

# Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 纳米结构阳极 电催化析氧研究

刘越仁<sup>1</sup>, 辛永磊<sup>1</sup>, 许立坤<sup>1</sup>, 段体岗<sup>1</sup>, 高显泽<sup>1,2</sup>, 郭明帅<sup>1,2</sup>

(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237;  
2. 哈尔滨工程大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 目的 研发含纳米结构 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极, 并对其电催化析氧性能进行研究, 以提升 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 金属氧化物阳极的电催化析氧性能。方法 在 Ti 基底上电沉积制备 Co(OH)<sub>2</sub>, 烧结形成 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片结构, 随后采用热分解工艺在 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面制备 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电催化层, 从而构建了 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 复合阳极。使用透射电子显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射仪 (XRD) 和电化学工作站对涂层的微观表面形貌、物相组成、电化学性能等进行观察与分析。结果 SEM 显示出 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片上 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 的负载量随涂刷次数增加逐渐增多, 最终完全遮盖 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片中间层。且随着 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 前驱体溶液涂覆次数的增加, XRD 观察到 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 衍射峰强度在逐渐增大。TEM 测试显示 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层是由纳米颗粒堆叠组成且具有多孔结构。电化学极化曲线测试表明, 涂覆三次 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 层的含 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层阳极析氧电位最低, 当电流密度达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, 析氧电位仅为 1.326 V (vs. SCE), 低于无中间层的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极 (1.413 V)。循环伏安测试表明, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的伏安电量达到 62.83 mC/cm<sup>2</sup>, 相较于 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的 23.65 mC/cm<sup>2</sup> 提高了 166%。稳定性性能试验表明, 在经过 1 000 次循环稳定性试验后, 加入 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片中间层的复合阳极的伏安电量降低了 35.94%, 低于无中间层阳极 48.88% 的伏安电量损耗率。循环极化试验后的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 复合阳极的电化学活性仍明显优于循环极化试验前的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极。结论 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片中间层的加入使得 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的电催化析氧性能和稳定性都得到了提升。

**关键词:** RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片; 电催化; 析氧; 金属氧化物阳极; 伏安电量

**中图分类号:** TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)11-0436-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.11.041

## Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance of Nanostructured Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> Anode

LIU Yue-ren<sup>1</sup>, XIN Yong-lei<sup>1</sup>, XU Li-kun<sup>1</sup>, DUAN Ti-gang<sup>1</sup>, GAO Xian-ze<sup>1,2</sup>, GUO Ming-shuai<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute (LSMRI),

收稿日期: 2021-09-28; 修订日期: 2022-03-15

Received: 2021-09-28; Revised: 2022-03-15

作者简介: 刘越仁 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为腐蚀与防护。

**Biography:** LIU Yue-ren (1996-), Male, Postgraduate, Research focus: corrosion and protection.

通讯作者: 辛永磊 (1982—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为腐蚀与防护。

**Corresponding author:** XIN Yong-lei (1982-), Male, Senior engineer, Research focus: corrosion and protection.

引文格式: 刘越仁, 辛永磊, 许立坤, 等. Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 纳米结构阳极电催化析氧研究[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 436-444.

LIU Yue-ren, XIN Yong-lei, XU Li-kun, et al. Electrocatalytic Oxygen Evolution Performance of Nanostructured Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> Anode[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 436-444.

Shandong Qingdao 266101, China; 2. College of Material Science and Chemical Engineering,  
Harbin Engineering University, Harbin 15001, China)

**ABSTRACT:** In order to improve the electrocatalytic oxygen evolution performance of Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> composite anode with nano-structured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interlayer was developed. The electrochemical oxygen evolution performance of the composite anode was studied. The TA<sub>0</sub> titanium plate sample (100 mm×20 mm×10 mm) was degreased and cleaned, then boiled in 10wt.% oxalic acid aqueous solution for 2 hours to remove the surface oxide film. The coating was prepared by potentiostatic electrodeposition. Electrodeposition adopts standard three-electrode system, and the plating solution is 0.05 mol/L aqueous solution of Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. The electrodeposition parameters were: applied potential -1.0 V (vs. SCE), solution temperature was 25 °C, and deposition time was 30 min. After the electrodeposition was completed, the coated samples were placed in a muffle furnace and sintered at 350 °C for 1 hour to obtain Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheet structure (Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O and RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O were mixed and dissolved in n-butanol, and then stirred for 30 min to form a coating solution with a concentration of 0.3 mol/L (Ir : Ru=1 : 9). The solution was uniformly coated on the prepared Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sample, then the sample was placed in a constant temperature oven at 120 °C for 20 min, and finally calcined in a muffle furnace at 500 °C for 1 hour. The above process was repeated 1 to 5 times to obtain Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> composite anodes with different RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> loadings. Then, the micro morphology of the coating was observed by scanning electron microscope (JSM-6700F) and transmission electron microscope (TECNAI G2 F20 s-twin). The component is analyzed by the EDS spectrum of each selected point taken by an energy spectrometer. Analyze the phase composition of the coating by an X-ray diffractometer (D8 Advance). Finally, electrochemical analysis was performed using an electrochemical workstation (Parstat 2273), and the samples were subjected to potentiodynamic polarization tests, cyclic voltammetry tests and cyclic stability tests. The Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode with nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interlayer was successfully prepared on the surface of Ti substrate by electrodeposition and sintering. The results showed that the intensity of XRD diffraction peak of RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> gradually increased with the increase of coating times on the surface of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets. SEM showed that the RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> mixed nanoparticles loaded on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets increased gradually with the increment of coating times, and finally the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interlayer was covered. TEM analysis showed that Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets were made up of nanoparticles and had a porous structure. The polarization curves showed that the oxygen evolution potential of the composite anode containing Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> interlayer coated with three layers of RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> was the lowest. When the current density was 10 mA/cm<sup>2</sup>, the oxygen evolution potential of the composite anode was 1.326 V (vs. SCE), lower than that of the Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode without interlayer (1.413 V). Cyclic voltammetric measurement showed that Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode had a high electrocatalytic active surface area with a voltammetric charge of 62.83 mC/cm<sup>2</sup>, which was 166% higher than that of Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode (23.65 mC/cm<sup>2</sup>). Stability test demonstrated that after 1 000 cycles of cyclic stability test, the loss rate of voltammetric charge of the composite anode was 35.94%, which was lower than that of the anode without interlayer (48.88%), and the electrochemical activity of the composite anode with interlayer after the stability test with cyclic polarization was still obviously better than that of Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode before cyclic polarization test. The Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with nanosheet structure can improve the electronic conductivity and increase the specific surface area; after loading the uniformly dispersed RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> nanoparticles, the electrochemically active surface area of the composite anode increases significantly. Therefore, the addition of the interlayer of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets improves the electrocatalytic oxygen evolution performance and stability of the Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode.

**KEY WORDS:** RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets; electrocatalysis; oxygen evolution; metallic oxide anode; voltammetric charge

钛基金属氧化物阳极具备优秀的电催化性能,在阴极保护、氯碱工业、污水处理等领域得到了广泛的应用。这些阳极材料是由具有高催化性能的贵金属氧化物(如 IrO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub> 等)以及化学和电化学惰性氧化物(如 TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等)的混合物组成<sup>[1]</sup>。有研究表明<sup>[2]</sup>,混合金属氧化物有利于提高阳极的稳定性。在酸性电解液中, Ru 及其氧化物拥有优异的析氧反

应(OER)活性<sup>[3-4]</sup>。但是, Ru 作为贵金属元素成本较高,阻碍了其在工业化中的广泛应用<sup>[5]</sup>。除此之外, OER 过程需要高的活化能,产生高能中间体<sup>[6]</sup>。在析氧反应的过程中 Ru<sup>2+</sup>也会转变为多种价态导致溶解,所以通常析氧反应和阳极涂层的溶解会同时发生<sup>[7]</sup>。

至今已有诸多研究人员致力于研发活性高、稳定性强且成本低的 OER 催化剂,以减少贵金属 Ru 和

Ir 的用量和提高阳极寿命<sup>[8]</sup>, 这促进了廉价电极材料 (如  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  等) 的研究<sup>[9]</sup>。另外, 通过在基底与催化层之间加入中间层可抑制活性氧向钛基体表面扩散, 从而可以有效地提高阳极的稳定性和寿命<sup>[10]</sup>。

$\text{Co}_3\text{O}_4$  是一种具有尖晶石结构的 p 型半导体, 由 2 种价态的钴离子组成, 一个  $\text{Co}^{2+}$  位于四面体位置, 另外 2 个  $\text{Co}^{3+}$  位于八面体位置<sup>[11]</sup>。这种尖晶石结构的氧化物对析氧反应表现出良好的电化学活性。但尖晶石  $\text{Co}_3\text{O}_4$  电极在酸性溶液中不够稳定<sup>[12]</sup>, 其单独作为阳极材料使用时稳定性不足, 因此常常需要和其他组元复合构成混合氧化物阳极<sup>[12-13]</sup>。有研究显示,  $\text{RuO}_2+\text{Co}_3\text{O}_4$  混合物的组成比单一的氧化物拥有更好的电化学活性, 这是因为  $\text{RuO}_2+\text{Co}_3\text{O}_4$  具有更高的比表面积并促进  $\text{RuO}_2$  在表面富集<sup>[14-15]</sup>。这些特性使得采用尖晶石  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为贵金属催化剂的部分替代物成为可能<sup>[16]</sup>。由于尖晶石型  $\text{Co}_3\text{O}_4$  与涂层活性氧化物能够形成固溶体, 且纳米结构的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  导电性能优异, 因此可以考虑采用纳米结构  $\text{Co}_3\text{O}_4$  作为金属氧化物阳极的中间层来提高阳极性能。

本研究工作中, 我们使用电沉积方法, 通过在氧化催化剂和基底之间添加  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片中间层来制备  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  的钛基金属氧化物阳极。采用恒电位电沉积在 Ti 基底沉积  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , 随后烧结制备  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片中间层。研究了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片中间层和表层涂刷次数对析氧阳极微观结构、电化学性能以及稳定性的影响。

## 1 实验

### 1.1 Ti 基体的预处理

将  $\text{TA}_0$  钛板试样 (尺寸为  $100\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ ) 使用质量分数为 8% 的混合溶液 ( $\text{NaPO}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{NaOH}=45:25:4$ ) 在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下碱洗 1 h 除油, 用超纯水反复清洗后, 置于 10% (质量分数) 的草酸水溶液中煮沸 2 h, 以去除 Ti 基体表面的氧化层并获得均匀的灰色麻面, 取出后用无水乙醇反复清洗。

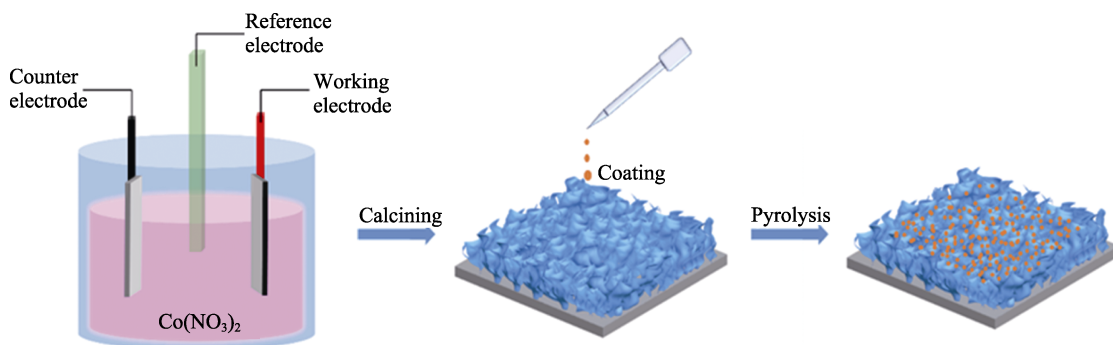
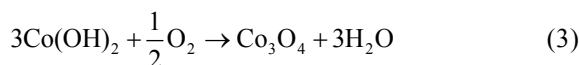
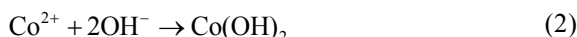
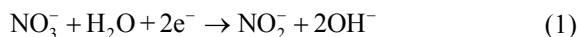


图 1 纳米结构的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  复合阳极的制备流程图  
Fig.1 Process flow diagram of nanostructured  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  composite anode

### 1.2 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米片中间层的制备

采用恒电位电沉积方法制备涂层, 经过预处理后的 Ti 基体作为工作电极 (阴极), 对电极 (阳极) 使用表面积为  $4\text{ cm}^2$  的铂片, 饱和甘汞电极作为参比电极。镀液使用  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  水溶液, 浓度为  $0.05\text{ mol/L}$ 。外加电位  $-1.0\text{ V}$  (vs. SCE), 在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下沉积  $30\text{ min}$ 。电沉积完成后, Ti 基体表面形成蓝绿色涂层。将试样取出使用超纯水清洗后, 置于烧结炉中加热至  $350\text{ }^\circ\text{C}$  保温 1 h 获得  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层。反应过程如下<sup>[17-18]</sup>:



### 1.3 $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 复合阳极的制备

图 1 展示了含  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  复合阳极的制备过程。通过将  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  和  $\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$  溶解在丁醇中, 获得浓度为  $0.3\text{ mol/L}$  ( $\text{Ir}:\text{Ru}=1:9$ ) 的混合溶液, 将混合溶液在制备好的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  样品上进行涂覆。涂刷后, 样品在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $20\text{ min}$ , 然后在马弗炉中加热到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  烧结 1 h。分别重复上述过程 1~5 次以获得不同  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  负载量的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  复合阳极, 分别记为  $\text{Co@RuIr-1}\sim\text{Co@RuIr-5}$ , 无中间层的氧化物阳极记为  $\text{Ti/RuIr}$ 。

### 1.4 测试分析

使用德国 Bruker 公司 D8 Advance X-射线衍射仪对试样进行相结构分析。选用  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda=0.154\text{ 18 nm}$ ) 射线, 衍射角  $2\theta$  的扫描范围为  $20^\circ\sim 90^\circ$ , 扫描速度为  $5\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$ 。

采用日本电子公司 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜和美国 FEI 公司 Tecnai G2 F20 S-Twin 透射电子显微镜来对涂层的表面微观形貌信息进行采集。使用 JSM-6700F 扫描电镜所附带的能谱分析仪 (EDS) 评价涂层的成分信息。

电化学测试在室温下进行, 使用普林斯顿

Parstat2273 电化学工作站, 采用三电极体系, 电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 工作电极为制备的复合阳极, 表面积为 4 cm<sup>2</sup> 的铂片电极作对电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 试样的测试面积为 1 cm<sup>2</sup>。动电位极化测试的扫描范围从 0~1.8 V (vs. SCE), 扫描速度为 1 mV/s。循环伏安测试的扫速为 20 mV/s, 扫描范围是 0~1.2 V (vs. SCE)。电极的稳定性试验使用循环伏安电解法, 通过外加线性变化的电压, 监测所制备的阳极涂层的稳定性, 扫描速率是 100 mV/s, 循环的次数是 1000 次, 扫描的范围为 0~1.2 V (vs. SCE)。

## 2 结果及分析

### 2.1 电极材料的微观结构表征

#### 2.1.1 X 射线衍射分析

图 2 为经过处理的 Ti 基体、Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的 XRD 数据图。Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 试样在 22.1°、36.5°、43.1° 与 45.1° 出现了与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PDF#97-062-4571) 相符的特征峰, 表明制备的纳米片状结构

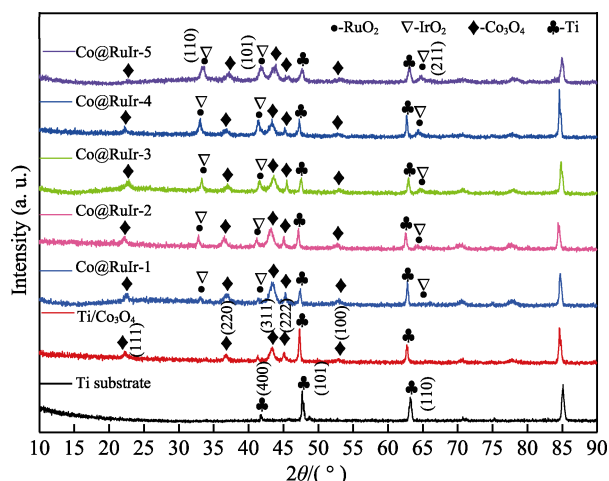


图 2 Ti 基体、Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 以及 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的 XRD 谱图

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Ti substrate, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anodes with different top coating layers

中间层为立方相 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。此外, 不同表层涂覆次数的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极谱图中均在 32.8°、41.2° 与 64.2° 左右出现衍射峰, 这与金红石相 RuO<sub>2</sub> (PDF#97-008-4575) 和 IrO<sub>2</sub> (PDF#97-008-4577) 相匹配, 晶面指数如图 2 所示。由于 Ru<sup>4+</sup> 和 Ir<sup>4+</sup> 的离子半径非常接近, 分别为 0.076、0.077 nm, 且 IrO<sub>2</sub> 和 RuO<sub>2</sub> 都是金红石型氧化物<sup>[19]</sup>, 根据 Hume-Rothery 理论, 这种混合二元氧化物体系可以形成金红石型固溶体<sup>[20]</sup>。随着 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 前驱体溶液涂覆次数的增加, XRD 观察到 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 衍射峰强度在逐渐增大且更加宽泛, 根据谢乐公式推断晶粒尺寸, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片中间层的存在使得负载的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 固溶体具有更加细小的晶粒。

#### 2.1.2 扫描电子显微镜分析

图 3 为使用恒电位电沉积工艺在 Ti 基体上制备的纳米片状结构在高温烧结前和烧结后的微观形貌照片。电沉积结束后, 在 Ti 基底的表面形成了一层蓝绿色的涂层, 微观形貌如图 3a 所示, 呈现出相互垂直交错生长的纳米片层结构, 完全遮盖了 Ti 基体。根据相关研究, 电沉积后的涂层为 Co(OH)<sub>2</sub><sup>[17,21-23]</sup>。制备的 Co(OH)<sub>2</sub> 涂层在经过 350 °C 烧结后转变为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 经过烧结后的表面依然保持着原本的片状结构, 但粗糙的表面变得更光滑平整, 这和相关研究的结果是一致的<sup>[24]</sup>。光滑平整表面的形成可能与高温烧结期间发生的氧化反应以及再结晶过程有关。

图 4 展示了在 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的表面, 涂刷不同次数前驱体溶液所制备的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的微观形貌。制备的阳极显示出与传统无中间层阳极龟裂状完全不同的表面形貌<sup>[25]</sup>。图 4a 为涂刷 1 次 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 前驱体溶液制备的复合阳极, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片中间层上负载的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 组分数量极少。伴随着涂刷次数的递增, 表面负载的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 组分逐渐增多。当涂刷次数达到 3 次如图 4c 所示, 在 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面均匀地负载着颗粒细小的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 活性组分, 但是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片结构依然清晰可见。涂刷四次时, 负载的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 涂层厚度明显增加。图 4e 显示涂刷 5 次时, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层的纳米片结构已经被 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 涂层完

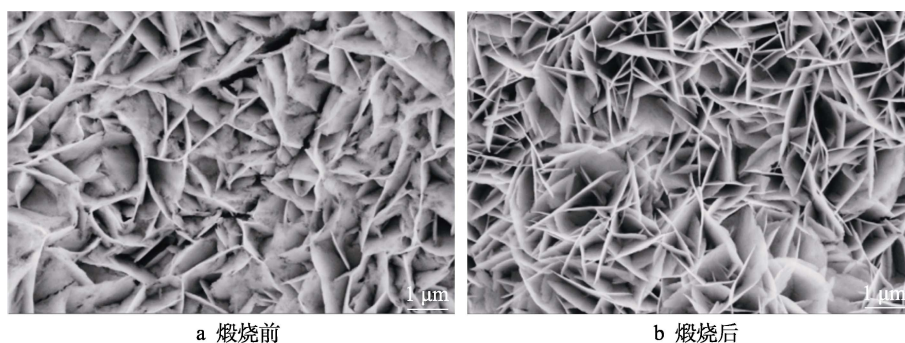


图 3 Ti 基体上电沉积制备的纳米片阵列涂层在煅烧前后的 SEM 形貌  
Fig.3 SEM micrographs of the electrodeposited coating on Ti substrate:  
a) as deposited before calcination; b) after calcination

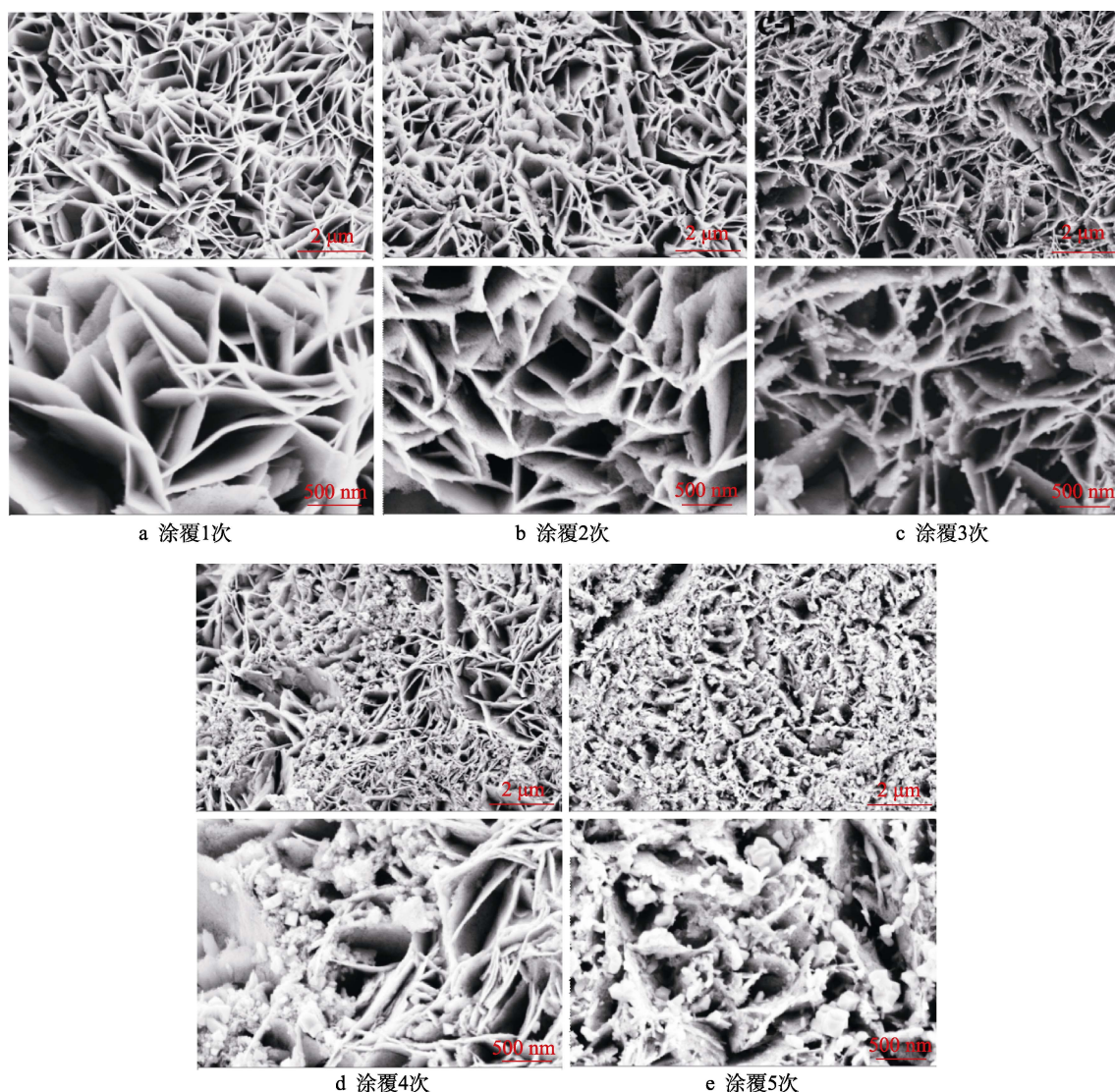


图4 表面涂覆不同次数的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的 SEM 形貌照片  
Fig.4 SEM micrographs of Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anodes with different layers of RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> coating:  
a) 1 layer; b) 2 layers; c) 3 layers; d) 4 layers; e) 5 layers

全覆盖,此时 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 复合阳极的比表面积减少。使用 EDS 分析了复合阳极的化学成分,其化学元素组成并无区别,均检测到了 Ti、Ir、Ru、O、Cl 和 Co 元素。但是随着热分解法制备 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 涂层时涂刷次数的增加,Ru 和 Ir 的含量在逐渐增加。

### 2.1.3 透射电子显微镜分析

通过 TEM 进一步观察 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片和 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的微观精细结构。图 5a 为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层的 TEM 图像,可以发现,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片由大小均一的不规则小颗粒相互堆积而成,颗粒之间拥有较多

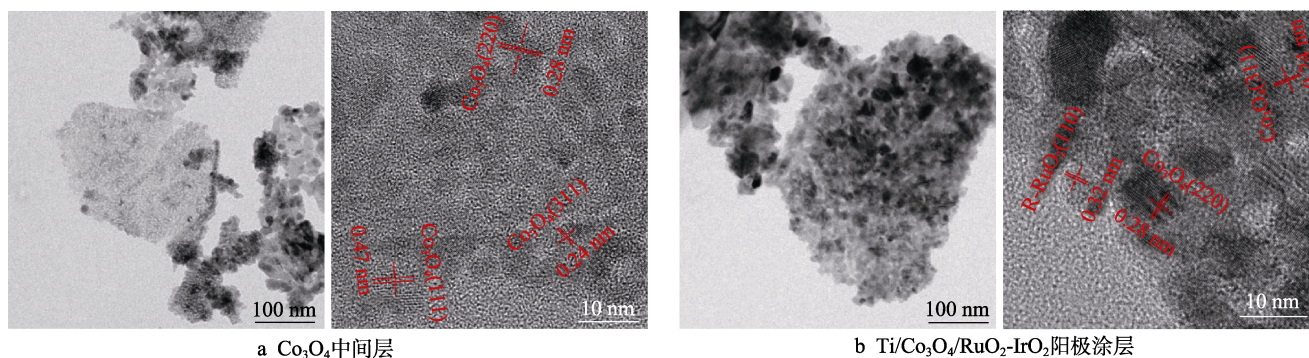


图5 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层和 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极涂层的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets and Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode coating: a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anode coating

空隙使得 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片形成多孔的微观结构。这种疏松多孔的结构可以大幅增加比表面积, 有利于负载 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 活性组分, 增大阳极涂层与溶液的接触面积。同时可以看出, 0.24、0.47、0.28 nm 的晶面间距分别和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(311)、(111)及(220)晶面相匹配。

图 5b 为含中间层的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 复合阳极涂层的 TEM 图像, 可以看出阳极涂层由颗粒细小均一的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 纳米颗粒呈团簇状堆砌组成, 并拥有孔洞结构。同时可以看出, 图像的晶格条纹显示 0.28 nm 与 0.24 nm 的晶面间距分别对应于立方相 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(220)和(311)晶面, 0.32 nm 的晶面间距与 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 组分的(110)晶面相匹配, 且 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 组分的颗粒大小约为 8 nm, 分布于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层的边缘。

## 2.2 电化学性能测试

### 2.2.1 极化曲线分析

图 6a 为 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> (涂覆 5 次) 和加入中间层的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> (涂覆 5 次) 阳极

在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的动电位极化曲线。由图可见 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的电催化活性最高, 当达到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时, 析氧电位为 1.335 V (vs. SCE)。不含中间层的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极次之。而 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极由于没有 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 电催化涂层, 电化学活性差, 达不到 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度。当过电位逐渐增长时, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 与 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极之间电流密度相差更大。图 6b 给出了 3 种电催化极化曲线的 Tafel 区, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极的 Tafel 斜率最大, 高达 145.41 mV/dec, 加入了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的 Tafel 斜率为 90.13 mV/dec, 相较于没有中间层的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的 Tafel 斜率 (88.18 mV/dec) 稍大。综合考虑 Tafel 斜率、工作电流密度、析氧电位等因素, 加入 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 作为酸性电催化 OER 阳极材料更有优势。纳米片层结构的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可以提高电子导电性, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片的多孔结构提供了更大的比表面积, 可以增强反应过程的传质。加入 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米片中间层的 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 复合阳极, RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 涂层可以

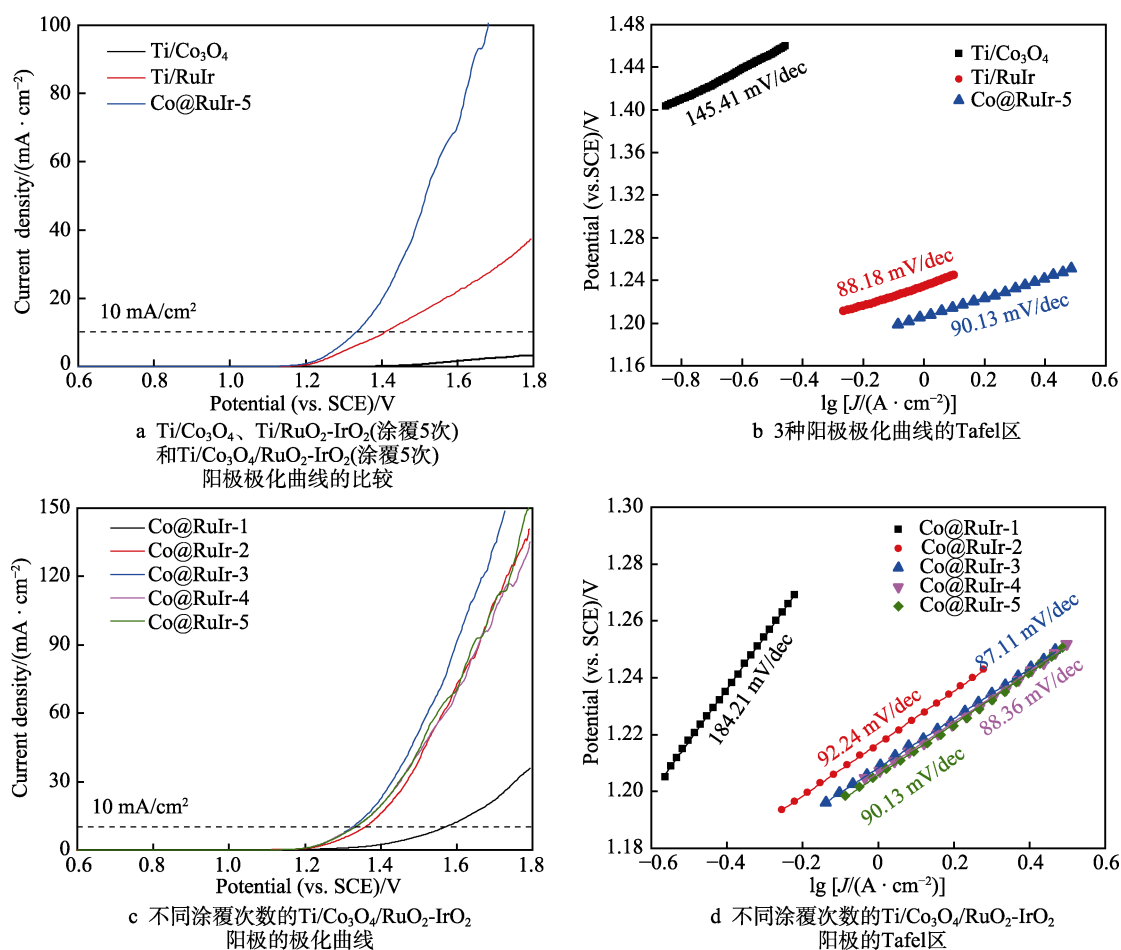


图 6 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 和 Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的阳极极化曲线  
Fig. 6 Polarization curves of Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> and Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anodes in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution:  
a) anodic polarization behavior of Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> (with 5 layers of coating) and Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> (with 5 layers of top coating); b) Tafel curves of the corresponding anodes; c) polarization curves of Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anodes with different layers of top coating; d) Tafel curves of Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> anodes with different layers of top coating

充分利用  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层的纳米片结构,有效增大电催化活性面积,从而增加了复合阳极的电催化 OER 活性。

为了研究在  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  基体上使用热分解法制备阳极时  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  前驱体涂液涂刷的次数对复合阳极电催化性能的影响,测试了涂覆 1~5 次的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的极化曲线,如图 6c 所示。图中显示出涂覆前 3 次时  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极随着  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  前体溶液涂覆次数的增加催化活性提高,在涂覆 3 次过后电催化活性优异,随后活性略有降低。这一现象的发生与  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片中间层表面的负载量息息相关。随着涂刷次数的增加,  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  的负载量逐渐增大,前 3 次涂刷溶液时,  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片的利用率逐步增高,之后增加涂覆次数仅仅增大了  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  颗粒的负载量,但电化学活性位点的增加有限。涂刷 3 次制备的阳极表面,在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片中间层的表面均匀分布着颗粒细小的  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  组分,使得在高电位下析氧电催化活性最高。但图 6d 的 Tafel 区表明,在 1.3 V 以下时涂覆 3~5 次  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  的阳极电催化活性差别较小, Tafel 曲线几乎重合。

## 2.2.2 循环伏安曲线分析

图 7 为不同阳极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 CV 曲线和伏安电量。图 7a 显示出在相同  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  涂层的涂刷次数下,  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极所围成的 CV 曲线面积远大于未引入中间层的  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极。而根据  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  的 CV 曲线可知其在酸性环境下的电催化活性极差。  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的 CV 曲线较为平滑,在  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  的 CV 曲线中 0.4~0.6 V (vs. SCE) 出现了对称的电流峰,证明发生了氧化还原反应,它们与可逆的  $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$  和  $\text{Ir(III)}/\text{Ir(IV)}$  的氧化还原转变有关<sup>[26]</sup>。图 7b 为不同阳极的伏安电量的比较,显示的伏安电量 ( $q^*$ ) 可以从 CV 曲线的积分计算得出,其与表面活性位点的数量成正比<sup>[27]</sup>。  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  和  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的伏安电量分别为 0.55、23.65、62.83  $\text{mC}/\text{cm}^2$ 。其中  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极相较于  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极,伏安电量提升了 1.66 倍。加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层后的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  复合阳极电流密度和伏安电量都有明显的增大,这是因为疏松多孔的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层的

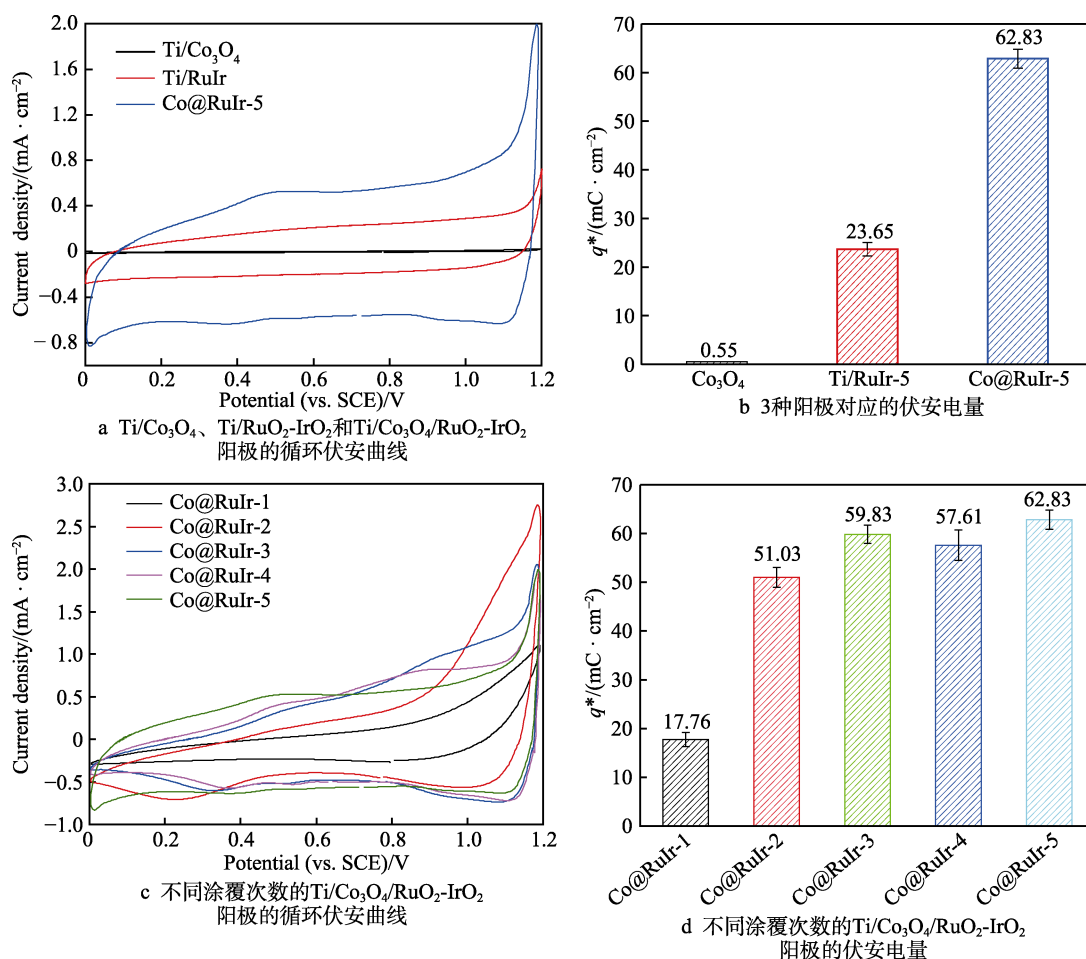


图 7 不同阳极在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线和伏安电量

Fig.7 Cyclic voltammograms and voltammetric charge of different anodes in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution:  
a) CV curves and (b) voltammetric charges of  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  and  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  anodes;  
(c) CV curves and (d) voltammetric charges of  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  anodes with different layers of top coating

存在使得电化学活性面积增加,  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  组分的晶粒尺寸有所减小, 疏松多孔的微观结构可以增加阳极涂层活性组分的比表面积, 为析氧反应提供更多的活性位点。

图 7c 显示了不同  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  前驱体溶液涂刷次数制备的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的  $CV$  曲线的变化。 $CV$  曲线在 0.4、0.6 V (vs. SCE) 之间的电位处观察到了一对较宽的电流峰, 这是由于  $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$  和  $\text{Ir(III)}/\text{Ir(IV)}$  的氧化还原反应导致的。在 0.7、1.1 V (vs. SCE) 之间出现的宽峰可能与  $\text{Ir(IV)}/\text{Ir(VI)}$  的氧化还原转变有关<sup>[26,28]</sup>。图 7d 显示出不同涂刷次数制备的阳极伏安电量的变化。当涂刷的次数从一次增加到 2 次的时候,  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的伏安电量大幅度增加, 由于  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  涂层组分在  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片中间层上负载量的增加, 伏安电量也从从初始的  $17.76 \text{ mC}/\text{cm}^2$  变为  $51.03 \text{ mC}/\text{cm}^2$ 。随着涂刷次数的变多,  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层的利用率也逐渐增大, 涂层增厚, 电催化面积增加。但是涂覆 3 次以后,  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的伏安电量变化很小, 这是因为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片的高表面积已被充分利用, 阳极的活性表面积大小已经趋于稳定增加缓慢。随着涂刷次数的继续增加,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片结构被完全覆盖, 电催化活性表面积已接近顶峰。结果表明, 当涂覆 3 次后已达到最优的电化学活性, 继续增加涂覆量并不能对电化学活性有明显提升。

### 2.2.3 电极稳定性分析

如图 8 所示, 对涂刷 5 次的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极和无中间层的  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极进行循环稳定性测试, 比较加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层对循环稳定性测试前后

电化学活性的差异。结果显示,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极循环极化试验前的伏安电量为  $23.65 \text{ mC}/\text{cm}^2$ , 在经过 1 000 圈的循环稳定性测试之后降低至  $12.09 \text{ mC}/\text{cm}^2$ , 降幅达到了 48.88%。而加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极循环稳定性测试前后的伏安电量分别是 62.83、 $40.25 \text{ mC}/\text{cm}^2$ , 损失率为 39.54%, 低于无中间层的  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极。不论是否加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层,  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的析氧电催化活性都有较为明显的下降, 但有  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层的阳极在循环极化试验后的电化学活性仍明显优于循环极化试验前的  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极, 这表明加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层可以明显改善  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  电催化剂的稳定性。图 8c 展现了在循环稳定性测试对 2 阳极动电位极化曲线的影响,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极和  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极在稳定性测试前达到  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度时所需的电位分别为 1.433、1.335 V (vs. SCE), 稳定性试验后分别提升到 1.485、1.385 V (vs. SCE), 增长率为 3.63% 和 3.75%, 2 种阳极在稳定性测试前后的电位增长率相近。影响  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极稳定性的主要原因可归结为: (1)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在酸性环境下发生析氧反应时稳定性较差<sup>[29]</sup>; (2) 使用电沉积和高温烧结方法在 Ti 基体表面制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片状结构和 Ti 基体的结合力尚需提升<sup>[30]</sup>。然而, 不论是伏安电量还是循环极化测试都表明加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  复合阳极在经过长时间的循环稳定性试验后相较于未经过稳定性测试的无中间层  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极电催化活性仍然要更加优异。由此可见, 使用电沉积和高温烧结方法制备的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片中间层可以有效地提高  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的稳定性。

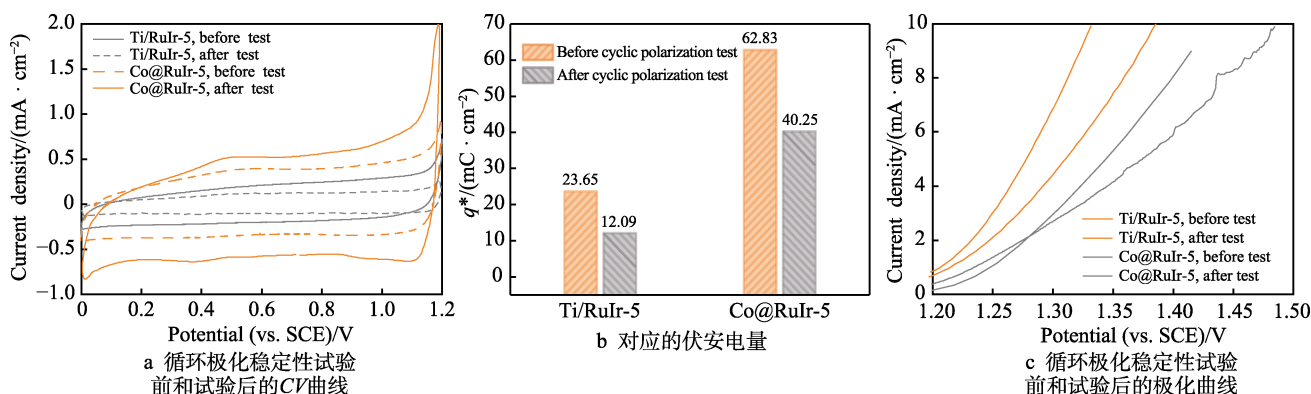


图 8  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极和  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极的循环极化稳定性比较

Fig. 8 Comparison of stability for  $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  and  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  anodes with cyclic polarization test of 1 000 cycles: a)  $CV$  curves before and after cyclic polarization test; b) corresponding voltammetric charges; c) anodic polarization curves before and after cyclic polarization test

## 3 结论

1) 采用电沉积和高温煅烧的方法在 Ti 基体上成功制备了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层, 随后采用热分解方法在其表

面负载  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  涂层, 制备了  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  复合阳极。 $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层具有纳米片状结构, 随着涂刷次数的递增,  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4$  表面负载的  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  涂层组分逐渐增多, 厚度增加, 最终完全覆盖  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层。

2) 加入  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中间层的  $\text{Ti}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$  阳极

电催化活性明显高于不含中间层的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极。纳米片状的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中间层拥有疏松多孔的结构可以增加电子导电性,并增大比表面积;负载均匀分散的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 涂层组分后,复合阳极的电催化活性表面积显著增大。随着制备的 RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 涂层组分的增多,复合阳极的析氧电催化活性趋于稳定。

3) 循环极化试验表明, Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极的稳定性优于未加中间层的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极,有中间层的阳极在循环极化试验后的电化学活性仍明显高于循环极化试验前的 Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub> 阳极。

#### 参考文献:

- [1] DA SILVA L M, DE FARIA L A, BOODTS J F C. Electrochemical Impedance Spectroscopic (EIS) Investigation of the Deactivation Mechanism, Surface and Electrocatalytic Properties of Ti/RuO<sub>2</sub>(x)+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1-x) Electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 532(1-2): 141-150.
- [2] LEDENDECKER M, GEIGER S, HENGGE K, et al. Towards Maximized Utilization of Iridium for the Acidic Oxygen Evolution Reaction[J]. *Nano Research*, 2019, 12(9): 2275-2280.
- [3] KHAN M A, ZHAO Hong-bin, ZOU Wen-wen, et al. Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(4): 483-530.
- [4] PITTKOWSKI R, KRTIL P, ROSSMEISL J. Rationality in the New Oxygen Evolution Catalyst Development[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2018, 12: 218-224.
- [5] REIER T, NONG H N, TESCHNER D, et al. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction in Acidic Environments- Reaction Mechanisms and Catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(1): 1601275.
- [6] LYONS M E G, DOYLE R L, FERNANDEZ D, et al. The Mechanism and Kinetics of Electrochemical Water Oxidation at Oxidized Metal and Metal Oxide Electrodes. Part 1. General Considerations: A Mini Review[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 45: 60-62.
- [7] KÖTZ R, LEWERENZ H J, BRÜESCH P, et al. Oxygen Evolution on Ru and Ir Electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, 150(1-2): 209-216.
- [8] YANG Meng-xi, WANG Jun-tian, SHUANG Chen-dong, et al. The Improvement on Total Nitrogen Removal in Nitrate Reduction by Using a Prepared CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ti Cathode[J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126970.
- [9] LIU Yang, ZHAO Wei-wei, ZHANG Xiao-gang. Soft Template Synthesis of Mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O Composites for Electrochemical Capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(8): 3296-3304.
- [10] LI Xiao-liang, SHAO Dan, XU Hao, et al. Fabrication of a Stable Ti/TiO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>/Sb-SnO<sub>2</sub> Anode for Aniline Degradation in Different Electrolytes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 1-10.
- [11] WANG H Y, HUNG S F, CHEN Han-yi, et al. In Operando Identification of Geometrical-Site-Dependent Water Oxidation Activity of Spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(1): 36-39.
- [12] KOZHINA G A, ERMAKOV A N, FETISOV V B, et al. Electrochemical Dissolution of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Acidic Solutions[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, 45(10): 1170-1175.
- [13] WANG Xuan-bing, XU Rui-dong, FENG Su-yang, et al. Facile One-Step Synthesis of a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-and CNT-Doped 3D-Ti/PbO<sub>2</sub> Electrode with a High Surface for Zinc Electrowinning[J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 199: 105529.
- [14] DA SILVA L M, BOODTS J F C, DE FARIA L A. Oxygen Evolution at RuO<sub>2</sub>(x)+Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(1-x) Electrodes from Acid Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(9): 1369-1375.
- [15] KRSTAJIĆ N, TRASATTI S. Cathodic Behavior of RuO<sub>2</sub>-Doped Ni/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrodes in Alkaline Solutions: Surface Characterization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(8): 2675-2681.
- [16] SU Liu-hua, LI Kan, ZHANG Hong-bo, et al. Electrochemical Nitrate Reduction by Using a Novel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ti Cathode[J]. *Water Research*, 2017, 120: 1-11.
- [17] KUNG C W, CHEN H W, LIN C Y, et al. Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosheets via Electrodeposition Followed by Ozone Treatment and Their Application to High-Performance Supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 214: 91-99.
- [18] FERN M, GAZULLA A, VENTURA M J, et al. Characterization of Cobalt Oxides Transformations with Temperature at Different Atmospheres[J]. *International Journal of Chemical Sciences*, 2019, 17(2): 258.
- [19] LIU Bao, MA Bao-zhong, CHEN Yong-qiang, et al. Corrosion Mechanism of Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Anode for Oxygen Evolution in Sulfuric Acid Solution[J]. *Corrosion Science*, 2020, 170: 108662.
- [20] FELIX C, MAIYALAGAN T, PASUPATHI S, et al. Synthesis, Characterisation and Evaluation of IrO<sub>2</sub> Based Binary Metal Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7(12): 12064-12077.
- [21] JAGADALE A D, KUMBHAR V S, BULAKHE R N, et al. Influence of Electrodeposition Modes on the Supercapacitive Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrodes[J]. *Energy*, 2014, 64: 234-241.

(下转第 461 页)