素La、Sr与B位上元素Co、Mo的原子分数比值为1.007。从样品EDS的元素含量结果中可知,所得样品的组成成分与设计成分相符。

表1 样品中元素Mo、Co及A位、B位元素的原子分数比值

Table 1 Atomic concentration ratio of Mo:Co and Atomic concentration ratio of A:B site of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20

催化剂	$m_{\text{Mo}}:m_{\text{Co}}/\%$	$m_{(\text{La}+\text{Sr})}:m_{(\text{Co}+\text{Mo})}/\%$
LSC	—	1.047
LSCM-5	0.038	1.025
LSCM-10	0.049	0.895
LSCM-20	0.200	1.007

## 2.3 催化性能测试

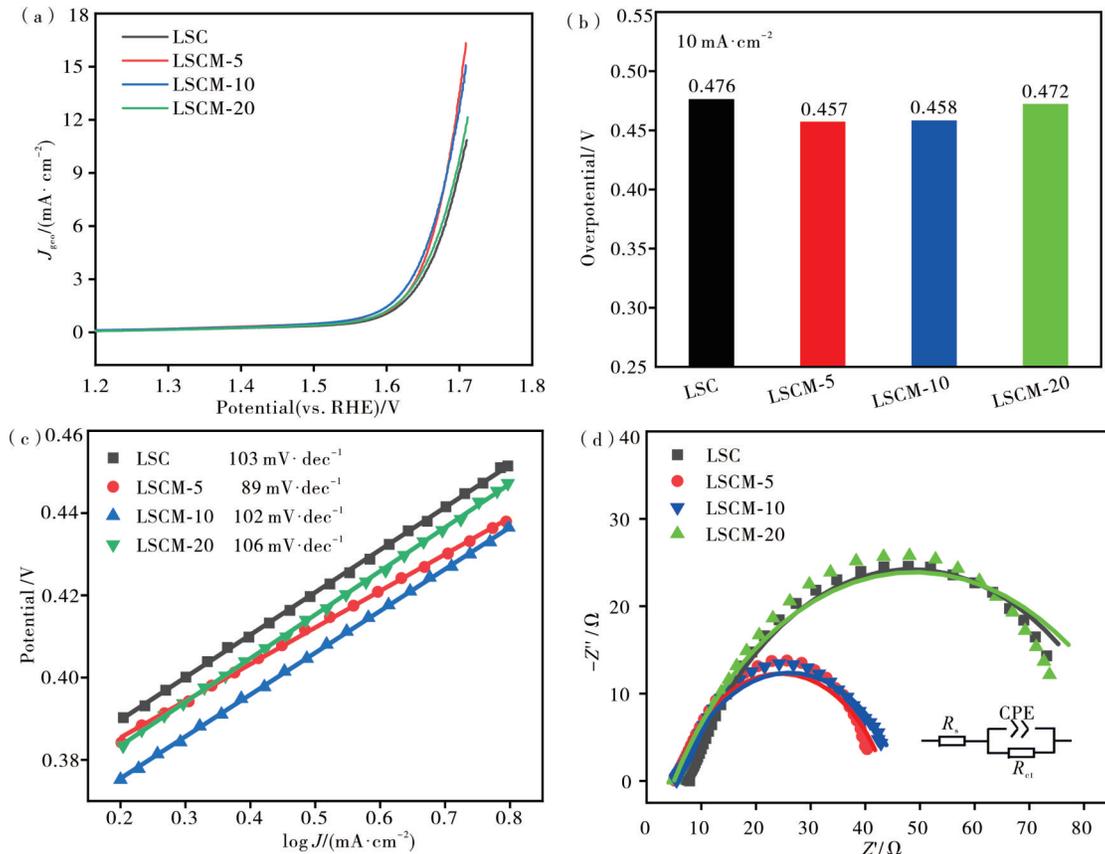
### 2.3.1 OER催化性能测试

为了研究LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的催化性能,对样品进行OER催化性能测试,结

果如图4所示。从图4(a)钙钛矿氧化物的LSV测试曲线可见:当电极电位为1.2—1.5 V(vs. RHE)时,样品的电流密度没有明显的变化;而当电极电位大于1.5 V(vs. RHE)时,样品的电流密度急剧上升。通常情况下,用10 mA·cm<sup>-2</sup>电流密度所处

的电位来评价材料的电催化剂活性。从图4(a)还可见,当电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,LSC的电极电位为 $1.706\text{ V}$ (vs. RHE)、LSCM-5的电极电位为 $1.687\text{ V}$ (vs. RHE)、LSCM-10的电极电位为 $1.688\text{ V}$ (vs. RHE)、LSCM-20的电极电位为 $1.702\text{ V}$ (vs. RHE)。过电位 $\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23$ ,其中 $E_{\text{RHE}}$ 为电极电位、OER的理想平衡电位为 $1.23\text{ V}$ (vs. RHE)。从图4(b)电流密度 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下钙钛矿结构样品的过电位图可见,LSC、LSCM-5、LSCM-10、LSCM-20的过电位分别为 $0.476$ 、 $0.457$ 、 $0.458$ 和 $0.472\text{ V}$ 。从图4(c)塔菲尔斜率曲线

可知,LSC为 $103\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、LSCM-5为 $89\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、LSCM-10为 $102\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、LSCM-20为 $106\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,其中LSCM-5的塔菲尔斜率在4个样品中最小,表明LSCM-5有更好的OER反应动力学。为进一步测试交流阻抗,对其进行等效电路拟合,等效电路包含来自溶液和电极的电阻( $R_s$ )、电荷转移电阻( $R_{ct}$ )和恒定相位角元件(CPE)。从图4(d)可见,LSC、LSCM-5、LSCM-10、LSCM-20电催化剂的电荷转移电阻 $R_{ct}$ 分别约为 $76.96$ 、 $38.72$ 、 $40.98$ 和 $74.13\ \Omega$ ,表明掺杂少量的Mo可以降低电荷转移阻力,使电导率提高,从而加快催化反应动力学。



(a)—LSV极化曲线图;(b)— $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下的过电位;(c)—Tafel斜率;(d)—能奎斯特图。

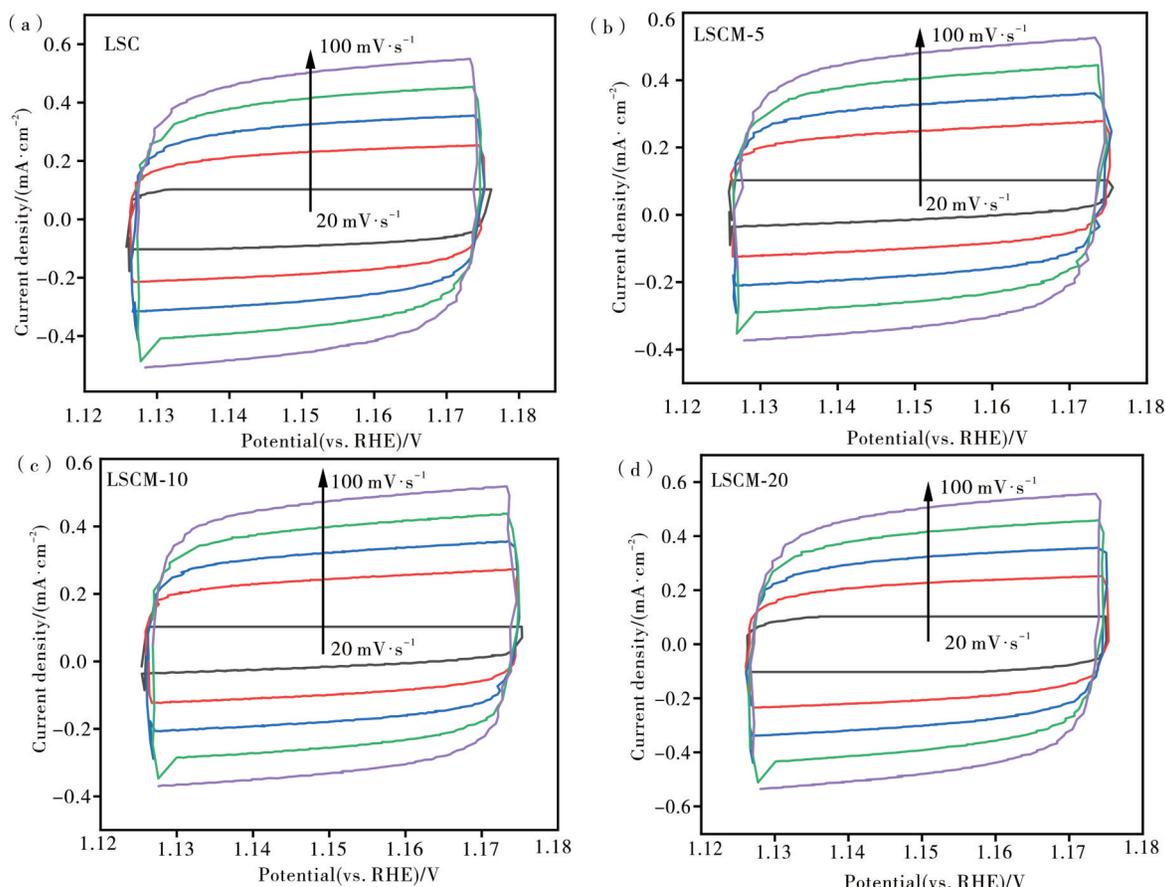
(a)—LSV polarization curves;(b)—overpotentials at  $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;(c)—Tafel plots;(d)—Nyquist plots at the potential of  $1.65\text{ V}$  vs. RHE.

图4 LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的OER催化性能

Figure 4 OER activities of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20

在电催化剂的性能评价中,电化学活性面积(ECSA)常用来衡量催化剂暴露的活性位点数量。ECSA与样品在非法拉第区的双电层电容( $C_{dl}$ )成正比,即 $\text{ECSA} = C_{dl}/C_s$ ,其中 $C_s$ 为标准化双电层电容,通常是指单位面积下的双电层电容,理想光滑氧化物的表面双电层电容可取 $60\ \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [25-26]。因此,通过测量样品在非法拉第区的双电层电容可评估ECSA。在电压 $0.2\text{—}0.25\text{ V}$ (vs. Hg/HgO)

范围内,采用循环伏安法以速率 $20$ 、 $40$ 、 $60$ 、 $80$ 和 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描得到LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的CV曲线,结果如图5所示。从图5可见,在电压 $0.2\text{—}0.25\text{ V}$ (vs. Hg/HgO)范围内,样品没有出现氧化还原峰,处于非法拉第区间,测量出现的电流来自双电层电流,且样品的双电层电流密度随着扫描速率的增加而增大。



(a)—LSC; (b)—LSCM-5; (c)LSCM-10; (d)LSCM-20。

图5 不同扫速下LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的CV曲线

Figure 5 CVs of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20 at different scan rates

基于图5的结果,取中间电位1.15 V (vs. RHE)计算相同扫速下的正负电流密度差值 $\Delta J$ ,并以 $\Delta J/2$ 为纵坐标、扫描速率( $v$ )为横坐标作散点图,得到 $\Delta J$ 随扫描速率的变化曲线,结果如图6所示。

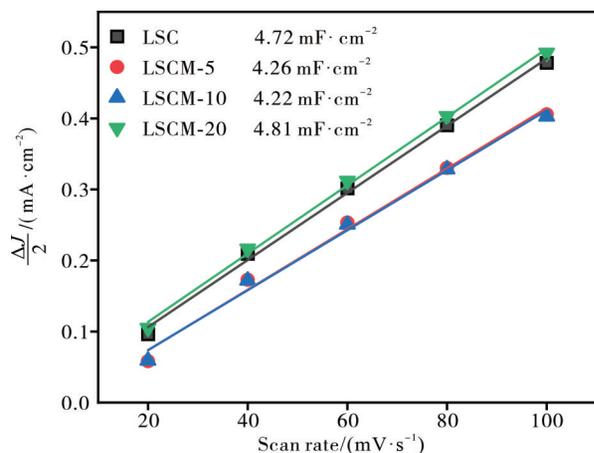


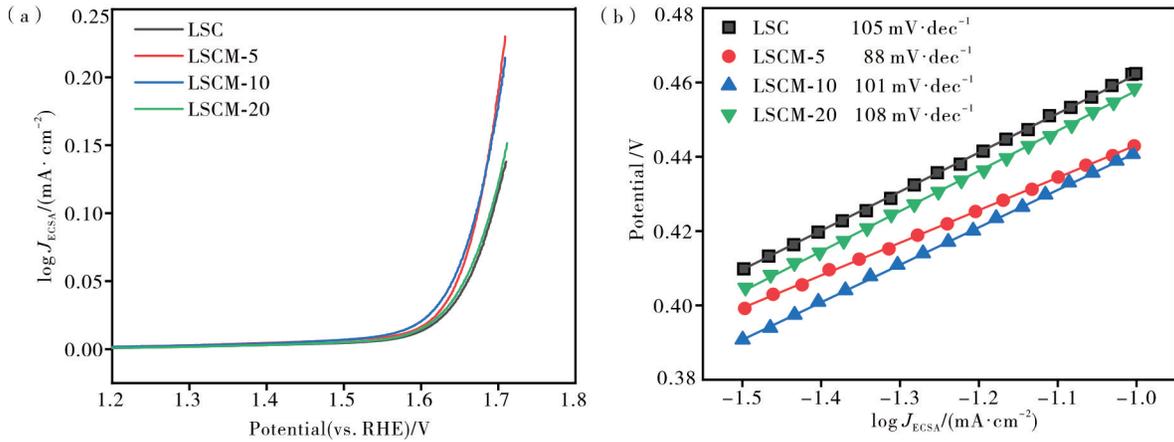
图6 LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20在0.225 V (vs. Hg/HgO)下电流密度差值随扫描速率的变化曲线

Figure 6 Plots of difference between anodic and cathodic current density at 0.225 V (vs. Hg/HgO) as a function of scan rate for LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20

根据公式 $C_{dl} = \frac{\Delta J}{2v}$ ,对图6的散点图进行线性拟合,得到每个样品的斜率即为 $C_{dl}$ 。拟合结果显示,LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的双电层电容分别为4.72、4.26、4.22和4.81  $\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,表明LSC和LSCM-20的电化学活性面积大,而LSCM-5和LSCM-10的相对较小。结合LSV极化曲线发现,电化学活性面积较小的LSCM-5和LSCM-10的OER性能较好,与之相反的是电化学活性面积较大的LSC和LSCM-20的OER性能较差。虽然LSCM-5和LSCM-10拥有较小的活性面积,但却可以有更大的OER性能,这也恰恰说明了少量掺Mo元素可以提高OER活性。

为了更清晰地比较催化剂LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的固有活性,对LSV曲线进行ECSA归一化处理,结果如图7所示。从图7可以看出:归一到电化学活性面积上,LSCM-10和LSCM-5依然有更好的OER活性;在1.65 V (vs. RHE)的电位下,LSC、LSCM-5、LSCM-10、LSCM-20的电流密度分别为0.040、0.056、0.061和0.044  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,塔菲尔斜率表现出了与ECSA类似的规律。

为了更清晰地比较催化剂LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的固有活性,对LSV曲线进行ECSA归一化处理,结果如图7所示。从图7可以看出:归一到电化学活性面积上,LSCM-10和LSCM-5依然有更好的OER活性;在1.65 V (vs. RHE)的电位下,LSC、LSCM-5、LSCM-10、LSCM-20的电流密度分别为0.040、0.056、0.061和0.044  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,塔菲尔斜率表现出了与ECSA类似的规律。



(a)—LSV 曲线;(b)—塔菲尔斜率。  
(a)—LSV curves;(b)—Tafel plots.

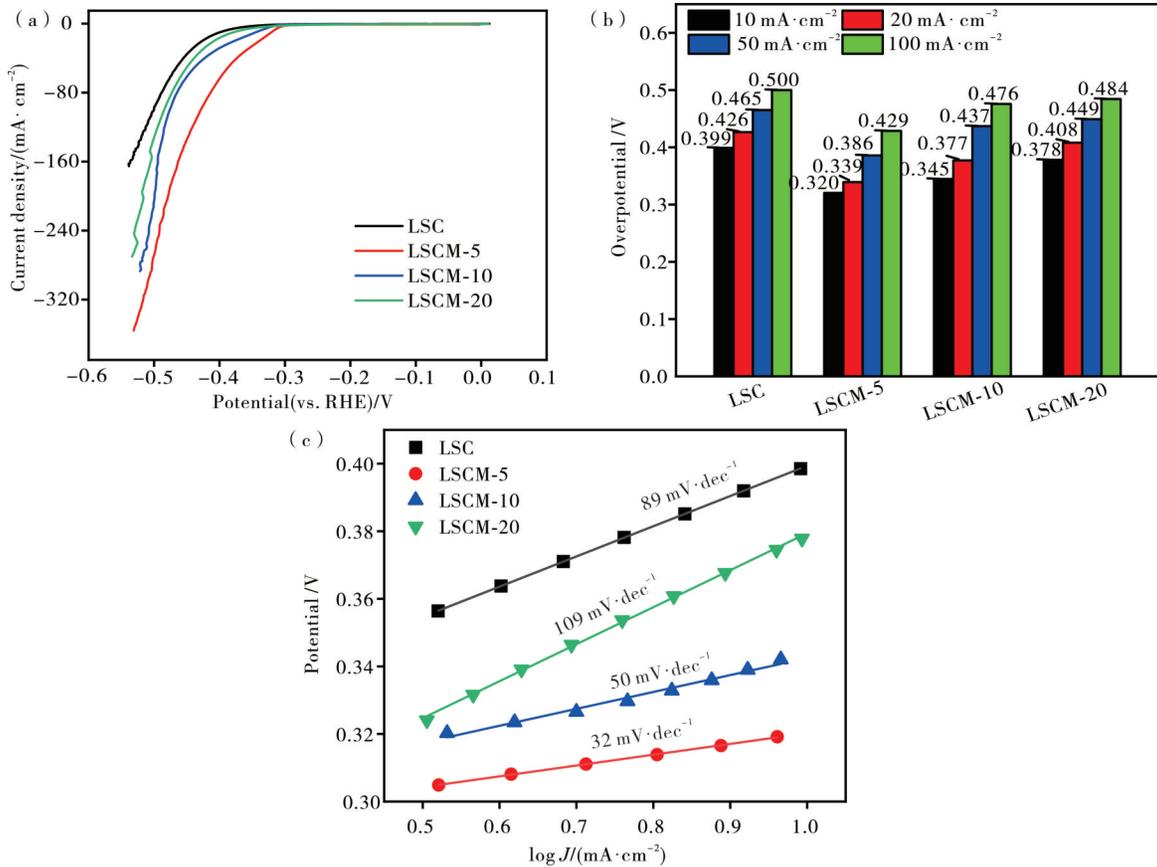
图7 LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20的LSV归一化曲线

Figure 7 LSV curves and Tafel plots normalized to electrochemical surface areas (ECSA) of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20

### 2.3.2 HER 催化性能测试

为了研究 LSC、LSCM-5、LSCM-10 和 LSCM-20 的催化性能,同样对样品进行了 HER 催化性能测试,结果如图 8 所示。从图 8(a)可见,电流密度在电位约 -0.3 V(vs. RHE)以前无明显变化,当电压

不断增加到小于 -0.3 V(vs. RHE)时电流密度急剧上升。如图 8(b)可见:在电流密度  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  下,LSC 的过电位最大为 0.399 V、LSCM-5 的过电位最小为 0.320 V、LSCM-10 与 LSCM-20 的过电位分别为 0.345 和 0.378 V;样品的过电位在其他的电



(a)—LSV 极化曲线图;(b)—不同电流密度下的过电位对比图;(c)—Tafel 斜率。

(a)—LSV polarization curves;(b)—overpotentials at 10, 20, 50 and 100  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;(c)—Tafel plots.

图8 LSC、LSCM-5、LSCM-10和LSCM-20在氮饱和的  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的 HER 催化性能

Figure 8 HER activities of LSC, LSCM-5, LSCM-10 and LSCM-20 in  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH

流密度下,仍保持着与 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下一样的大小关系;LSCM-5在高电流密度下的过电位远小于其他3个样品,有着优异的HER活性,表明掺杂少量的Mo元素能较好地降低析氢反应的过电位,提高析氢反应的催化效率,但掺杂的量增多会使其性能下降。从图8(c)的塔菲尔斜率数据可见,LSC的塔菲尔斜率为 $89\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、LSCM-5的塔菲尔斜率为 $32\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、LSCM-10的塔菲尔斜率为 $50\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 、LSCM-20的塔菲尔斜率为 $109\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。在4个样品中,LSCM-5的塔菲尔斜率最小,标志着其有更好的HER反应动力学,HER催化活性显著上升,表明Mo元素掺杂确实能提高催化剂的HER催化性能,但随着Mo元素含量的增多,塔菲尔斜率增大、HER催化活性下降。根据析氢反应机理,LSC与LSCM-20的速控步骤为Volmer反应,LSCM-10的速控步骤为生成 $\text{H}_2$ 的Heyrovsky反应,LSCM-5的速控步骤为生成 $\text{H}_2$ 的Tafel反应<sup>[27-29]</sup>。综上所述可知,在4个样品中LSCM-5的HER催化活性最好。

Zhang等<sup>[30]</sup>通过在 $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ 的B位上掺杂Mo元素得到 $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1$ ),经过碱性HER测试,在这3个样品中, $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (SCFM0.05)拥有最佳的HER催化活性,在电流密度 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下其过电位为 $323\text{ mV}$ 。本文所制备的LSCM-5的HER催化性能比SCFM0.05略好,并且二者的催化性能均比未掺杂样品的催化性能显著提升。Yang等<sup>[31]</sup>用Cu掺杂 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 得到 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCCu0.2),LSCCu0.2的HER电催化活性显著增强,在电流密度 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下其HER过电位为 $154\text{ mV}$ ,与原始的 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC,  $279\text{ mV}$ )相比,过电位降低了 $125\text{ mV}$ 。本文的原始样品 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的过电位为 $399\text{ mV}$ ,与 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 相比其HER催化活性较差,表明元素La和Sr的比例也会影响材料的HER催化活性。

### 3 结论

本文以 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ 钙钛矿氧化物为研究对象,探索Mo掺杂对 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM,  $x=0, 0.05, 0.1$ 和 $0.2$ )的催化性能的影响,以获得双功能(OER和HER催化活性)的电催化剂。结果表明,掺杂少量的Mo元素,不会改变 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ 物相和微观形貌,但却有效地提升了其OER和HER催化活性。通过 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM,  $x=0, 0.05, 0.1$ 和 $0.2$ )OER和HER性能测试发现, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 样品具有最佳

的电化学催化性能,随着Mo含量的增多, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ 电化学催化性能反而下降,说明Mo的含量并不是影响电化学性能的唯一因素,Mo掺杂所带来的Co的价态变化、氧空位变化和晶体结构对称性的改变均可能对其电化学催化性能产生影响,准确的影响因素还需要借助更多手段进行分析。本文的研究为通过简易金属掺杂制备双功能钙钛矿氧化物电催化剂提供了一定的实验佐证,有望进一步扩展到其他钙钛矿氧化物体系中。

### 参考文献:

- [1] SEH Z W, KIBSGAARD J, DICKENS C F, et al. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design [J]. *Science*, 2017, 355 (6321): eaad4998.
- [2] WANG J, YUE X, YANG Y, et al. Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: A review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153346.
- [3] PANG Y, LIU Y, GAO M, et al. A mechanical-force-driven physical vapour deposition approach to fabricating complex hydride nanostructures [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3519.
- [4] LU X, XIE S, YANG H, et al. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(22): 7581-7593.
- [5] SCHLAPBACH L, ZÜTTEL A. Hydrogen-storage materials for mobile applications [J]. *Nature*, 2001, 414 (6861): 353-358.
- [6] CHEN Z, QING H, ZHOU K, et al. Metal-organic framework-derived nanocomposites for electrocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 108: 100618.
- [7] XU X, SHAO Z, JIANG S P. High-entropy materials for water electrolysis [J]. *Energy Technology*, 2022, 10 (11): 2200573.
- [8] 冯敏, 岳鑫. 在酸性环境中非贵金属析氧反应电催化剂现状及发展趋势 [J]. *材料研究与应用*, 2023, 17 (2): 189-196.
- [9] LI Y, SUN Y, QIN Y, et al. Recent advances on water-splitting electrocatalysis mediated by noble-metal-based nanostructured materials [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(11): 1903120.
- [10] CHENG X, FABBRI E, NACHTEGAAL M, et al. Oxygen evolution reaction on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskites: A combined experimental and theoretical study of their structural, electronic, and electrochemical properties [J]. *Chemistry of Materials*,

- 2015, 27(22): 7662-7672.
- [11] ZHU Y, ZHOU W, ZHONG Y, et al. A Perovskite nanorod as bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(8): 1602122.
- [12] 金初龙, 曾小军, 张祖梁. CoAl-LDH/CoFe基普鲁士蓝衍生双金属磷化物异质结构的高效电催化OER性能[J]. *材料研究与应用*, 2023, 17(2): 197-204.
- [13] LIU D, ZHOU P, BAI H, et al. Development of perovskite oxide-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Small*, 2021, 17(43): 2101605.
- [14] WANG W, XU M, XU X, et al. Perovskite oxide based electrodes for high-performance photoelectrochemical water splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(1): 136-152.
- [15] YIN W J, WENG B, GE J, et al. Oxide perovskites, double perovskites and derivatives for electrocatalysis, photocatalysis, and photovoltaics [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(2): 442-462.
- [16] XU X, SU C, ZHOU W, et al. Co-doping strategy for developing perovskite oxides as highly efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Science*, 2016, 3(2): 1500187.
- [17] ASHOK A, KUMAR A, BHOSALE R R, et al. Combustion synthesis of bifunctional LaMO<sub>3</sub> (M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 809: 22-30.
- [18] JIANG X, DONG Y, ZHANG Z, et al. Cation substitution of B-site in LaCoO<sub>3</sub> for bifunctional oxygen electrocatalytic activities [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 878: 160433.
- [19] WANG Q, XUE Y, SUN S, et al. La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites as efficient bi-functional cathode catalysts for rechargeable zinc-air batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 254: 14-24.
- [20] ZHENG L, ZHAO Y, BAO Z, et al. High-valence Mo doping and oxygen vacancy engineering to promote morphological evolution and oxygen evolution reaction activity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(37): 43953-43962.
- [21] LIU P F, YANG S, ZHENG L R, et al. Mo<sup>6+</sup> activated multimetal oxygen-evolving catalysts [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(5): 3484-3488.
- [22] HUANG Y, LI M, PAN F, et al. Plasma-induced Mo-doped Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with enriched oxygen vacancies for electrocatalytic oxygen evolution in water splitting [J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(3): e279.
- [23] SUN H, DAI J, ZHOU W, et al. Emerging strategies for developing high-performance perovskite-based materials for electrochemical water splitting [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(9): 10547-10567.
- [24] ZHU Y, LIN Q, HU Z, et al. Self-assembled ruddlesden-popper/perovskite hybrid with lattice-oxygen activation as a superior oxygen evolution electrocatalyst [J]. *Small*, 2020, 16(20): 2001204.
- [25] ZHAO C, LI N, ZHANG R, et al. Surface reconstruction of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> for superimposed OER performance [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(51): 47858-47867.
- [26] HONG W T, RISCH M, STOERZINGER K A, et al. Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(5): 1404-1427.
- [27] 程雅娣, 高建雄, 王焕磊, 等. 钙钛矿氧化物结构分析及其电催化析氢反应研究进展 [J]. *分析化学*, 2021, 49(6): 952-962.
- [28] 廖莉. MoS<sub>2</sub>的结构调控及其析氢性能研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2021.
- [29] 王彩云. LaCoO<sub>3</sub>钙钛矿材料的掺杂和原位还原及其电催化性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2019.
- [30] ZHANG Z, CHEN Y, DAI Z, et al. Promoting hydrogen-evolution activity and stability of perovskite oxides via effectively lattice doping of molybdenum [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 312: 128-136.
- [31] YANG X, LE F, ZHOU Z, et al. Cu-doped La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> perovskite as a highly efficient and durable electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(20): 6906-6914.

## Study on the Electrocatalytic Oxygen and Hydrogen Evolution Performance of Mo-Doped La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Co<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>

KE Wenxue, LI Junxian, YANG Guangjun, LIANG Ping, ZHANG Chi\*  
(School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

**Abstract:** Water electrolysis is a highly promising method for hydrogen(H<sub>2</sub>) production, and it is a clean, efficient and safe technology. In the process of electrolytic water, the two endothermic half-reactions, anodic oxygen evolution reaction(OER) and

cathodic hydrogen evolution reaction (HER), are kinetically slow and require high overpotentials to break through the energy barriers, which leads to high energy consumption. The use of efficient OER and HER catalysts is the key to improving the efficiency of water electrolysis. Therefore, the development of electrocatalysts with high activity, high stability, and low cost will greatly promote the industrialization of water electrolysis for  $H_2$  production. Perovskite oxides have garnered widespread attention in the field of electrocatalysts for hydrogen evolution in water electrolysis due to their abundant element reserves and easy control of structure and composition. Doping of B-site ions in perovskite oxides is a common strategy to enhance their electrocatalytic activity. Carefully selecting the type and content of the B-site doping elements not only allows for the modulation of the crystal structure, leading to higher catalytic activity, but also imparts bifunctional catalytic properties to perovskite oxides.  $La_{0.8}Sr_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$  (LSCM,  $x = 0, 0.05, 0.1$  and  $0.2$ ) series of perovskite materials were prepared by solid-phase synthesis method using  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$  as the raw material through high-valent Mo ion doping. The effect of Mo doping (mass fraction) on the electrocatalytic OER and HER properties of perovskite materials was also investigated. The results show that: doping a small amount of Mo does not change the physical phase and microscopic morphology of LSCM, but can effectively enhance the OER and HER catalytic activities, due to Mo doping changes the valence state of Co, oxygen vacancies and the symmetry of the crystal structure, which affects the electrochemical catalytic performance of LSCM; a small amount of Mo doping has improved the OER and HER catalytic activities of LSC, but with the increase of Mo doping, the electrocatalytic performance of LSC is improved; when the Mo doping mass fraction is 5%,  $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$  (LSCM-5) possesses the best OER and HER catalytic activities, with OER and HER overpotentials of 457 and 320 mV and Tafel slopes of 89 and 32  $mV \cdot dec^{-1}$ , respectively, at a current density of  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . This indicates that the practical value of B-site Mo doping in the development of cost-effective and high-performance bifunctional perovskite oxide electrocatalysts for both  $O_2$  and  $H_2$  evolution.

**Keywords:** perovskite oxides;  $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$ ; water electrolysis for hydrogen production; Mo ion doping; solid-phase synthesis method; hydrogen and oxygen evolution performance; bifunctional catalysts; catalytic activity

(学术编辑:宋琛)