

Mn 掺杂提升氧析出反应 Ru 基催化剂性能

陈志强¹, 冯子政², 李春山¹, 方涛^{1*}

(1. 北京航天试验技术研究所, 航天液体推进剂研究中心, 北京 100074;

2. 航天推进技术研究院, 陕西 西安 710100)

摘要:采用高温熔融盐法, 制备了 Mn 元素掺杂并富含金属缺陷的 Ru 基氧化物, 并将其应用于酸性氧析出反应。通过 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS) 等多种表征手段验证了金属缺陷的生成以及 Mn 掺杂优化 Ru 基氧化物晶体结构、调控活性位点电子性质的关键作用。电化学性能测试发现, Mn 元素掺杂可同时提升 Ru 基氧化物催化剂在氧析出反应中的活性和稳定性。催化剂在 10 mA/cm² 处的电压仅为 1.45 V, 经过 5 000 圈循环的稳定性测试后, 催化性能没有明显降低。

关键词: 氧析出反应; Ru 基电催化剂; Mn 掺杂; 电解水

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0212-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.035

Performance enhancement of Ru-based catalyst for oxygen evolution reaction by Mn doping

CHEN Zhi-qiang¹, FENG Zi-zheng², LI Chun-shan¹, FANG Tao^{1*}

(1. Aerospace Liquid Propellant Research Center, Beijing Institute of Aerospace Testing Technology,

Beijing 100074, China; 2. Academy of Aerospace Propulsion Technology, Xi'an 710100, China)

Abstract: Using the high-temperature salt molten method, Ru-based oxide doped with Mn element and rich in metal defects was prepared, and applied to the acidic oxygen evolution reaction. Through various kinds of characterizations, such as X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the existence of metal defects and the key role of Mn element doping in optimizing the crystal structure of Ru-based oxides and regulating the electronic properties of active sites were verified. Electrochemical performance tests revealed that the Mn element doping could simultaneously enhance the activity and the stability of the Ru-based oxide catalyst in the oxygen evolution reaction. The performance test found that, the voltage of the Mn-doped Ru-based catalyst at 10 mA/cm² was only 1.45 V. After stability test of 5 000 cycles, the catalytic performance did not show significant degradation.

Key words: oxygen evolution reaction; Ru-based electrocatalyst; Mn doping; water electrolysis

氧析出反应 (OER) 是电解水过程的阳极反应, 可实现氧气再生、水资源循环等目标, 是搭建载人航天闭环生命保障系统、实现地外行星推进剂原位制备的关键技术^[1]。根据电解质溶液酸碱性的差异, 氧析出反应可分为酸性氧析出反应和碱性氧析出反应^[2]。相比于碱性氧析出反应, 酸性氧析出反应具有产气纯度高、能量消耗少、设备适配性强等优势^[3]。目前, 以酸性氧析出反应作为阳极核心反应的质子交换膜电解水技术正从实验室研究转向工业与能源应用, 是绿氢、储能、新能源体系的关键支撑^[4]。基于此, 开发兼具高活性和高稳定性的酸性氧析出反应催化剂, 具有很高的研究意义和实用价值。

由于与 O₂ 之间具有合适的相互作用, 金红石相的 RuO₂ 在酸性介质中具有优异的催化氧析出反应的能力, 但耐酸性和稳定性影响了实际应用^[5]。基于此, 研究者们利用包括金属掺杂和生成金属缺陷

等多种方法来提升催化剂的性能^[6]。比如, 研究人员利用 Ir 元素的掺杂来提升催化剂的稳定性, 但是 Ir 元素较高的价格导致催化剂的成本太高^[7]。所以, 研究人员又尝试了 Y、Bi、Sm、Mn 等元素^[8]。这其中, Mn 元素由于其较低的价格和较好的调节效果引起了人们的研究兴趣。比如, 研究人员^[9]通过在碳基体材料上氧化硝酸锰制备 γ -MnO₂, 并将其应用于酸性氧析出反应, 在 pH 为 2 的酸性电解液中稳定反应 8 000 h。

另外, 文献[10]报道, 采用高温极性熔融盐方法, 利用极性熔融盐在高温液态环境下形成的极性环境可制备出富含金属缺陷的二维金属氧化物。该方法具备成本低, 制备方法简单, 催化剂组成易于控制, 便于大规模制备等优点。更重要的是, 金属缺陷的形成可调控活性位点的电子结构, 提升催化剂在酸性氧析出反应中的性能^[11]。因此, 采用高温熔融

收稿日期: 2026-04-15; 修回日期: 2026-06-13

作者简介: 陈志强 (1990-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为能源催化, chen-zq-101@126.com; 方涛 (1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为航天液体推进剂化学与技术, 通讯联系人, fangtao7217@126.com。

盐法制备 Mn 元素掺杂的高性能酸性氧析出反应 Ru 基氧化物催化剂具有较好的理论基础。

基于此,本文利用 Mn 元素在酸性介质中的稳定性,采用高温熔融盐法,制备 Mn 元素掺杂并富含金属缺陷的 Ru 基氧化物,并将其应用于酸性氧析出反应。通过 X 射线衍射(XRD)等方法,研究 Mn 元素掺杂对催化剂表面形貌及晶体结构影响。通过 X 射线光电子能谱(XPS)等表征手段,研究 Mn 元素掺杂与催化剂表面金属缺陷、Ru 基活性位点电子性质之间的联系。通过电化学性能测试,分析 Mn 元素掺杂在提升 Ru 基氧化物催化剂在酸性氧析出反应中的活性和稳定性方面的影响。

1 试剂与设备

1.1 实验试剂

氯化钌(Ru 含量:36%~42%, Aladdin),四水氯化锰(98%, Adamas),硝酸钠(99%, Adamas),商业氧化钌(99.9%, Meryer),Nafion 溶液(5%, Aladdin),超纯水,乙醇。所有原料在使用前均未经进一步纯化。

1.2 实验设备

YG-100 型研钵,河北塞克赛斯科技有限公司;ZC-100 型管式电阻炉,山东中辰电炉有限公司;HH-M8 型八孔水浴锅,江苏新春兰科学仪器有限公司;DZF-6091-T 型防爆真空干燥箱,上海丙林电子科技有限公司;XD-2500 型真空泵,北京京北汇通真空设备有限公司;UC-9000 型超声波清洗机,深圳市朗杰超声电器有限公司。

2 实验方法

2.1 催化剂制备过程

2.1.1 Mn 元素掺杂的 Ru 基催化剂

将 100.2 mg 氯化钌、19.1 mg 四水氯化锰、5.0 g 硝酸钠置于研钵中,此时,Ru 元素与 Mn 元素的原子数比例约为 5:1。研磨 10 min 至混合均匀,整体转移至马弗炉,以 5℃/min 的升温速率升至 350℃。此时,固体硝酸钠粉末融化至液态,保持 0.5 h 后,冷却至室温,将结块的固体取出后,用超纯水和乙醇分别清洗 3 次,得到的黑色粉末在 60℃ 的真空烘箱中干燥 12 h,得到 Mn 元素掺杂 Ru 基催化剂样品。为方便叙述,该催化剂样品标记为“Cat-Ru-Mn”。

2.1.2 Ru 基催化剂

步骤同“Mn 元素掺杂的 Ru 基催化剂”,但是没有添加四水氯化锰。该催化剂标记为“Cat-Ru”。

2.2 催化剂结构表征

透射电子显微镜(TEM)采用日立公司 7700 型电子显微镜;X 射线衍射(XRD)采用 BRUKER D8 型 X 射线衍射仪;高分辨扫描透射电镜(HR-STEM)采用 FEI G2 型高分辨扫描透射电镜;X 射线光电子能谱(XPS)采用 ULVAC Quantera 型仪器。通过将测得的 C 1s 结合能设定为 284.8 eV 来校正其他结合能(BE);电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)采用 Thermo Fisher 公司 IRIS Intrepid II 型仪器。

2.3 催化剂性能评价

样品的性能测试是在室温下的标准三电极电化学装置中进行的。该装置由一个玻璃碳工作电极(直径 5 mm),参比电极为 Hg/HgSO₄,对电极为铂丝。电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄。电位计算公式为: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgSO}_4} + 0.68 + 0.059 \text{ pH}$,过电位 $\eta(\text{V}) = E_{\text{RHE}} - 1.23 \text{ V}$ 。性能测试时,将 4 mg 催化剂分散在含有 1 mL 乙醇溶剂和 30 μL Nafion 溶液的溶液中,超声处理 30 min 形成均匀的催化剂油墨。在预抛光的玻璃碳工作电极上均匀涂抹分散良好的催化剂油墨 5 μL 。此时,催化剂的负载量为 127 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。电化学阻抗谱(EIS)测量数据收集的频率为 0.01 Hz,频率范围为 0.01~10⁶ Hz。5 000 圈稳定性循环测试是在 0.9~1.4 V 中进行,以 100 mV/s 的扫描速率,在 10 mA/cm² 的电流密度下保持 10 h,研究催化剂的循环稳定性。

3 结果与讨论

为研究 Mn 元素掺杂对酸性氧析出反应 Ru 基催化剂的影响,本文采用高温熔融盐法,制备了 Mn 元素掺杂并富含金属缺陷的 Ru 基氧化物催化剂。通过透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、高分辨扫描透射电镜(HR-STEM)等表征手段,研究 Mn 元素掺杂对 Ru 基氧化物催化剂物理、化学性质的影响。借助于电化学性能测试装置,测试催化剂性能,分析并总结 Mn 元素掺杂与 Ru 基氧化物催化剂在酸性氧析出反应中活性和稳定性的联系。

3.1 催化剂制备工艺

硝酸钠、氯化镁、氢氧化钾等液态极性熔融盐作为溶剂,可提供强极性环境,促进金属元素的溶解和均匀混合,易于形成金属缺陷^[12]。在众多极性熔融盐中,由于硝酸钠极易溶于水,可被清洗去除。而且,硝酸钠的熔点为 306.8℃,沸点为 380℃。较低的熔点和沸点,以及熔点和沸点间较宽的温度差,使

得硝酸钠作为极性熔融盐得到广泛应用^[13]。

基于此,本文采用高温极性熔融盐方法,通过掺杂 Mn 元素,制备出高性能酸性氧析出反应 Ru 基氧化物催化剂。首先,通过物理研磨,将 RuCl_3 、 MnCl_2 与 NaNO_3 混合均匀。随后,在 350°C 的空气氛围中焙烧,利用液态 NaNO_3 形成的强极性环境,形成 Mn 元素和 Ru 元素均匀分散的氧化物混合物。降温后,通过水洗去除 NaNO_3 以及其他杂质。最后,在 60°C 的真空烘箱中干燥,去除催化剂表面游离水后,得到具备如图 1 所示的二维层状结构, Mn 元素掺杂的 Ru 基氧化物催化剂样品。

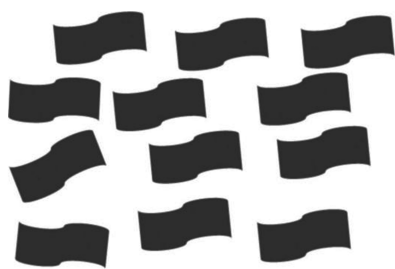


图 1 二维层状结构示意图

3.2 催化剂表面形貌

催化剂表面形貌影响催化反应过程中的传质效率,对催化剂性能具有重要影响^[14]。基于此,利用透射电子显微镜(TEM)研究 Mn 元素掺杂对催化剂表面形貌的影响。从图 2 的 TEM 照片看出,催化剂 Cat-Ru 和催化剂 Cat-Ru-Mn 均呈现二维层状纳米片结构,且均没有明显的颗粒出现。相关研究^[2]表明,与传统块状结构相比,二维层状纳米片结构可有效提升催化剂比表面积,促进催化反应过程中传质过程的进行。总之,TEM 测试结果说明,以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法不仅可有效优化催化剂空间结构,而且还可以使得 Mn、Ru 等元素在催化剂表面均匀分布,有利于提升催化剂性能。

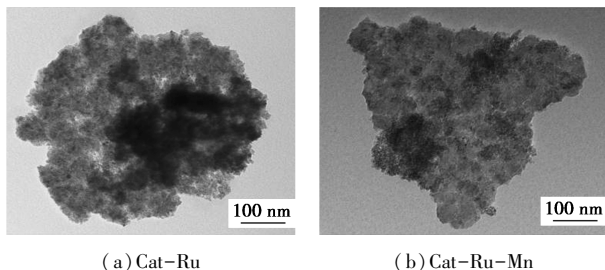


图 2 催化剂 Cat-Ru 和催化剂 Cat-Ru-Mn 的 TEM 照片

晶面差异是晶体各向异性的核心来源,相对于低指数晶面,高指数晶面的配位不饱和和多、悬挂键多、表面能高、反应活性强^[5]。基于此,利用 X 射线

衍射(XRD)和高分辨扫描透射电镜(HR-STEM)对催化剂的晶面结构进行了研究。

从图 3 的 XRD 图谱看出,催化剂 Cat-Ru-Mn 和催化剂 Cat-Ru 均在 $27.8 \sim 28.4^\circ$ 、 $35.1 \sim 35.6^\circ$ 、 $40.8 \sim 42.4^\circ$ 、 $53.9 \sim 54.4^\circ$ 、 $64.8 \sim 65.4^\circ$ 处呈现出对应于金红石相 RuO_x 的 (110) 晶面、(101) 晶面、(111) 晶面、(211) 晶面和 (310) 晶面的特征峰^[7],说明催化剂 Cat-Ru-Mn 和催化剂 Cat-Ru 均具备金红石相 RuO_x 的晶相。从图 3 还可以看出, Cat-Ru-Mn 样品和催化剂 Cat-Ru 均没有出现明显的 Mn 基氧化物的特征峰。相对于 Cat-Ru 样品, Cat-Ru-Mn 样品的晶格参数向高角度方向偏移 0.5° ,表明 Mn 元素掺杂可使 Ru 基氧化物的晶格收缩,晶粒变小,有效调控 Ru 基氧化物的晶格参数。相关研究^[8]表明,催化剂晶粒变小可促进化学反应中传质过程的进行。总之,XRD 测试结果表明以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法可将 Mn 元素掺杂进 Ru 基氧化物的晶格骨架,优化晶粒形貌,有利于提升催化剂性能。

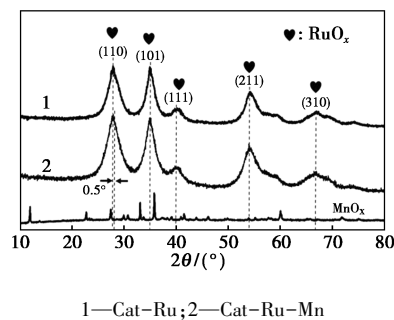


图 3 催化剂 Cat-Ru-Mn 和催化剂 Cat-Ru 的 XRD 图谱

为了进一步考察 Mn 元素掺杂对催化剂晶面的影响,利用高分辨扫描透射电镜(HR-STEM)对 Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品进行了考察。与 XRD 表征结果类似的是,如图 4 所示的 HR-STEM 图片显示, Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品表面均包含 RuO_x 的 (110) 面、(101) 面、(211) 面等高指数晶面,且均没有出现明显的 Mn 基颗粒。进一步观察发现,相对于 Cat-Ru 样品, Cat-Ru-Mn 样品在 HR-STEM 照片中出现了 (310) 晶面,说明 Mn 元素掺杂可有效丰富催化剂的晶面类型。由于晶面类型多,催化剂可提供的活性位点类型越多,提高催化剂本征活性^[10]。该结果进一步验证了,以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法可制备出具备金红石相 RuO_x 晶相的 Ru 基氧化物,可使得 Mn 元素在 Ru 基氧化物的晶格骨架中均匀分布。更重要的是, Mn 元素掺杂可有效丰富催化剂晶面类型,提升催化剂本征活性。

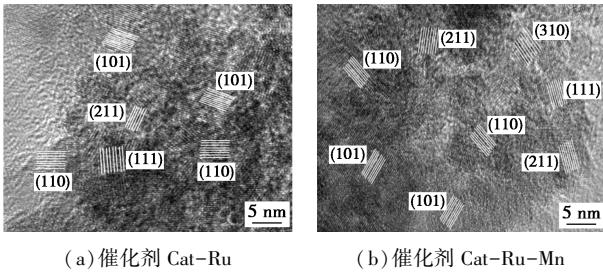
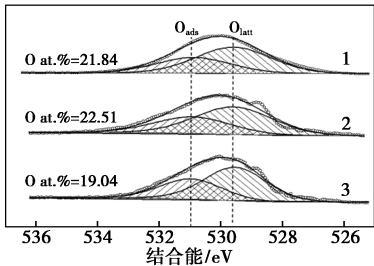


图 4 催化剂 Cat-Ru 和催化剂 Cat-Ru-Mn 的 HR-STEM 照片

3.3 催化剂电子性质

催化剂电子性质影响化学反应过程中电子传输效率,进而影响催化剂性能^[11]。为探究 Mn 元素掺杂对催化剂电子性质影响,利用 X 射线光电子能谱(XPS)考察了 Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品电子性质,分析并总结了 Mn 元素掺杂与催化剂电子性质调控效果之间的联系。

相关研究^[12]表明,O 元素的结合能可反映出 O 原子与相邻金属原子的相互作用,对应金属缺陷的低配位氧 O_{latt} 的特征峰(530.9 eV)可用于考察金属缺陷。由于金属缺陷会暴露低配位数金属原子,优化吸附能,降低反应能垒,提升催化剂性能。基于此,对 Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品中的 O 元素进行了 XPS 分析,并与商业 RuO_2 进行了对比。如图 5 所示,3 个样品中均含有对应于 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、 O^- 等晶格氧 O_{ads} 的特征峰(529.6 eV)和对应金属缺陷的低配位氧 O_{latt} 的特征峰(530.9 eV)^[4]。在商业 RuO_2 、Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品中,氧原子的含量分别为 21.84%、22.51%和 19.04%,其中,低配位氧 O_{latt} 分别占比 62%、67%和 71%。以上测试结果可以看出,与商业 RuO_2 相比,Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品中对应于金属缺陷的低配位氧的相对含量明显增加。而且,与 Cat-Ru 样品相比,Cat-Ru-Mn 样品中低配位氧的相对含量更高。以上结果说明,以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法可用于增加低配位氧在催

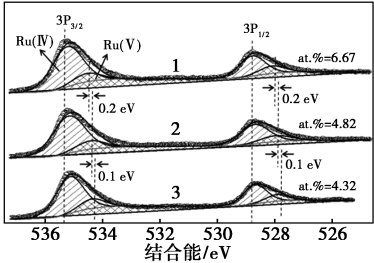


1—商业 RuO_2 ; 2—Cat-Ru; 3—Cat-Ru-Mn

图 5 催化剂样品的 O 1s XPS 谱图

化剂表面金属位点的吸附,而 Mn 元素掺杂可进一步提升催化剂表面金属缺陷的含量。

为进一步考察 Mn 元素掺杂对 Ru 基活性位点电子性质的影响,利用 XPS 对样品中 Ru 元素的种类及含量进行了分析。通过图 6 看出,商业 RuO_2 、Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品中均含有对应于 Ru^{4+} 物种的特征峰 462.1 eV 和对应于 Ru^{5+} 物种的特征峰(465.2 eV)^[5]。但是,如表 1 中所示,Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品中 Ru 元素的原子分数(4.82%和 4.32%)明显低于商业 RuO_2 中的 Ru 含量(6.67%)。对于商业 RuO_2 、Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 3 个样品,对应于 Ru^{5+} 物种的特征峰的峰面积逐渐增加,而且特征峰逐渐向高结合能偏移,说明金属空位的形成和 Mn 的掺杂均造成 Ru 物种价态的升高。相关研究表明,高价态的 Ru 基活性位点,配位不饱和,电子亲和性强,加速产物的生成,促进酸性氧析出反应的进行。综上所述,催化剂样品的 Ru 3p XPS 测试结果说明,以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法在催化剂表面形成的金属缺陷和 Mn 元素的掺杂均会提升 Ru 活性位点的价态,有利于提升酸性氧析出反应 Ru 基催化剂性能。



1—商业 RuO_2 ; 2—Cat-Ru; 3—Cat-Ru-Mn

图 6 催化剂样品的 Ru 3p XPS 谱图

表 1 基于 XPS 表征结果计算的各样品中各元素相对含量

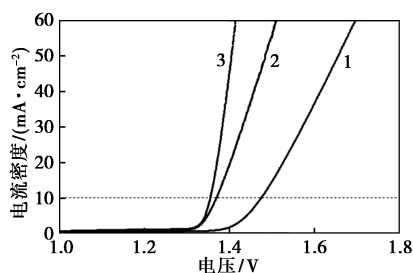
	Ru 原子分数/%	Mn 原子分数/%	O 原子分数/%
商业 RuO_2	6.67	—	21.84
Cat-Ru	4.82	—	22.51
Cat-Ru-Mn	4.32	0.87	19.04

3.4 催化剂性能评价

为了揭示 Mn 掺杂对于熔融盐制备的 Ru 基催化剂催化性能的影响,借助于三电极体系电化学测试装置测试了不同样品在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中催化氧析出反应的催化性能及稳定性。

如图 7 所示,当催化剂的负载量为 $127 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,催化剂 Cat-Ru-Mn 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的电位为

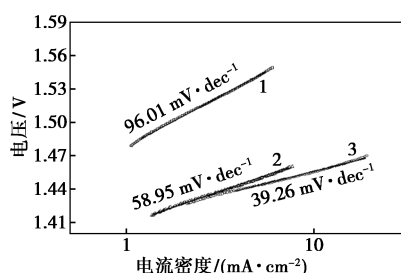
1.45 V, 相比较而言, 商业 RuO_2 和 Cat-Ru 催化剂在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的电位分别为 1.53 V 和 1.47 V。测试结果显示, 以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法可制备出性能均优于商业 RuO_2 的 Ru 基催化剂。而且, 当 Ru 与 Mn 的原子投料比约为 5:1 时, Mn 元素的掺杂可进一步提升催化剂性能。



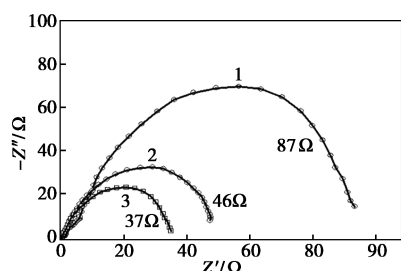
1—商业 RuO_2 ; 2—Cat-Ru; 3—Cat-Ru-Mn

图7 酸性氧析出反应催化性能对比图

由于催化剂的塔菲尔斜率越低, 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时的电位越小, 实际应用的潜力就会越大^[9]。所以, 对于催化剂样品的塔菲尔斜率进行了拟合。从图 8(a) 中看出, Cat-Ru-Mn 样品的塔菲尔斜率为 $39.26 \text{ mV}/\text{dec}$, 明显低于商业 RuO_2 的 $96.01 \text{ mV}/\text{dec}$ 和 Cat-Ru 的 $58.95 \text{ mV}/\text{dec}$ 。测试结果可以看出, 相对于商业 RuO_2 和 Cat-Ru, Cat-Ru-Mn 样品在酸性氧析出反应中显示出更低的塔菲尔斜率。说明以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法制备的 Mn 掺杂 Ru 基氧化物催化剂具备较高的应用潜力。



(a) 催化剂样品的塔菲尔斜率对比图



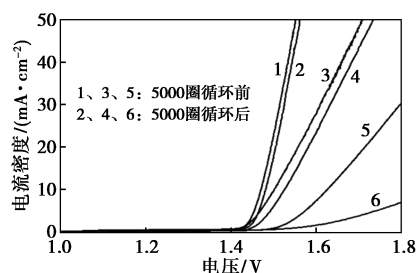
(b) 不同样品的 EIS 曲线对比图

1—商业 RuO_2 ; 2—Cat-Ru; 3—Cat-Ru-Mn

图8 催化剂样品的反应动力学速率图

电荷转移电阻影响反应动力学速率, 是影响催化剂实际应用的另一重要因素^[10], 而样品 Nyquist 曲线的直径与电荷转移电阻相对应。基于此, 通过测试 1.5 V 电位处的 Nyquist 曲线, 对催化剂样品的电荷转移电阻进行了测试, 相关结果如图 8(b) 所示。从图中看出, 商业 RuO_2 、Cat-Ru 和 Cat-Ru-Mn 样品的电荷转移电阻分别为 87Ω 、 46Ω 和 37Ω 。测试结果说明, 以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法可有效降低 Ru 基催化剂的电荷转移电阻, 而 Mn 元素掺杂可进一步提升 Ru 基催化剂在氧析出反应中的电子转移过程。

由于金属 Ru 在酸性溶液中较易溶解, 导致催化剂结构的变化, 进而影响催化剂性能的稳定性和实际应用能力。所以, 对于 Mn 元素的掺杂对于催化剂稳定性的影响进行了考察。从图 9 看出, 经过 5 000 圈稳定性循环测试后, Cat-Ru-Mn 样品在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 处的电压仅由 1.45 V 降为 1.46 V。相比较之下, Cat-Ru 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 处的电压由 1.47 V 降为 1.49 V, 商业 RuO_2 在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 处的电压由 1.57 V 降为 1.74 V。从表 2 看出, 在 5 000 圈的循环测试后, Cat-Ru-Mn 样品 Ru 和 Mn 的流失比例仅有 3.6% 和 4.0%。相比较之下, Cat-Ru 样品和商



1、2—商业 RuO_2 ; 3、4—Cat-Ru; 5、6—Cat-Ru-Mn

图9 催化剂在 5 000 圈稳定性循环前后性能测试图

表2 基于 ICP 测试的不同样品在 5 000 圈测试后 Ru 和 Mn 的溶解量汇总表

催化剂	商业 RuO_2	Cat-Ru	Cat-Ru-Mn
测试时 Ru 的加载量/ μg	25.0	25.0	25.0
电解液中 Ru 离子浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	0.03	0.02	0.01
电解液中 Mn 离子浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	—	—	0.01
Ru 的溶解量 ^① / μg	1.2	1.0	0.9
Mn 的溶解量/ μg	—	—	0.1
Ru 的流失比例/%	4.8	4.0	3.6
Mn 的流失比例/%	—	—	4.0

注: ①电解液的量为 50 mL。

业 RuO_2 的 Ru 的流失比例分别为 4.0% 和 4.8%。以上测试结果说明, Mn 元素掺杂可有效增加 Ru 基催化剂在酸性氧析出反应中催化性能稳定性以及结构稳定性。

4 结论

采用以硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法, 制备了 Mn 元素掺杂且富含金属缺陷的 Ru 基氧化物, 并将其应用于酸性氧析出反应。透射电子显微镜 (TEM) 测试结果发现, Ru、Mn 等元素在 Ru 基氧化物表面均匀分布。X 射线衍射 (XRD) 测试结果表明, 高温熔融盐法可制备出具备金红石相 RuO_x 晶相的 Ru 基氧化物, 而且, 利用该方法可将 Mn 元素掺杂进 Ru 基氧化物的晶格骨架, 优化晶粒形貌。高分辨扫描透射电镜 (HR-STEM) 测试结果表明, Mn 元素掺杂可有效丰富催化剂晶面类型, 提升催化剂本征活性。X 射线光电子能谱 (XPS) 测试结果表明, 高温熔融盐法可有效增加低配位氧在催化剂表面金属位点的吸附, Mn 元素掺杂可进一步提升催化剂表面金属缺陷的含量。而且, 高温熔融盐法在催化剂表面形成的金属缺陷和 Mn 元素掺杂均会提升 Ru 活性位点的价态, 有利于提升酸性氧析出反应 Ru 基催化剂性能。经过酸性氧析出反应性能测试发现, 催化剂在 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 处的电压仅为 1.45 V, 经过 5 000 圈的稳定性测试后, 催化性能没有明显降低。本文证明了通过硝酸钠为溶剂的高温熔融盐法, Mn 元素掺杂可有效提升酸性氧析出反应 Ru 基氧化物催化剂的性能和稳定性, 但是对于相关机理还需进一步探究。

参考文献

- [1] Zheng S L, Xu H M, Zhu H R, *et al.* Heterostructured electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Materials*

(上接第 211 页)

- [23] Jiang W, Zhu J, Yuan Z, *et al.* Optimization of the esterification of oleic acid and ethanol in a fixed bed membrane reactor by response surface method [J]. *Fuel*, 2023, 342: 127867.
- [24] Roy T, Sahani S, Sharma Y C. Green synthesis of biodiesel from *Ricinus communis* oil (castor seed oil) using potassium promoted lanthanum oxide catalyst: Kinetic, thermodynamic and environmental studies [J]. *Fuel*, 2020, 274: 117644.
- [25] Seffati K, Honarvar B, Esmaeili H, *et al.* Enhanced biodiesel production from chicken fat using $\text{CaO}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanocatalyst and its combination with diesel to improve fuel properties [J]. *Fuel*, 2019, 235: 1238–1244.
- [26] Liu K, Zhang L, Wei G, *et al.* Synthesis, characterization and appli-

Chemistry A, 2024, 12: 18832–18865.

- [2] Yuan Z C, Chen X L, Pan X Q, *et al.* Rational construction of hierarchical MIL-53/NiCu-LDH heterostructures as electrocatalysts for enhanced oxygen evolution reaction [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 723: 137403.
- [3] Li X H, Wang P, Niu M, *et al.* High-entropy heterostructure electrocatalyst with built-in electric field regulation for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 690: 162626.
- [4] Wu H W, Cui Y, Gao G H, *et al.* Atomic Ru-modulated Ru-CoO heterostructures as efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution reactions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170847.
- [5] Yan Z X, Zhong X S, Wang K L, *et al.* Nitrogen doped Cr_2S_3 as efficient and stable bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen evolution reactions [J]. *Applied Surface Science*, 2026, 724: 165697.
- [6] He C S, Yang L L, Wang J, *et al.* Research progress on electronic and active site engineering of cobalt-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Carbon Energy*, 2024, 6(8): e573.
- [7] Zhao T, Wang Y, Karuturi S, *et al.* Design and operando/in situ characterization of precious-metal-free electrocatalysts for alkaline water splitting [J]. *Carbon Energy*, 2020, 2(4): 582–613.
- [8] Wang X, Zuo Y, Horta S, *et al.* CoFeNiMnZnB as a high-entropy metal boride to boost the oxygen evolution reaction [J]. *ACS Applied Material and Interfaces*, 2022, 14(42): 48212–48219.
- [9] Jia Z, Yuan Y, Zhang Y, *et al.* Optimizing 3d spin polarization of CoOOH by in situ Mo doping for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Carbon Energy*, 2023, 6(1): e418.
- [10] Huang Y, Li M, Pan F, *et al.* Plasma-induced Mo-doped Co_3O_4 with enriched oxygen vacancies for electrocatalytic oxygen evolution in water splitting [J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(3): e279.
- [11] Feng Z H, Wang H B, Shi P, *et al.* The role of thermal in oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 1002: 175218.
- [12] Jiang J, Zhou X L, Lv H G, *et al.* Bimetallic-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(10): 2212160.
- [13] Wei D, Buhaibeh R, Canac Y, *et al.* Hydrosilylation reactions catalyzed by rhenium [J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2598.
- [14] Gunawan M L, Rasrendra C B, Addarajah Z, *et al.* Kinetic study of hydrogenation of fatty acid methyl ester into fatty alcohol over rhenium-niobia and rhenium-alumina catalysts [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2024, 49: 8087–8098. ■
- cation of a novel carbon-doped mix metal oxide catalyst for production of castor oil biodiesel [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373: 133768.
- [27] Singh V, Hameed B H, Sharma Y C. Economically viable production of biodiesel from a rural feedstock from eastern India, *P. pinnata* oil using a recyclable laboratory synthesized heterogeneous catalyst [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 122: 52–62.
- [28] Farooq M, Ramli A, Subbarao D. Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 59: 131–140.
- [29] Barros S S, Junior W A G P, Sá I S C, *et al.* Pineapple (*Ananás comosus*) leaves ash as a solid base catalyst for biodiesel synthesis [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123569. ■