

# Ce 掺杂 CoFe-LDH 的制备及电催化性能的研究

唐凤莉<sup>1</sup>, 方凌云<sup>2</sup>, 刘鑫棚<sup>2</sup>, 周静<sup>1</sup>, 尚婷婷<sup>1</sup>, 温成成<sup>1</sup>, 陶伟<sup>1</sup>, 丁洁萍<sup>1</sup>, 唐风琴<sup>2\*</sup>

(1. 甘肃省生态环境科学设计研究院, 甘肃 兰州 730000;

2. 塔里木大学化学化工学院, 新疆 阿拉尔 843300)

**摘要:**采用稀土铈掺杂策略,通过水热法构建三元蝴蝶结状 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 纳米线阵列。Ce<sup>3+</sup> 部分取代 Fe<sup>3+</sup> 引发晶格畸变与缺陷增加,协同结构促进活性位点暴露及电荷/传质过程。表征结果证实材料结构特征。Ce 掺杂显著提升电催化性能,其中 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 表现最佳;析氧反应(OER)在 10 mA/cm<sup>2</sup> 下电位为 1.48 V,塔菲尔斜率 71.64 mV/dec, R<sub>ct</sub> 为 2.651 Ω;电催化性能(UOR)电位为 1.32 V,塔菲尔斜率 79 mV/dec, R<sub>ct</sub> 为 2.377 Ω。结果表明,掺杂调控局域电子结构可有效提升电催化氧化性能。

**关键词:** CoFe-LDH; Ce 掺杂; 催化; 催化剂; 电化学

中图分类号: TQ05; TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0170-13

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.028

## Research progress on preparation and electrocatalytic performance of Ce doped CoFe-LDH

TANG Feng-li<sup>1</sup>, FANG Ling-yun<sup>2</sup>, LIU Xin-peng<sup>2</sup>, ZHOU Jing<sup>1</sup>, SHANG Ting-ting<sup>1</sup>, WEN Cheng-cheng<sup>1</sup>, TAO Wei<sup>1</sup>, DING Jie-ping<sup>1</sup>, TANG Feng-qin<sup>2\*</sup>

(1. Gansu Provincial Institute of Ecological Environment Science and Design, Lanzhou 730000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Aral 843300, China)

**Abstract:** A ternary butterfly-like Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH nanowire array was constructed via a hydrothermal method using a cerium doping strategy. Partial substitution of Fe<sup>3+</sup> by Ce<sup>3+</sup> induces lattice distortion and defect formation, while the unique architecture enhances active site exposure and facilitates charge/mass transfer. Characterization confirms the structural features. Ce doping markedly improves electrocatalytic performance, with Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH exhibiting the best activity; for oxygen evolution reaction (OER), a potential of 1.48 V at 10 mA·cm<sup>-2</sup>, a Tafel slope of 71.64 mV·dec<sup>-1</sup>, and an R<sub>ct</sub> of 2.651 Ω; for urea oxidation reaction (UOR), a potential of 1.32 V, a Tafel slope of 79 mV·dec<sup>-1</sup>, and an R<sub>ct</sub> of 2.377 Ω. These results indicate that heteroatom doping effectively tunes the local electronic structure, thereby enhancing electrocatalytic oxidation performance.

**Key words:** CoFe-LDH; Ce doping; catalysis; catalyst; electrochemistry

近年来,随着全球经济的不断发展以及世界人口的急剧增长导致了化石燃料的大量消耗,传统化石能源已经不能满足经济发展的需要<sup>[1]</sup>。一方面,由于传统化石能源储量有限,已经不能满足人们日益增长的能源需求;另一方面,传统化石能源的燃烧会带来严重的环境问题,从而导致了环境污染和温室效应等问题,这些伴随而来的环境问题促使科学家探究绿色和可持续能源系统,开发低成本、高效率的技术制备可再生能源,这是人类目前解决环境问题的有效方法之一。氢能作为清洁高效的二次能源,是缓解当前能源短缺问题和环境污染问题的有效途径<sup>[2]</sup>,而且电解水分解是一种将水转化为清洁

燃料的有前景的解决方法。但由于电解水的过程中存在着过电位高和传质速率慢的问题,严重限制了电解水制备氢的大规模应用和产业化发展。而开发环保高效高活性的电解水催化剂能够降低反应能垒,提高电解水能量转化率,减少电能消耗,是促进电解水制氢快速发展的关键<sup>[3]</sup>。传统上,贵金属氧化物,如 RuO<sub>2</sub> 和 IrO<sub>2</sub>, 可以克服高析氧反应(OER)电位,在实际电流密度下获得低过电位,使其成为最好的 OER 催化剂<sup>[4]</sup>。但由于其稀缺性和毒性等问题,严重影响了其在绿色大规模工业生产中的应用。因此,研究人员将研究目标转向了低成本、高性能的新型 OER 电催化剂。

收稿日期: 2025-08-04; 修回日期: 2026-04-04

基金项目: “双碳”背景下的甘肃省黄河流域区域再生水循环利用试点示范研究(A2025001); 塔里木大学校长基金项目(TDZKSS202250)

作者简介: 唐凤莉(1995-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为水生态环境研究, 1264157134@qq.com; 唐风琴(1994-), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为环境功能材料, 通讯联系人, 15117103710@163.com。

为了实现这一目标,开发了一系列基于过渡金属的催化剂,用于碱性电解质,因为它们储量丰富,具有独特的电子结构 $[(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}]$ ,并且电子传递速度快<sup>[5]</sup>。其中,层状双金属氢氧化物(LDH),因其独特的二维层状微观结构以及优越的化学稳定性,在氧气析出反应和尿素氧化反应中引起了广泛关注。然而,一个不利的问题是,块状材料暴露的活性位点受其较大的尺寸和厚度的限制,这在一定程度上降低了电导率,减缓了水解过程,从而阻碍了其进一步的发展。因此,提出了几种可行的优化和修饰策略,包括设计纳米结构(纳米片<sup>[6]</sup>和纳米线<sup>[7]</sup>)来增加活性表面积,利用杂交加速电荷转移,调整催化剂和反应中间体之间的结合能更重要的是,阳离子和阴离子的掺杂有助于调整局部电子结构,建立更多的吸附位点。近年来的研究表明,稀土元素的掺杂可以改善氧空位,优化电子结合亲和力,加快电子转移速率,增强中间体对反应物的吸附<sup>[8]</sup>。

CoFe-LDH作为LDHs的一种,凭借其较高的比表面积、良好的化学稳定性和独特的电子及磁性结构,在催化、电化学等多个领域展现出巨大的应用潜力<sup>[9]</sup>。近年来,为了提升CoFe-LDH的催化性能,研究者们着手通过掺杂不同元素来调整其电子结构<sup>[10]</sup>和改变原子结构<sup>[11]</sup>。Khosrowshahi等<sup>[12]</sup>利用水热法制备出Cr-CoFe-LDH,因为Cr元素的电负性比Co元素的大,由密度泛函理论(DFT)模拟得到Cr-CoFe-LDH对于反应的中间产物-OOH的吸附能低于CoFe-LDH,有利于提高OER的性能。所以得出高价态过渡金属的引入对材料与反应中间产物的吸附能力,以及活性位点的稳定有一定的帮助。在众多掺杂元素中,近年来的研究表明,稀土元素的掺杂可以改善氧空位,优化电子结合亲和力,加快电子转移速率,增强中间体对反应物的吸附<sup>[13]</sup>。稀土元素Ce由于其特有的电子构造和催化活性,成为了研究者们关注的新焦点。Ce-CoFe-LDH材料的合成,不仅改变了CoFe-LDH材料的电子结构,提高其催化活性,还提升了该材料的稳定性和抗中毒能力<sup>[14]</sup>。因此,对Ce-CoFe-LDH材料进行深入研究。目前,关于Ce-CoFe-LDH的研究已取得了一定的进展。然而,仍存在一些问题有待解决。例如,如何选择合适的掺杂比例和制备条件以获得最佳催化性能;Ce-CoFe-LDH结构和性能的影响机制尚不完全清楚;以及在实际应用中如何进一步提高催化剂的稳定性和寿命等,对于推动LDHs在催化领域的应

用和发展具有重要的意义。

本研究采用简单的一步水热法制备Ce掺杂改性的三元蝴蝶结状Ce-CoFe-LDH纳米线阵列。Ce-CoFe-LDH表现出规则的纳米线状组装的蝴蝶结结构,具有较大的比表面积和丰富的催化活性位点。由于 $Ce^{3+}$ 在LDH中的部分取代,使CoFe-LDH转变为多金属结构。此外,具有吸电子性质的高价阳离子 $Ce^{3+}$ 作为OER的另一个活性中心,可以降低水分子或中间产物的吸附能,从而加速反应过程。并对其结构进行了探究,并深入探索其催化机制。通过优化掺杂比例和制备条件,实现催化剂性能的最大化。同时,将所制备的催化剂应用于实际反应体系,评估其催化活性和稳定性,为Ce-CoFe-LDH的材料在实际应用中的推广提供理论支持和实践指导。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料

六水合氯化钴( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ )分析纯,上海泰坦科技有限公司提供,六水合硝酸铈 $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ 分析纯,上海泰坦科技有限公司提供,六水合氯化铁( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ )分析纯,上海泰坦科技有限公司提供,尿素 $[CO(NH_2)_2]$ 分析纯,上海泰坦科技有限公司提供,氢氧化钾(KOH)分析纯,上海泰坦科技有限公司提供,泡沫镍(Ni)99.9%,太原迎泽力之源有限公司提供,碳酸钠( $Na_2CO_3$ )分析纯,上海泰坦科技有限公司提供,氢氧化钠(NaOH)分析纯,上海泰坦科技有限公司提供。

### 1.2 主要实验仪器与设备

电化学工作站(CHI 760E),上海辰华仪器有限公司;汞/氧化汞参比电极6 mm,上海辰华仪器有限公司;磁力搅拌器TOPOLINOS25,德国IKA公司;电子天平JA2003N,上海精密科学仪器有限公司;水热釜11-5091-04,郑州亚荣仪器有限公司;台式离心机TDL80-2B,上海安亭科学仪器厂;电热恒温鼓风干燥箱DHG-9023A,上海精宏设备有限公司;扫描电子显微镜Zeiss Gemini 300,德国蔡司;玛瑙研钵XDB0501,黑山县鑫尚玛瑙玉石场;水接触角测试仪Kruss DSA,德国克吕士;拉曼光谱仪Bruker EMX PLUS,德国布鲁克;鼓风干燥箱DHG-9030A,上海善志仪器设备有限公司;傅里叶变换红外光谱仪STA449-PTA-FTIR/QMS403,德国耐驰公司。

### 1.3 泡沫镍的处理

电化学测试中所需的泡沫镍(NF),其厚度为

0.5 mm, 面密度为  $380 \text{ g/m}^2$ , 首先将其裁剪为  $1 \text{ cm}^2$  的正方形, 用蒸馏水清洗两次后, 浸泡在  $0.1 \text{ mol/L}$  的盐酸溶液中, 随后进行超声处理 5 min, 再次用蒸馏水清洗。然后将超声处理后的泡沫镍放入丙酮溶液中再次超声 30 s, 再次用蒸馏水清洗, 将上述步骤重复 3 次, 最后将泡沫镍放入真空干燥箱中烘干, 以备后续使用。

#### 1.4 CoFe-LDH 前驱体的制备

在 1 号烧杯中, 称取  $4.746 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.705 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入  $50 \text{ mL}$  蒸馏水放入磁力搅拌器中进行搅拌, 搅拌  $30 \text{ min}$ , 在 2 号烧杯中称取  $1.060 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$  和  $1.200 \text{ g NaOH}$ , 然后加入  $30 \text{ mL}$  蒸馏水, 分别放入磁力搅拌器中进行搅拌 ( $30 \text{ min}$ ), 搅拌均匀后, 使用胶头滴管缓慢且匀速将 2 号烧杯中的溶液加入 1 号烧杯中, 随即搅拌  $30 \text{ min}$ , 使得混合物变得相对均匀, 随后放入处理后的泡沫镍, 转移至水热釜中, 水热温度  $120^\circ\text{C}$ , 水热  $6 \text{ h}$ , 成品离心 (3 遍水洗 3 遍醇洗) 后放入烘箱中  $70^\circ\text{C}$  干燥  $8 \text{ h}$ , 离心后的样品研磨成浅黑色粉末得到所需的 CoFe-LDH。

#### 1.5 Ce-CoFe-LDH 的制备

在 1 号烧杯中, 称取  $4.746 \text{ g CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.705 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $1.0 \text{ g Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加入  $50 \text{ mL}$  蒸馏水分别放入磁力搅拌器中进行搅拌, 搅拌  $30 \text{ min}$ , 在 2 号烧杯中称取  $1.060 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$  和  $1.200 \text{ g NaOH}$ , 然后加入  $30 \text{ mL}$  蒸馏水, 分别放入磁力搅拌器中进行搅拌 ( $30 \text{ min}$ ), 搅拌均匀后, 使用胶头滴管缓慢且匀速将 2 号烧杯中的溶液加入 1 号烧杯中, 随即搅拌  $30 \text{ min}$ , 使得混合物变得相对均匀, 随后放入处理后的泡沫镍, 转移至水热釜中, 水热温度  $120^\circ\text{C}$ , 水热  $6 \text{ h}$ , 相似的实验步骤, 分别添加 ( $0.1$ 、 $0.5$ 、 $2$ 、 $3 \text{ g}$ ) 的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  制得不同比例的 Ce-CoFe-LDH。将制备的 Ce-CoFe-LDH 进行电化学测试, 筛选出最佳掺杂量, 固定最佳掺杂量  $2 \text{ g}$ , 制备出不同水热温度的 ( $100$ 、 $140$ 、 $160^\circ\text{C}$ ) Ce-CoFe-LDH, 对其进行电化学测试, 最佳水热温度确定为  $120^\circ\text{C}$ , 同理, 在最佳掺杂量 ( $2 \text{ g}$ ) 和最佳水热温度  $120^\circ\text{C}$  固定的条件下, 制备出不同水热时间的 ( $4$ 、 $5$ 、 $7$ 、 $8 \text{ h}$ ) Ce-CoFe-LDH, 最佳水热时间确定为  $6 \text{ h}$ 。综上所述, 将 Ce 的掺杂量定为  $2 \text{ g}$ , 使用水热釜  $120^\circ\text{C}$  水热  $6 \text{ h}$ , 成品离心 (3 遍水洗 3 遍醇洗) 后放入烘箱中  $70^\circ\text{C}$  干燥  $8 \text{ h}$ , 离心后的样品研磨成棕色粉末得到所需的 Ce-CoFe-LDH (图 1)。

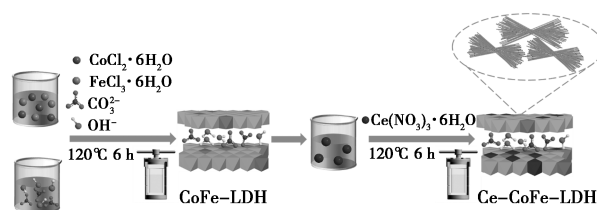


图 1 Ce-CoFe-LDH 的合成方法示意图

#### 1.6 材料表征

扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Gemini 300, 德国蔡司) 对样品的微观形貌结构进行了表征; 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 是用来鉴别分析物质的化学结构的, 样品的分子结构和化学键的不同会导致波长的不同与红外吸收特性的不同。粉末 X 射线衍射 (XRD) 是非破坏性分析技术, 用于确定粉末固体的晶体结构。拉曼光谱 (Raman spectra) 是通过对入射光与散射光的频率差进行分析, 确定该物质所产生的拉曼位移, 定性分析该物质。水接触角 (WCA) 判断固体表面的亲疏水性的参数。

#### 1.7 电化学测试

本论文采用 (CHI660D) 型电化学工作站在室温下通过标准的三电极测试体系对所制备的材料进行测定。在电化学测试的过程中, 采用实验中制备的催化电极直接作为工作电极 (工作电极的固定面积为  $1 \text{ cm}^2$ ), 铂丝作为对电极, 汞/氧化汞 ( $\text{Hg}/\text{HgO}$ ) 为参比电极, 测试过程中所使用的碱性电解液有 2 类, 分别为  $1.0 \text{ mol/L}$  的 KOH 溶液、 $1.0 \text{ mol/L}$  KOH 溶液 +  $0.33 \text{ mol/L}$  尿素。在传统的三电极系统中, Ce-CoFe-LDH 作为工作电极, Pt 丝和  $\text{Hg}/\text{HgO}$  分别作为对电极和参比电极。与电解液接触的 CP 的活性面积为  $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ 。所有电化学试验均在  $1 \text{ mol/L}$  KOH ( $\text{pH} = 14$ ) 碱性溶液中进行。在所有电化学测量中, 通过校准实验将电位调整到可逆氢电极 (RHE)。本论文在  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$  的工作电压下, 以  $0.05 \text{ V/s}$  的扫描速率, 扫描 3 圈催化电极的 CV 曲线。根据 CV 曲线计算电极材料析氧过电势 ( $\eta$ ), 如式 (1)、式 (2) 所示。

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

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 \quad (2)$$

式中,  $E_{\text{Hg}/\text{HgO}}$  为实际测量值, V (通常是对该参比电极的读数);  $E_{\text{RHE}}$  为可逆氢电极 (RHE) 的电位, V;  $\eta$  为析氧过电势, V。

线性扫描伏安测试 (Linear Sweep Voltammetry, LSV) 是在  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$  的工作电压下, 以  $0.05 \text{ V/s}$  的扫描速率, 扫描 3 次来测试催化电极的 LSV 测

试。过电位( $\eta$ )是指在电催化反应过程中,实际反应中的工作电位往往需要克服动力学过程的阻碍从而表现出高于平衡电位的数值,超出理论值的电压称为过电位,主要用来克服活化电阻和电荷转移电阻等其他电阻。塔菲尔斜率(Tafel Slope)是一种通过LSV曲线得到的一段电压与电流呈现对数线性关系的区域,并取一定数量的点在这段区域内,通过线性拟合得到相对应的图形,具体的数学计算公式如式(3)所示。

$$\eta = a + b \times \lg |i| \quad (3)$$

式中,过电位和电流密度*i*均取绝对值(即正值);*a*和*b*为两个常数,其中*a*表示电流密度为单位数值(1 A/cm<sup>2</sup>)时的过电位值,*b*被称为塔菲尔斜率。

在电化学工作站上完成电化学阻抗谱(EIS)的测量(频率:0.1~500 000 Hz)。记录计时电位用10 mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流密度。由式(4)计算催化剂的电化学活性表面积(ECSA)。

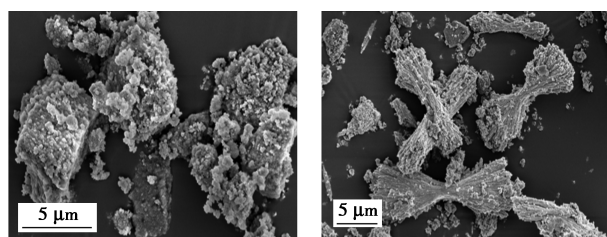
$$ECSA = C_{dl}/C_s \quad (4)$$

式中,*C<sub>dl</sub>*为双电层电容,mF/cm<sup>2</sup>; *C<sub>s</sub>*为样品的比电容,值为0.04 mF/cm<sup>2</sup>。

## 2 结果与讨论

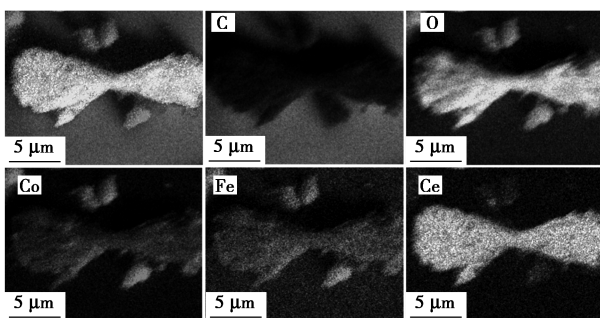
### 2.1 SEM分析

图2(a)为CoFe样品的SEM图像。大量不规则的纳米颗粒堆积的块状结构,CoFe-LDH呈典型的水滑石层状结构。加入Ce离子后,Ce-CoFe-LDH是由规则的纳米线结构组装起来的蝴蝶状



(a) CoFe-LDH电镜图

(b) Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH电镜图



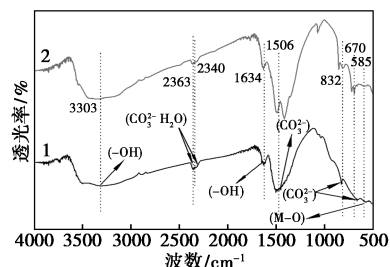
(c) Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH的EDS图像

图2 电镜图及EDS图像

三维结构。从图2(b)中可以看出,纳米线的长度分布在20~35 μm之间,线的宽度约为5~10 nm,细长的纳米线有利于电解液的扩散和气体的释放,保证了紧密的接触。有报道认为,纳米线可以在KOH电解质中产生更强的电场。尖端的曲率半径越小,电场强度就越高<sup>[15]</sup>。Ce-CoFe的元素分布图(EDS)[图2(c)]分析证实了Ce、C、Co、Fe和O的均匀分布。

### 2.2 红外光谱检测分析

对样品进行红外光谱检测分析,以得到样品中的成键信息。图3为CoFe-LDH与Ce-CoFe-LDH的红外光谱图,由图分析可得,CoFe-LDH的红外光谱图与Ce-CoFe-LDH的红外光谱图基本一致。3 303 cm<sup>-1</sup>处的峰对应缔合状态的羟基(-OH)的伸缩振动,1 634 cm<sup>-1</sup>处的峰对应羟基(-OH)的弯曲振动峰,1 430 cm<sup>-1</sup>处的峰对应CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的(C-O)的不对称伸缩振动,832 cm<sup>-1</sup>和670 cm<sup>-1</sup>处的峰对应CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的其余两种不对称振动,CaCO<sub>3</sub>中CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的吸收在1 506 cm<sup>-1</sup>附近,而样品中的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>红外吸收向低波数位移,说明层间的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>不是自由的,与层间水分子存在氢键被约束在层板之间,同时也证明了水滑石层间确实插入了CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>。2 363 cm<sup>-1</sup>和2 340 cm<sup>-1</sup>处的肩峰为层间CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>中和水分子形成的(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-H<sub>2</sub>O)桥键。585 cm<sup>-1</sup>左右的红外吸收峰对应于金属氧化键的伸缩振动峰,分别对应(Co-O)和(Fe-O)的伸缩振动。红外的测试结果进一步表明材料层间插入的是CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>而不是NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,同时可以看出CoFe-LDH与Ce-CoFe-LDH的红外光谱图只有峰面积的变化,Ce-CoFe-LDH未改变CoFe-LDH的结构,即复合材料能保持良好的晶体稳定性,Ce-CoFe-LDH材料制备成功<sup>[16]</sup>。



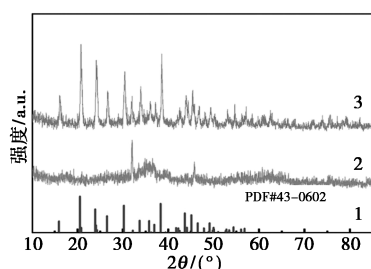
1—CoFe-LDH; 2—Ce<sub>2.0</sub>CoFe-LDH

图3 CoFe-LDH、Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH红外光谱图

### 2.3 XRD性能分析

为了进一步了解材料的晶体结构,对合成的催化剂CoFe-LDH及Ce-CoFe-LDH进行了XRD分析,结果如图所示(图4)。发现当Ce掺杂到CoFe-

LDH 以后,与 CoFe-LDH 相比,Ce-CoFe-LDH 的衍射峰更高更尖锐,这说明该材料具有更好的结晶性。因此,用 Ce 掺杂到 CoFe-LDH 中可能导致层状结构中晶格发生畸变<sup>[16]</sup>。XRD 谱图揭示了催化剂中许多高强度峰的存在。特别是,Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 催化剂在 2θ = 16.16、20.78、24.14、32.03、33.92° 和 60.86° 峰对应于水滑石的 (003)、(006)、(009)、(012) 和 (110) 晶面,这与特征层状双氢氧化物 LDH 中含碳酸盐的情况相符,此外,Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 催化剂显示在 26.98、36.83° 和 54.53° 处有额外的衍射峰,表明是有 FeOOH 的形成。Ce-CoFe 复合材料的 XRD 图谱中发现了上述所有峰和 CeO<sub>2-x</sub> 的典型峰,表明有杂化材料合成<sup>[15]</sup>。XRD 结果证明了 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 的成功合成<sup>[17]</sup>。因此 Ce<sup>3+</sup> 对 Fe<sup>3+</sup> 的部分取代可能导致催化剂的晶格畸变和更多的缺陷,从而提高 OER 性能。

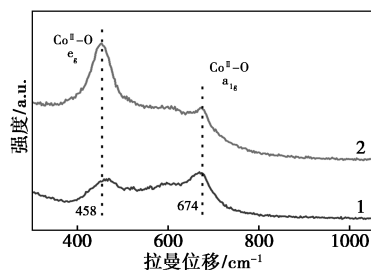


1—CoFe-LDH;PDF#43—0602;2—CoFe-LDH;3—Ce<sub>2.0</sub>CoFe-LDH

图 4 XRD 图

### 2.4 拉曼光谱分析

对样品进行拉曼光谱分析,可以观察 Ce 掺杂对 CoFe-LDH 组成与结构的影响,如图 5 所示,Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 与 CoFe-LDH 均在 458 cm<sup>-1</sup> 和 674 cm<sup>-1</sup> 处出现 2 个代表峰,其中 458 cm<sup>-1</sup> 对应的峰是典型水滑石结构的 Co—O 键的 e<sub>g</sub> 弯曲模式峰,674 cm<sup>-1</sup> 对应的峰是 Co—O 键的 a<sub>1g</sub> 拉伸模式峰。由于 CoFe-LDH 的 e<sub>g</sub> 弯曲模式因为 Ce 的掺杂而明显增强,这可能归因于 Co—O—Ce 桥的形成导致



1—CoFe-LDH;2—Ce<sub>2.0</sub>CoFe-LDH

图 5 CoFe-LDH、Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 拉曼光谱图

Co—O 键的局部不对称振动。同样,Ce 的掺杂也可能导致 Co—O 键的一些收缩,使反应中间体吸附强度得以调整,这些都有利于 CoFe-LDH 催化活性的提升<sup>[18]</sup>。

### 2.5 水接触角测试分析

为了研究所制备的电催化剂的表面润湿性,进行了接触角测量。电解液在催化剂表面的润湿性和气泡的释放对催化动力学有很大影响。超亲水性可以使水分子得到良好的吸附,促进电解质在催化剂上的润湿,从而有利于催化剂的表面活性。对样品进行水接触角测试,如图 6 所示,是采用量角法测得的 CoFe-LDH 和 Ce-CoFe-LDH 的水接触角过程图,通过观察水接触角过程图可以发现,在水滴掉落的几秒内就已经看不到成型的水珠,这表示两种材料都具有良好的亲水性,而且 Ce-CoFe-LDH 的亲水性更强。这有助于加快 OER 和 UOR 过程的传质,从而获得更好的电催化性能。这表明 Ce 的掺杂提高了该材料的界面结合能力,同样提高了传质过程以及催化剂与电解液的接触,在催化剂与电解液的接触过程中,产生气泡的影响同样微小,Ce-CoFe-LDH 相较于 CoFe-LDH 同样具有优异的电化学效率<sup>[19]</sup>。

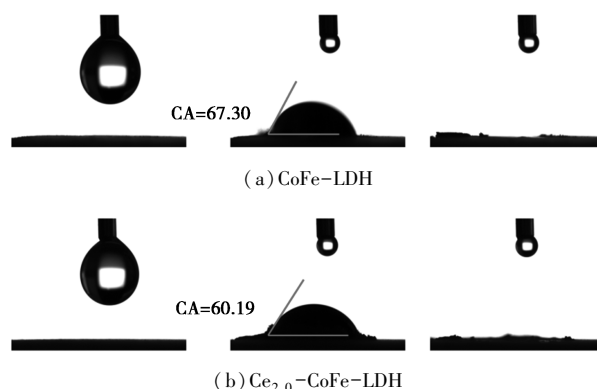


图 6 水接触角图

### 2.6 电催化性能测试 (OER)

在标准三电极系统中评价催化剂的电化学性能,电解质为 1.0 mol/L KOH 溶液 (pH = 13.0)。

#### 2.6.1 掺杂量分析

为了探究掺杂量的不同对 Ce-CoFe-LDH 的影响,在 1.0 mol/L KOH 溶液中,通过改变 Ce-CoFe-LDH 中 Ce 的量,对不同变量的 Ce-CoFe-LDH 进行电化学性能测试。如图 7(a) 为 Ce-CoFe-LDH 中 Ce 的量不同时催化剂 (0、0.1、0.5、1、2、3 g) 的 LSV 曲线,通过对其 LSV 曲线的分析,可以看出 2 g 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳掺杂量,对应最优的电化学

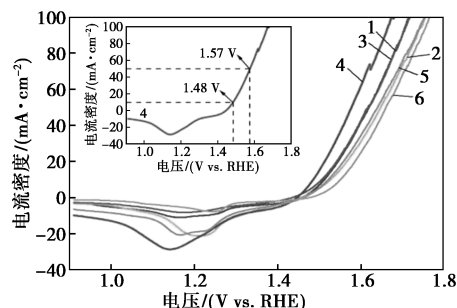
OER性能,比(0.0.1.0.5.1.3 g)的Ce-CoFe-LDH催化性能要优良。其表现为2 g的Ce-CoFe-LDH催化剂在电流密度为 $10 \text{ mA/cm}^2$ 时,对应的电压为1.48 V,在 $50 \text{ mA/cm}^2$ 的电流密度时,电压为1.57 V。由于 $\text{Ce}^{3+}$ 进入CoFe-LDH主要层时,影响了CoFe-LDH的电子结构,使得整个体系具有很强的电子相互作用力,促进析氧反应的电子转移,降低其过电位<sup>[20]</sup>。

过电位是一种通过公式计算得到的,衡量电催化性能的重要指标之一。优良的电催化催化剂在一定电流密度时会有较低的过电位,电催化性能分析中一般用计算公式计算电流密度为 $10 \text{ mA/cm}^2$ 和 $50 \text{ mA/cm}^2$ 下的过电位。如图7(b)是经过公式换算得到的,在 $1.0 \text{ mol/L KOH}$ 溶液中,Ce的不同掺杂量在电流密度为 $10 \text{ mA/cm}^2$ 和 $50 \text{ mA/cm}^2$ 下的过电位,当电流密度为 $10 \text{ mA/cm}^2$ 时, $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH的过电势是254.99 mV,远低于 $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH(282.05 mV)、 $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH(296.04 mV)、 $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH(275.98 mV)、 $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH(291.04 mV)和CoFe-LDH(320.02 mV)。当电流密度为 $50 \text{ mA/cm}^2$ 时, $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH的过电势为347 mV,远低于 $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH(389.13 mV)、 $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH(416.26 mV)、 $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH(386.13 mV)、 $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH(409.19 mV)和CoFe-LDH(429.18 mV)。通过上述分析可得, $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH在 $10 \text{ mA/cm}^2$ 和 $50 \text{ mA/cm}^2$ 下的过电位都是最低的,表明2 g是Ce-CoFe-LDH的最佳掺杂量,同样表明 $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH具有最显著的OER性能。

除了用线性循环伏安曲线评价LDH的电催化性能以外,塔菲尔斜率同样可以判断催化剂的电催化性能,通常认为塔菲尔斜率与电催化性能是成反比的,塔菲尔斜率的数值越小,表示该催化剂的电催化性能越优良。为了得到最优的电化学性能,将LSV的极化曲线得到的塔菲尔斜率绘制出来,用以评价该催化剂的OER动力学和机理,如图7(c)所示,分别是 $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH(89.32 mV/dec)、 $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH(116.97 mV/dec)、 $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH(103.01 mV/dec)、 $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH(71.64 mV/dec)、 $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH(94.7 mV/dec)和CoFe-LDH(97.27 mV/dec)的塔菲尔斜率,可以明显看出 $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH的斜率最小,表明2 g是Ce-CoFe-LDH的最佳掺杂量,塔菲尔斜率为71.64 mV/dec,具有最高的OER性能,这表明异质元素的掺入有效

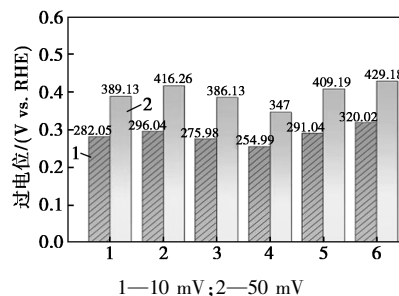
地降低了催化剂的Tafel斜率。

为了进一步探究掺杂量的不同对Ce-CoFe-LDH的影响,在 $1.0 \text{ mol/L KOH}$ 溶液中用电化学阻抗谱(EIS)对制备的Ce-CoFe-LDH进行电化学阻



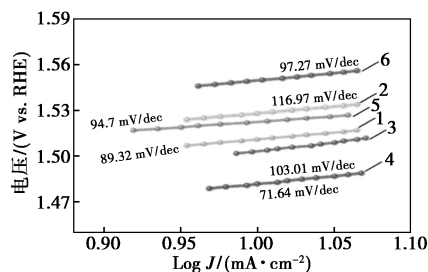
1— $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH; 2— $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH; 3— $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH;  
4— $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 5— $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH; 6—CoFe-LDH

(a)不同Ce掺杂量样品的LSV曲线



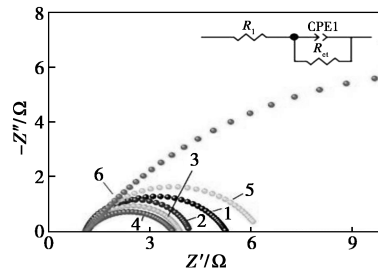
1— $10 \text{ mA/cm}^2$ ; 2— $50 \text{ mA/cm}^2$

(b)不同Ce掺杂量样品的过电位



1— $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH; 2— $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH; 3— $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH;  
4— $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 5— $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH; 6—CoFe-LDH

(c)不同Ce掺杂量样品的塔菲尔斜率



1— $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH; 2— $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH; 3— $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH;  
4— $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 5— $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH; 6—CoFe-LDH

(d)不同Ce掺杂量样品的阻抗

图7 1.0 mol/L KOH溶液中不同掺杂量对催化剂的影响

抗测试,测试中 OER 过程中电荷转移阻力与催化性能成反比。同样发现图中的半圆越小,表明样品的催化性能就越好。结果如图所示 7(d) 所示,  $Ce_{2.0}$ -CoFe-LDH 样品的电阻最小 ( $R_{ct} = 2.651 \Omega$ ), 这说明  $Ce^{3+}$  的引入可以降低 OER 过程中的电荷转移电阻结果。加速了 OER 的电子转移过程。因为  $Ce_{2.0}$ -CoFe-LDH 具有更低的  $R_{ct}$ , 所以 2 g 的 Ce-CoFe-LDH 显示出更低的过电位和更小的塔菲尔斜率, 这与 LSV 和塔菲尔斜率图表现一致, 同样说明,  $Ce_{2.0}$ -CoFe-LDH 具有最好的电荷传输性能, 2 g 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳掺杂量。

### 2.6.2 时间分析

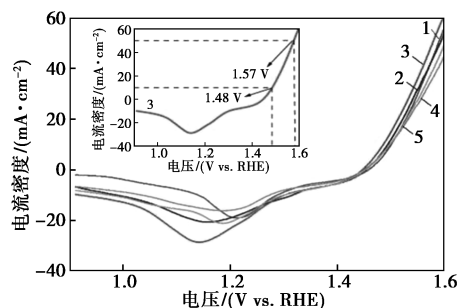
为了探究 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间, 在 1.0 mol/L KOH 溶液中, 通过改变 Ce-CoFe-LDH 的水热时间, 对不同变量的 Ce-CoFe-LDH 进行电化学性能测试。通过研究不同水热时间的催化剂 (4、5、6、7、8 h) LSV 曲线。如图 8(a) 所示, 可以看出 6 h 是 Ce-CoFe-LDH 最佳水热时间, 其优异的性能表现为, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时, 对应的电压为 1.48 V, 在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 对应的电压为 1.57 V。明显优于 4、5、7、8 h 的催化剂, 因而  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 具有最优的电催化 OER 性能。

如图 8(b) 所示, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 的过电势为 254.99 mV, 远低于  $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH (269.98 mV)、 $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH (262.99 mV)、 $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH (267.98 mV) 和  $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH (266.91 mV)。在 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 的过电势为 347 mV, 远低于  $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH (357.073 mV)、 $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH (416.26 mV)、 $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH (386.13 mV) 和  $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH (409.19 mV)。通过上述分析可得,  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 50 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电位都是最低的, 表明 6 h 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间, 同样表明  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 具有最显著的 OER 性能。

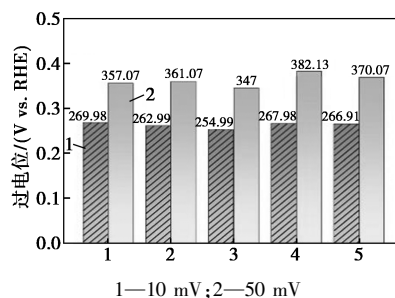
图 8(c) 分别显示了  $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH (75.4 mV/dec)、 $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH (76.79 mV/dec)、 $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH (71.64 mV/dec)、 $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH (89.06 mV/dec) 和  $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH (87.42 mV/dec) 的塔菲尔斜率, 可以明显看出  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 的斜率最小, 表明 6 h 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间, 塔菲尔斜率为 71.64 mV/dec, 具有最高的 OER 性能, 进一步确定了其高活性。

如图 8(d) 所示, 在所有样品中电阻最小的是

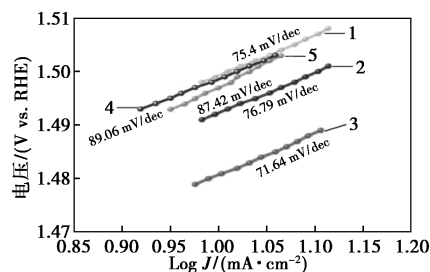
$Ce_{6h}$ -CoFe-LDH ( $R_{ct} = 2.651 \Omega$ ), 说明其具有优于其他样品的导电性, 同样说明  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 具有最好的电荷传输性能, 6 h 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间。



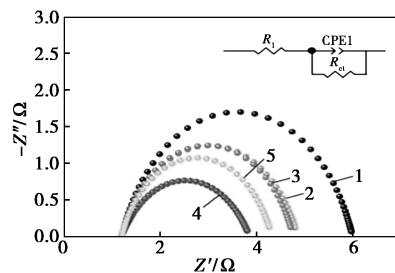
1— $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH; 2— $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH; 3— $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH;  
4— $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH; 5— $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH  
(a) 不同时间样品的 LSV 曲线



1—10 mV; 2—50 mV  
(b) 不同时间样品过电位



1— $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH; 2— $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH; 3— $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH;  
4— $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH; 5— $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH  
(c) 不同时间样品的塔菲尔斜率



1— $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH; 2— $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH; 3— $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH;  
4— $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH; 5— $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH  
(d) 不同时间样品的阻抗

图 8 1.0 mol/L KOH 溶液中不同时间对催化剂的影响

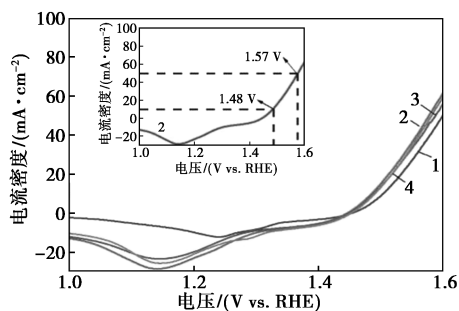
### 2.6.3 温度分析

为了探究 Ce-CoFe-LDH 的最优的水热温度,在 1.0 mol/L KOH 溶液中,通过改变 Ce-CoFe-LDH 的水热温度,对不同变量的 Ce-CoFe-LDH 进行电化学性能测试。通过研究不同水热温度的催化剂 (100、120、140、160℃) LSV 曲线,如图 9(a) 所示,可以看出 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 最优的水热温度,其优异的性能表现为,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时,对应的电压为 1.48 V,在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,对应的电压为 1.57 V。明显优于 100、140、160℃ 的催化剂,因而 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 具有最优的电催化 OER 性能。

如图 9(b) 所示,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 的过电势为 254.99 mV,远低于 Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH (273.98 mV)、Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH (258.99 mV) 和 Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH (273.98 mV)。在 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 的过电势为 347 mV,远低于 Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH (369.07 mV)、Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH (357.07 mV) 和 Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH (351.06 mV)。通过上述分析可得, Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 50 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电位都是最低的,表明 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 的最优的水热温度,同样表明 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 具有最显著的 OER 性能。

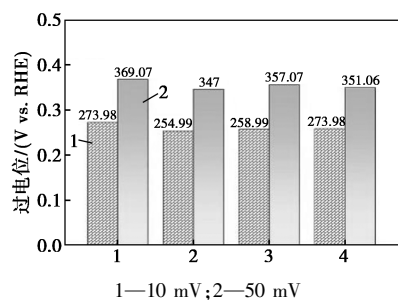
图 9(c) 中,分别是 Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH (74.9 mV/dec)、Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH (71.64 mV/dec)、Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH (71.93 mV/dec) 和 Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH (74.64 mV/dec) 的塔菲尔斜率,可以明显看出 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 的斜率最小,表明 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 的最优的水热温度,塔菲尔斜率为 71.64 mV/dec,具有最高的 OER 性能,进一步确定了其高活性。

如图 9(d) 所示,在所有样品中电阻最小的是

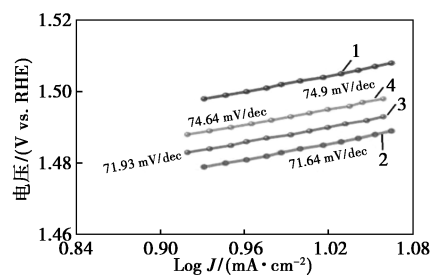


1—Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH; 2—Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH;  
3—Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH; 4—Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH

(a) 不同温度样品的 LSV 曲线

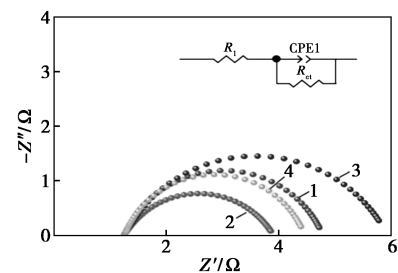


(b) 不同温度样品过电位



1—Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH; 2—Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH;  
3—Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH; 4—Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH

(c) 不同温度样品的塔菲尔斜率



1—Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH; 2—Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH;  
3—Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH; 4—Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH

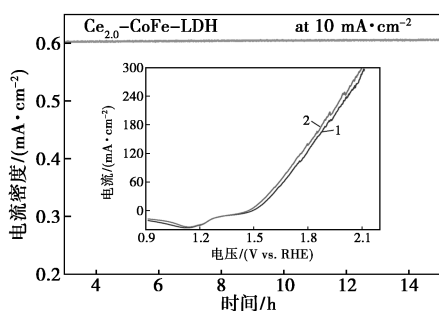
(d) 不同温度样品的阻抗

图 9 1.0 mol/L KOH 溶液中不同温度对催化剂的影响

Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH ( $R_{ct} = 2.651 \Omega$ ), 说明其具有优于其他样品的导电性, 同样说明 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 具有最好的电荷传输性能, 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 的最优的水热温度。

### 2.6.4 OER 稳定性分析

通过筛选出的最佳变量, 制备出对应的材料, 从而探究 Ce-CoFe-LDH 的电化学性能。在 1.0 mol/L KOH 电解溶液中, 用计时电位法测试 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 的稳定性, 观察稳定性的电流曲线有没有明显的波动, 如图 10 所示, 可以看出 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 催化剂的稳定性是优良的。通过测试前后 LSV 曲线的对比, 可以看出在 10 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电位测试后要优于测试前, 但不明显。同样表明 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 具有最优异的电化学性能以及稳定性。



1—开始时  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 2—测完稳定性的  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH

图 10 1 mol/L KOH 溶液中  $\text{Co}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的稳定性分析

### 2.7 电催化性能测试(UOR)

评价 Ce-CoFe-LDH 的 UOR 电催化性能, 测量时使用标准的三电极系统在 1 mol/L KOH + 0.33 mol/L  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  中进行, 由于尿素在人尿中的近似浓度为 0.33 mol/L, 因此选择含有 0.33 mol/L  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  作为 UOR 测试的环境, 为进行比较, Ce-CoFe-LDH 的 OER 性能也使用类似的方案进行评估, 区别在于电解质溶液的不同。

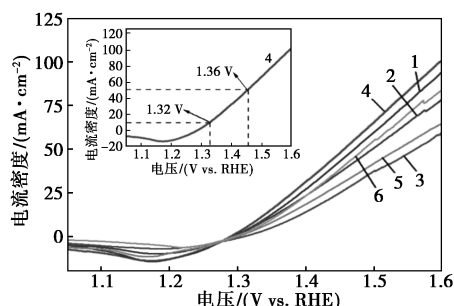
#### 2.7.1 掺杂量分析

为了探究掺杂量的不同对 Ce-CoFe-LDH 的影响, 在 1 mol/L KOH + 0.33 mol/L  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  溶液中, 通过改变 Ce-CoFe-LDH 中 Ce 的量, 对不同变量的 Ce-CoFe-LDH 进行电化学性能测试。图 11 (a) 为 Ce-CoFe-LDH 中 Ce 的量不同时催化剂 (0、0.1、0.5、1、2、3 g) 的 LSV 曲线, 通过对其 LSV 曲线的分析, 可以看出 2 g 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳掺杂量, 对应最优的电化学 UOR 性能, 比 (0、0.1、0.5、1、3 g) 的 Ce-CoFe-LDH 催化性能要优良。其表现为 2 g 的 Ce-CoFe-LDH 催化剂在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, 对应的电压为 1.32 V, 在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时, 电压为 1.36 V。

如图 11(b) 所示, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的过电势为 99.64 mV, 远低于  $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH (108.71 mV)、 $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH (113.71 mV)、 $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH (147.76 mV)、 $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH (128.77 mV) 和 CoFe-LDH (119.78 mV)。当在 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下,  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的过电势为 225.86 mV, 远低于  $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH (240.85 mV)、 $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH (266.91 mV)、 $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH (330.02 mV)、 $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH (305.03 mV) 和 CoFe-LDH (254.99 mV)。通过上述分析可得,  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 50 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电势都是最低的, 表明 2 g 是 Ce-CoFe-LDH 的最

佳掺杂量, 同样表明  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 具有最显著的 UOR 性能。

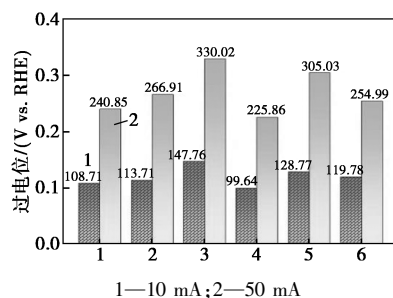
图 11 (c) 分别表明  $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH (94.7 mV/dec)、 $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH (108.82 mV/dec)、 $\text{Ce}_{1.0}$ -



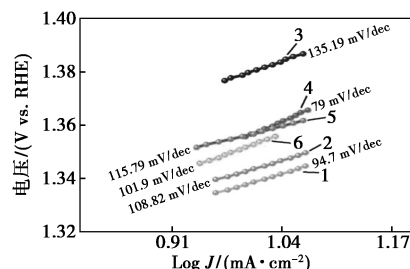
1— $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH; 2— $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH; 3— $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH;

4— $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 5— $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH; 6—CoFe-LDH

(a) 不同 Ce 掺杂量样品的 LSV 曲线



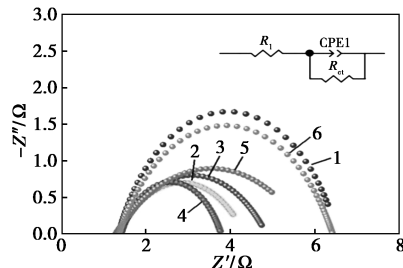
(b) 不同 Ce 掺杂量样品过电位



1— $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH; 2— $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH; 3— $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH;

4— $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 5— $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH; 6—CoFe-LDH

(c) 不同 Ce 掺杂量样品的塔菲尔斜率



1— $\text{Ce}_{0.1}$ -CoFe-LDH; 2— $\text{Ce}_{0.5}$ -CoFe-LDH; 3— $\text{Ce}_{1.0}$ -CoFe-LDH;

4— $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 5— $\text{Ce}_{3.0}$ -CoFe-LDH; 6—CoFe-LDH

(d) 不同 Ce 掺杂量样品的阻抗

图 11 1 mol/L KOH + 0.33 mol/L  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  溶液中掺杂量对催化剂的影响

CoFe-LDH (135.19 mV/dec)、 $Ce_{2.0}$ -CoFe-LDH (79 mV/dec)、 $Ce_{3.0}$ -CoFe-LDH (115.79 mV/dec) 和 CoFe-LDH (101.9 mV/dec) 的塔菲尔斜率,可以明显看出  $Ce_{2.0}$ -CoFe-LDH 的斜率最小,表明 2 g 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳掺杂量,塔菲尔斜率为 79 mV/dec,具有最高的 UOR 性能,进一步确定了其高活性。

如图 11(d) 所示,在所有样品中电阻最小的是  $Ce_{2.0}$ -CoFe-LDH ( $R_{ct} = 2.377 \Omega$ ),说明其具有优于其他样品的导电性,同样说明  $Ce_{2.0}$ -CoFe-LDH 具有最好的电荷传输性能,2 g 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳掺杂量。

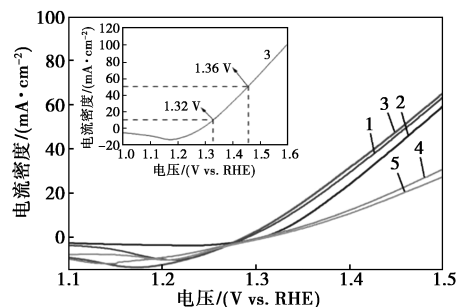
### 2.7.2 时间分析

为了探究 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间,在 1 mol/L KOH+0.33 mol/L  $CO(NH_2)_2$  溶液中,通过改变 Ce-CoFe-LDH 的水热时间,对不同变量的 Ce-CoFe-LDH 进行电化学性能测试。通过研究不同水热时间的催化剂(4、5、6、7、8 h) LSV 曲线。如图 12(a) 所示,6 h 是 Ce-CoFe-LDH 最佳水热时间,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时,对应的电压为 1.32 V,在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下,对应的电压为 1.36 V。明显优于 4、5、7、8 h 的催化剂,因而  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 具有最优的电催化 UOR 性能。

如图 12(b) 所示,在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 的过电势为 99.64 mV,远低于  $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH (105.71 mV)、 $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH (100.72 mV)、 $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH (115.68 mV) 和  $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH (164.83 mV)。在 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 的过电势为 225.86 mV,远低于  $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH (230.86 mV)、 $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH (217.86 mV)、 $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH (365.07 mV) 和  $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH (376.06 mV)。通过上述分析可得, $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 50 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电位都是最低的,表明 6 h 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间,同样表明  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 具有最显著的 UOR 性能。

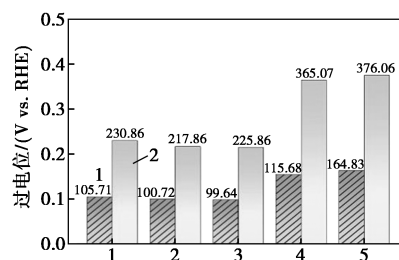
图 12(c) 为  $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH (86.17 mV/dec)、 $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH (80.9 mV/dec)、 $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH (79 mV/dec)、 $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH (148.86 mV/dec) 和  $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH (168.52 mV/dec) 的塔菲尔斜率,可以明显看出  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 的斜率最小,表明 6 h 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间,塔菲尔斜率为 79 mV/dec,具有最高的 UOR 性能,进一步确定了其高活性。

如图 12(d) 所示,在所有样品中电阻最小的是  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH ( $R_{ct} = 2.377 \Omega$ ),说明其具有优于其他样品的导电性,同样说明  $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH 具有最好的电荷传输性能,6 h 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳水热时间。



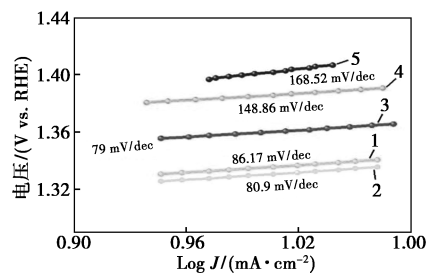
1— $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH; 2— $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH; 3— $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH;  
4— $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH; 5— $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH

(a) 不同时间样品的 LSV 曲线



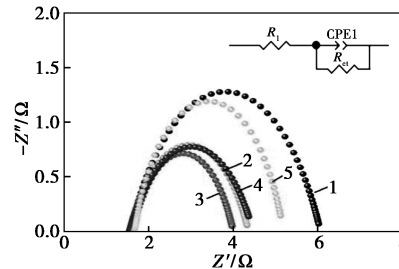
1—10 mA; 2—50 mA

(b) 不同时间样品过电位



1— $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH; 2— $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH; 3— $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH;  
4— $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH; 5— $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH

(c) 不同时间样品的塔菲尔斜率



1— $Ce_{4h}$ -CoFe-LDH; 2— $Ce_{5h}$ -CoFe-LDH; 3— $Ce_{6h}$ -CoFe-LDH;  
4— $Ce_{7h}$ -CoFe-LDH; 5— $Ce_{8h}$ -CoFe-LDH

(d) 不同时间样品的阻抗

图 12 1 mol/L KOH+0.33 mol/L  $CO(NH_2)_2$  溶液中水热时间对催化剂的影响

### 2.7.3 温度分析

为了探究 Ce-CoFe-LDH 的最佳的水热温度, 在 1 mol/L KOH+0.33 mol/L CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 溶液中, 通过改变 Ce-CoFe-LDH 的水热温度, 对不同变量的 Ce-CoFe-LDH 进行电化学性能测试。通过研究不同水热温度的催化剂(100、120、140、160℃) LSV 曲线, 如图 13(a) 所示, 可以看出 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 最佳的水热温度, 其优异的性能表现为, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度时, 对应的电压为 1.32 V, 在 50 mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下, 对应的电压为 1.36 V。明显优于 100、140、160℃ 的催化剂, 这是因为 Ce 掺杂的量不同, 催化剂电解尿素活性不同。通过测试 LSV 曲线的对比, 最低的 UOR 电位和过电位, 表明其催化电解尿素活性最高。

如图 13(b) 所示, 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 的过电势为 99.64 mV, 远低于 Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH(113.71 mV)、Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH(137.84 mV) 和 Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH(106.79 mV)。在 50 mA/cm<sup>2</sup> 电流密度下, Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 的过电势为 225.86 mV, 远低于 Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH(225.94 mV)、Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH(301.04 mV) 和 Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH(233.93 mV)。通过上述分析可得, Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 和 50 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电位都是最低的, 表明 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳的水热温度, 同样表明 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 具有最显著的 UOR 性能。

图 13(c) 为 Ce<sub>100℃</sub>-CoFe-LDH(83.82 mV/dec)、Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH(79 mV/dec)、Ce<sub>140℃</sub>-CoFe-LDH(125.92 mV/dec) 和 Ce<sub>160℃</sub>-CoFe-LDH(91.66 mV/dec) 的塔菲尔斜率, 可以明显看出 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 的斜率最小, 表明 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳的水热温度, 塔菲尔斜率为 79 mV/dec, 具有最高的 UOR 性能, 进一步确定了其高活性<sup>[21]</sup>。

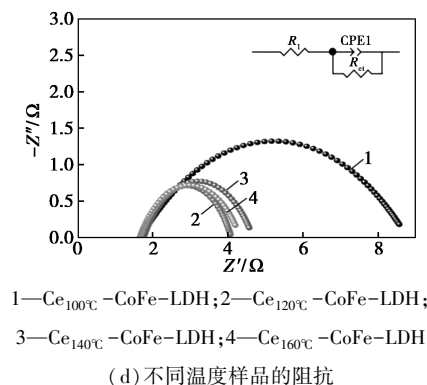
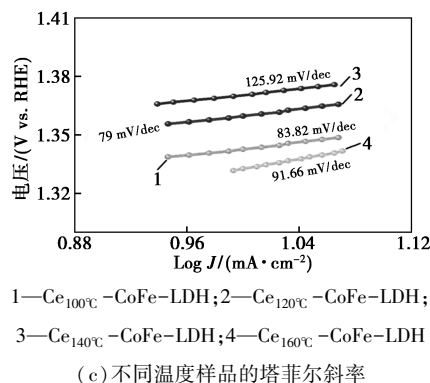
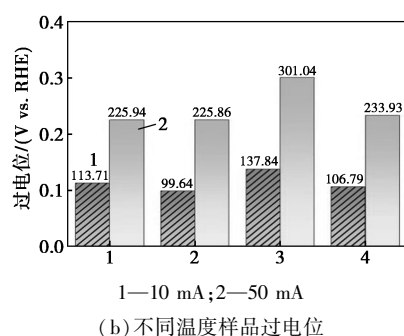
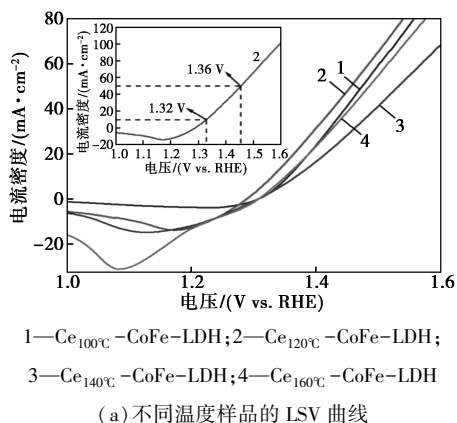


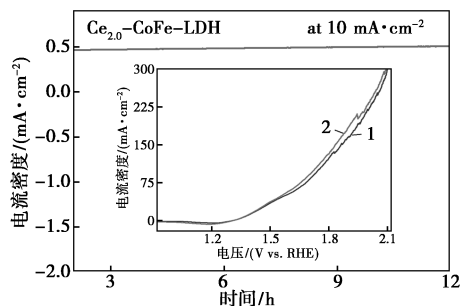
图 13 1 mol/L KOH+0.33 mol/L CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 溶液中温度对催化剂的影响

如图 13(d) 所示, 在所有样品中电阻最小的是 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH ( $R_{ct} = 2.377 \Omega$ ), 说明其具有优于其他样品的导电性, 同样说明 Ce<sub>120℃</sub>-CoFe-LDH 具有最好的电荷传输性能, 120℃ 是 Ce-CoFe-LDH 的最佳的水热温度。

### 2.7.4 UOR 稳定性分析

通过筛选出的最佳变量, 制备出对应的材料, 从而探究 Ce-CoFe-LDH 的电化学性能。在 1 mol/L KOH+0.33 mol/L CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 电解溶液中, 用计时电位法测试 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 的稳定性, 观察稳定性的电流曲线有没有明显的波动, 如图 14 所示, 可以看出 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 催化剂的稳定性是优良的。通过测试前后 LSV 曲线的对比, 可以看出在 10 mA/cm<sup>2</sup> 下的过电位测试后要优于测试前, 但是并不明显。同样表明 Ce<sub>2.0</sub>-CoFe-LDH 具有最优异

的电化学性能以及稳定性。



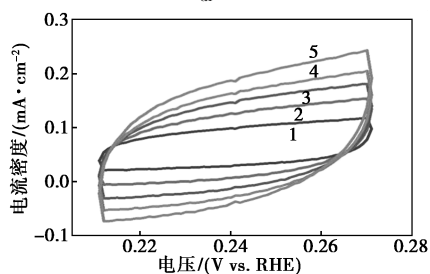
1—开始时  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH; 2—测完稳定性的  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH

图 14 1 mol/L KOH+0.33 mol/L  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

溶液中  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的稳定性分析

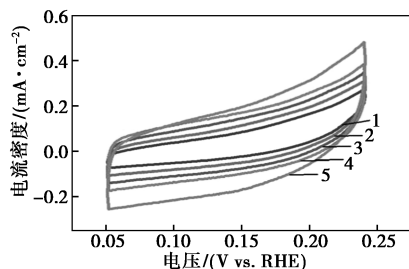
## 2.8 电化学活性表面积 (ECSA)

催化剂的比表面积是一个衡量材料催化性能强弱的重要因素,通常认为,比表面积越大,其中参与反应的活性位点就越多,催化剂的催化活性也就越好<sup>[22]</sup>。在电化学反应中,电化学活性表面积 (ECSA) 用于评估 LDH 的性能。本试验使用循环伏安法 (CV), 通过不同的扫描速度 (20、40、60、80 mV/s 和 100 mV/s) 测试 CoFe-LDH、 $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 以及  $\text{IrO}_2$  的 ECSA, 得到这些材料的双电层电容 ( $C_{dl}$ )。因此,  $C_{dl}$  的大小可以大致表示为他们的 ECSA 的大小。如图 15 所示, 可以看出 CoFe-LDH 的临界扩散距离为  $0.95 \text{ mF/cm}^2$ ,  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的临界扩散距离为  $1.56 \text{ mF/cm}^2$ ,  $C_{dl}$  的临界扩散距离高于 CoFe-LDH 与  $\text{IrO}_2$  的临界扩散距离, 并且  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的  $C_{dl}$  比 CoFe-LDH 高了将近



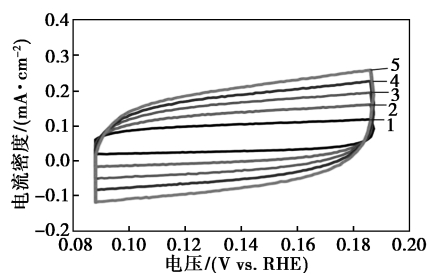
1—20 mV/s; 2—40 mV/s; 3—60 mV/s; 4—80 mV/s; 5—100 mV/s

(a) CoFe-LDH 的 CV 图



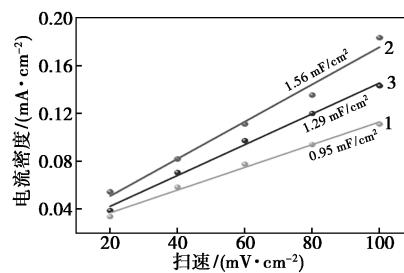
1—20 mV/s; 2—40 mV/s; 3—60 mV/s; 4—80 mV/s; 5—100 mV/s

(b)  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的 CV 图



1—20 mV/s; 2—40 mV/s; 3—60 mV/s; 4—80 mV/s; 5—100 mV/s

(c)  $\text{IrO}_2$  的 CV 图



1—CoFe-LDH; 2— $\text{Ce}_{2.0}$ CoFe-LDH; 3— $\text{IrO}_2$

(d)  $C_{dl}$  图

图 15 1.0 mol/L KOH 溶液中催化剂的 CV 图及  $C_{dl}$  图

1 倍, 这表明  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 材料在 OER 和 UOR 的反应中会拥有远远多于 CoFe-LDH 的催化活性位点, 可以使  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的内在催化活性得到增强<sup>[23]</sup>。

## 2.9 UOR 性能对比

如图 16 所示,  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 的过电位明显要低于  $\text{NiMoSe}/\text{NF}$ <sup>[24]</sup>、 $\text{NiFeCoSx}/\text{FeNi}_3$ <sup>[25]</sup>、 $\text{P-CoO-Cu}_2\text{O}/\text{Cu-NTs}$ <sup>[26]</sup>、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ <sup>[27]</sup>、 $\text{Fe-Ni}_3\text{S}_2/\text{FeNi}_3-8$ <sup>[28]</sup>、 $\text{NiMo}/\text{ZnO}/\text{NF}$ <sup>[29]</sup> 这 6 种材料, 这意味着  $\text{Ce}_{2.0}$ -CoFe-LDH 要在电催化过程中具有更高的催化活性和更低的能耗。

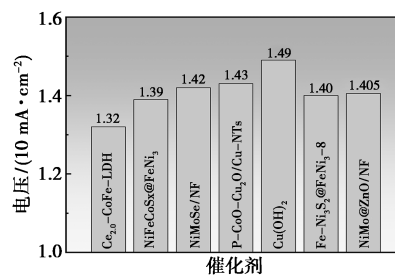


图 16 UOR 性能对比

## 3 结论

本研究采用稀土元素铈掺杂诱导工程策略, 使用水热法获得了一种三元蝴蝶结状  $\text{CeCoFe-LDH}$  纳米线阵列。同时, 获得了不同 Ce 掺杂量的样品,

用于比较和选择理想的电催化剂。用大  $\text{Ce}^{3+}$  部分替代小  $\text{Fe}^{3+}$  离子对于诱导更多的晶格和层缺陷至关重要。 $\text{Ce-CoFe-LDH}$  的 OER 电催化活性在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下以  $254.99 \text{ mV}$  的低过电位和理想的塔菲尔斜率 ( $71.64 \text{ mV/dec}$ ) 得到了有效提高。与  $\text{CoFe-LDH}$  相比,电荷转移阻抗大大的降低,又以相同的方法测试了  $\text{Ce-CoFe-LDH}$  的 UOR 的电化学性能,同样发现, $\text{Ce-CoFe-LDH}$  同样具有优异的 UOR 电催化性能,UOR 电催化活性在  $10 \text{ mA/cm}^2$  下以  $99.64 \text{ mV}$  的低过电位和理想的塔菲尔斜率 ( $79 \text{ mV/dec}$ ),一系列结果表明,掺杂诱导晶格畸变策略是提高  $\text{CoFe-LDH}$  的 OER 和 UOR 催化活性的一种有效可行的策略。

### 参考文献

- [1] Li L, Cao X, Huo J, *et al.* High valence metals engineering strategies of Fe/Co/Ni-based catalysts for boosted OER electrocatalysis [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 76: 195–213.
- [2] Hou Z, Cui C, Li Y, *et al.* Lattice-strain engineering for heterogenous electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(39): e2209876.
- [3] Li Z, Gao Q, Liang X, *et al.* Low content of  $\text{Fe}_3\text{C}$  anchored on Fe, N, S-codoped graphene-like carbon as bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions [J]. *Carbon*, 2019, 150: 93–100.
- [4] Spöri C, Briois P, Nong H N, *et al.* Experimental activity descriptors for iridium-based catalysts for the electrochemical oxygen evolution reaction (OER) [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6653–6663.
- [5] Chen M T, Duan J J, Feng J J, *et al.* Iron, rhodium-codoped  $\text{Ni}_2\text{P}$  nanosheets arrays supported on nickel foam as an efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 888–896.
- [6] Yu L, Yang J F, Guan B Y, *et al.* Hierarchical hollow nanoprisms based on ultrathin Ni-Fe layered double hydroxide nanosheets with enhanced electrocatalytic activity towards oxygen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(1): 178–182.
- [7] Yu L, Zhou H, Sun J, *et al.* Cu nanowires shelled with NiFe layered double hydroxide nanosheets as bifunctional electrocatalysts for overall water splitting [J]. *Energy and Environmental Science*, 2017, 10(8): 1820–1827.
- [8] Wang L, Liu Y, Liu X, *et al.* 3D nanostructured Ce-doped  $\text{CoFe-LDH/NF}$  self-supported catalyst for high-performance OER [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(34): 12038–12048.
- [9] Du Y, Liu D, Yan S, *et al.* NiFe layered double hydroxides for oxygen evolution reaction [J]. *Progress in Chemistry*, 2020, 32(9): 1386.
- [10] Ding Y, Du X, Zhang X. Controllable synthesis of  $\text{CoFeMo}$  layered double hydroxide nanoarrays for promoting the oxygen evolution reaction [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(43): 15417–15424.
- [11] Hu Y, Wang Z, Liu W, *et al.* Novel cobalt-iron-vanadium layered double hydroxide nanosheet arrays for superior water oxidation performance [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7(19): 16828–16834.
- [12] Khosrowshahi E M, Khataee A, Arefi-Oskoui S, *et al.* Dispersive solid phase extraction of perfluorooctanoic acid from wastewater using chromium-doped  $\text{CoFe}$  layered double hydroxide for determination by LC-MS/MS [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 199: 109918.
- [13] Zhang Y S, Jia Y, Li L, *et al.* Ni/Ce co-doping  $\delta\text{-MnO}_2$  nanosheets with oxygen vacancy for enhanced electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48: 2652–2662.
- [14] Rong M, Zhong H, Wang S, *et al.* La/Ce doped  $\text{CoFe}$  layered double hydroxides (LDH) highly enhanced oxygen evolution performance of water splitting [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 625: 126896.
- [15] Liu M, Pang Y, Zhang B, *et al.* Enhanced electrocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction via field-induced reagent concentration [J]. *Nature*, 2016, 537(7620): 382–386.
- [16] Tang J, Hu J, Chen X, *et al.* Boosting activity on  $\text{CoFe}$  layered double hydroxide by doping and heterostructure as a bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting [J]. *Fuel*, 2024, 365: 131128.
- [17] Wang S, Yuan F, Yang G, *et al.* In situ construction of  $\text{CoFe-LDH}$  by regulating the Co/Fe molar ratio for promoting oxygen evolution reaction [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 525: 112339.
- [18] Sun X, Wang R, Wang Q, *et al.* Interface-engineered urchin-like  $\text{CoFe}$ -layered double hydroxide for high-efficiency electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2024, 11(5): 1458–1471.
- [19] Si H, Han C, Cui Y, *et al.* Hydrophilic  $\text{NiFe-LDH/Ti}_3\text{C}_2\text{Tx/NF}$  electrode for assisting efficiently oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 295: 121943.
- [20] Xu H, Wang B, Shan C, *et al.* Ce-doped NiFe-layered double hydroxide ultrathin nanosheets/nanocarbon hierarchical nanocomposite as an efficient oxygen evolution catalyst [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(7): 6336–6345.
- [21] Cao J, Wang Y, Cao S, *et al.* Cu, Co co-doped  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nanosheets grown on nickel foam as an efficient catalyst for urea oxidation reaction [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024, 334: 124675.
- [22] Sahoo P K, Bisoi S R, Huang Y J, *et al.* 2D-layered non-precious electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: Fundamentals to applications [J]. *Catalysts*, 2021, 11(6): 689.
- [23] Cossar E, Houache M S E, Zhang Z, *et al.* Comparison of electrochemical active surface area methods for various nickel nanostructures [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 870: 114246.
- [24] Wang H, Jiao X, Zeng W, *et al.* Electrodeposition  $\text{NiMoSe}$  ternary nanospheres on nickel foam as bifunctional electrocatalyst for urea electrolysis and hydrogen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(76): 37792–37801.
- [25] Shen J, Li Q, Zhang W, *et al.* Spherical  $\text{Co}_3\text{S}_4$  grown directly on Ni-Fe sulfides as a porous nanoplate array on  $\text{FeNi}_3$  foam: A highly efficient and durable bifunctional catalyst for overall water splitting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(10): 5442–5451.
- [26] Hu Q, Zhu B, Li G, *et al.* Interconnected phosphorus-doped  $\text{CoO}$ -nanoparticles nanotube with three-dimensional accessible surface enables high-performance electrochemical oxidation [J]. *Nano Energy*, 2019, 66: 104194.
- [27] Shi W, Lian J. Mesoporous  $\text{Cu(OH)}_2$  nanowire arrays for urea electrooxidation in alkaline medium [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 242: 122517.
- [28] Zhang W, Jia Q, Liang H, *et al.* Iron doped  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  nanorods directly grown on  $\text{FeNi}_3$  foam as an efficient bifunctional catalyst for overall water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125315.
- [29] Cao J, Li H C, Zhu R T, *et al.* Improved hydrogen generation via a urea-assisted method over 3D hierarchical NiMo-based composite microrod arrays [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 155382. ■