

微波水热法制备 Ni-Co 双金属氧化物及其电催化氧析出性能

孟楚楚¹, 王亚男^{1,2,*}, 张 丹^{1,2}, 李君华^{1,2,*}

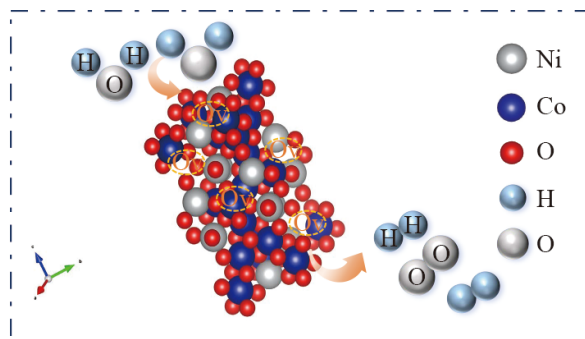
(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 辽宁省石化产业技术创新研究院, 辽宁 沈阳 110170)

摘 要: 本工作通过微波水热法制备了系列 Ni-Co 双金属氧化物材料, 通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和电子顺磁共振谱 (EPR) 等表征手段分析了材料的物相结构、形貌特征、元素价态及缺陷等, 并揭示了 Ni-Co 双金属协同作用对氧空位 (O_v) 形成的调控机制。研究表明, 当 Ni 与 Co 物质的量的比为 1:3 时, 所得产物 $NiCo_3O_x$ 表现出最优 OER 性能, 在 50 mA/cm^2 电流密度时过电位仅为 393 mV, 同时具备较低的 Tafel 斜率 (172.3 mV/dec) 和超过 24 h 的催化稳定性, 这归因于其 Co^{2+}/Co^{3+} 与 Ni^{2+}/Ni^{3+} 氧化还原的协同作用并用原位拉曼验证了中间体 $^*OOH$ 吸附促进反应活性及 O_v 介导的电子快速转移机制, 并通过 DFT 计算证明了双金属界面处的电子耦合效应增强了材料导电性。该研究为设计基于氧空位调控的高效 OER 催化剂提供了新策略。

关键词: 氧析出; 电催化; 非贵金属催化剂; 离子掺杂

中图分类号: TQ134.32

文献标识码: A



Research on Ni-Co bimetallic-based composite materials and their electrocatalytic oxygen evolution performance

MENG Chuchu¹, WANG Yanan^{1,2,*}, ZHANG Dan^{1,2}, LI Junhua^{1,2,*}

¹ School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

² Research Institute of Petrochemical Industry Technology Innovation in Liaoning Province, Shenyang 110170, China

Abstract: A series of Ni-Co bimetallic oxides were synthesized via a microwave-assisted hydrothermal method. The phase structure, morphological features, valence states, and defects of the materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electron paramagnetic resonance (EPR). The results reveal the regulatory mechanism of Ni-Co bimetallic synergy on the formation of oxygen vacancies (O_v). When the molar ratio of Ni to Co was 1:3, the obtained $NiCo_3O_x$ exhibited the best OER performance, delivering an overpotential of only 393 mV at a current density of 50 mA/cm^2 , along with a low Tafel slope (172.3 mV/dec) and catalytic stability exceeding 24 h. This superior activity is attributed to the synergistic redox interplay between Co^{2+}/Co^{3+} and Ni^{2+}/Ni^{3+} , as further verified by *in situ* Raman spectroscopy, which confirmed that $^*OOH$ intermediate adsorption promoted reaction kinetics and that O_v mediated rapid electron transfer. Density functional theory (DFT) calculations further demonstrated that electronic coupling at the bimetallic interface enhanced the material's conductivity. This study provides a new strategy for designing efficient OER catalysts based on

Received: 2025-07-18; Revised: 2025-08-30

Foundation items: Supported by the Basic Scientific Research Project for Universities by the Liaoning Provincial Department of Education (LJ212510148034), the Innovation Team Project on New Chemical Materials by the Liaoning Provincial Department of Education (LJ222410148052), and the Fushun Talent Program Project by the Fushun Municipal Government (FSYC202201001).

辽宁省教育厅高校基本科研项目 (LJ212510148034), 辽宁省教育厅化工新材料创新团队项目 (LJ222410148052) 和抚顺市“抚顺英才计划”项目 (FSYC202201001) 资助

* Corresponding author. Tel: 13941637905, E-mail: wynants@163.com, lijunhua0521@163.com.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0023 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0144

oxygen-vacancy regulation.

Key words: oxygen evolution; electrocatalysis; non-noble metal catalysts; ion doping

随着全球能源需求持续增长和化石燃料消耗带来的环境问题日益严峻,开发清洁、可持续的能源转换技术迫在眉睫^[1]。氢能因其高能量密度和零碳排放特性被视为理想的替代能源,而电解水制氢(HER/OER)是实现绿色氢能规模化生产的关键途径^[2]。析氧反应(OER)涉及复杂的四电子转移过程,动力学缓慢,成为制约电解水整体效率的瓶颈^[3]。目前, IrO₂ 和 RuO₂ 等贵金属基催化剂虽表现出优异的 OER 活性,但贵金属储量稀缺、价格昂贵、稳定性差^[4],限制了其在水分解反应中的大规模应用。因此,开发廉价、高效、稳定的电解水催化剂对实现能源低碳化转型至关重要^[5]。因此,设计高效、稳定且低成本的 OER 催化剂具有重要的科学意义和应用价值。

近年来,过渡金属(如 Ni、Co、Fe 等)基材料因其丰富的储量、可调的电子结构和多变的氧化态,在 OER 催化领域受到广泛关注^[6]。其中,过渡金属氧化物(如 Co₃O₄、NiO)通过金属阳离子的氧化还原循环(如 Co²⁺/Co³⁺、Ni²⁺/Ni³⁺)可有效促进 OER 过程中的电荷转移^[7]。研究表明,相较于单金属氧化物,双金属氧化物(如 NiFeO_x、CoMnO_x)可通过金属间的电子协同效应优化活性位点的电子结构,进而提升催化性能^[8-9]。例如, Zhang 等^[10]通过调控 NiFe-MOF 的局部配位环境,实现了对氧空位(O_v)浓度的精准调控,显著降低了 OER 过电位(η_{10} = 78 mV);谢静宜等^[11]报道的 CoMnO_x 中 Mn 的引入诱导了 Co 位点的电子重排,增强了*OOH 中间体的吸附,从而提升了本征活性。这些研究为设计高性能双金属 OER 催化剂提供了重要借鉴^[12],如何通过简便的合成策略进一步优化金属协同作用及氧空位浓度,仍是当前研究的挑战^[13]。

尽管已有研究取得重要进展,但还仍需提高,针对这一问题,本研究创新性地应用微波水热法快速合成了系列 Ni-Co 双金属基复合材料,通过控制材料的组成,调节材料的宏观尺寸和微观结构,增强了材料的电催化性能。在 50 mA/cm² 电流密度时过电位仅为 393 mV,同时具备较低的 Tafel 斜率(172.3 mV/dec),同时具有较高的稳定性超过了商业 RuO₂ 催化剂。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

主要试剂:六水合硝酸镍,天津市天力化学试

剂有限公司生产;六水合硝酸钴、柠檬酸、乙二醇、无水乙醇,天津市大茂化学试剂厂生产;尿素,上海麦克林生化科技有限公司生产;氢氧化钾,国药集团化学试剂有限公司生产;无水氧化钨,北京伊诺凯科技有限公司生产,以上药品均为分析纯;铂/碳黑催化剂, $w(\text{Pt})=20\%$, 上海河森电气有限公司生产;泡沫镍(NF)厚度 1.7 mm,赛博电化材料网购置。

主要仪器: XH-300PE 高压超声波微波协同组合工作站,北京祥鹄科技有限公司; CHI760E 双恒电位仪,上海辰华仪器有限公司;日立 SU8010 场发射电子扫描显微镜(Electron scanning microscope, SEM); 电子株式会社 JEM-2100F 高分辨透射电镜(Transmission electron microscopy, TEM); FT-IR 660+610 型傅氏变换红外光谱分析仪(Fourier Transform infrared spectroscopy, FT-IR),安捷伦科技有限公司; D8Advance 型 X 射线多晶粉末衍射仪(X-ray polycrystalline powder diffraction, XRD),德国布鲁克。采用德国布鲁克科技有限公司 SENTERRA II 型共聚焦拉曼光谱仪与三电极原位拉曼池进行测试,激发光为 532 nm。

1.2 材料的制备

将 0.7 g 六水合硝酸镍与不同物质的量比的六水合硝酸钴溶解于 25 mL 乙二醇中,再加入 1.9 g 柠檬酸,室温下搅拌 25 min 溶解,记为溶液 A,其中 Ni 与 Co 的物质的量比按照 4:1、1:1、1:3、1:4 投料镍盐与钴盐。将 1.8 g 尿素溶解于 25 mL 超纯水中,在室温下搅拌 25 min 记为溶液 B。待溶液 B 升温至 60 °C 后将溶液 A 匀速缓慢滴加至溶液 B 中。得到的混合液体转移到聚四氟乙烯内衬的高压水热反应釜中,并放入高压超声微波协同工作站中(XH-300PE),将混合液体匀速升温至 180 °C 反应 1 h,待反应结束后冷却到室温后取出。将反应釜中的浆料离心分离,分别用去离子水和无水乙醇清洗三次,放入 75 °C 真空干燥箱烘干 12 h,干燥后的粉末即为镍钴复合材料前驱体,记为 pre。将不同比例的镍钴复合材料前驱体放入马弗炉中从室温以 10 °C/min 的速率升至 550 °C,继续煅烧 2 h,冷却至室温后得到黑色粉末,记为 Ni₄CoO_x、NiCoO_x、NiCo₃O_x、NiCo₄O_x。Co₃O₄ 与 NiO 制备过程与上述过程一致。镍钴双金属氧化物的制备过程及后续电化学测试池示意图如图 1 所示。

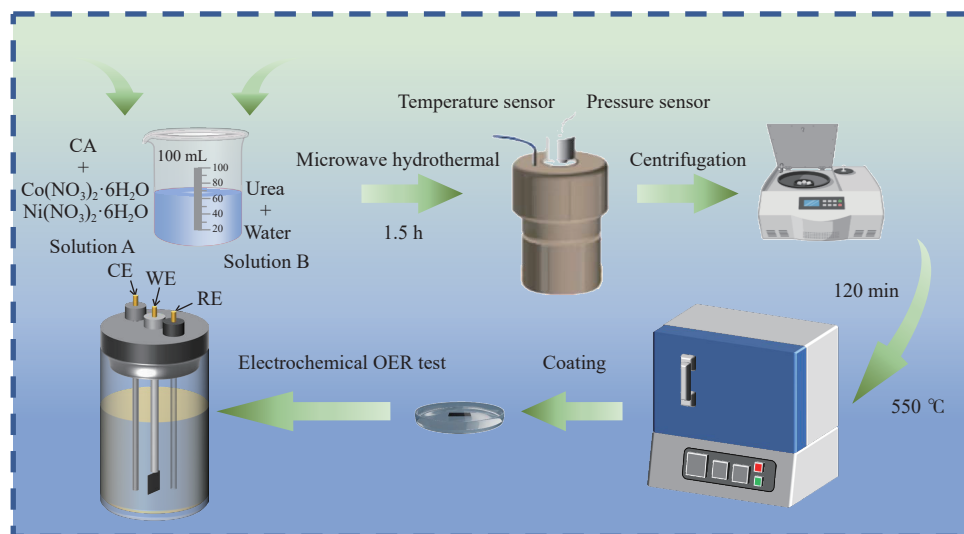


图 1 微波法制备镍钴双金属氧化物的工艺流程示意图

Fig. 1 Flowchart of the synthesis process for nickel-cobalt bimetallic oxide via microwave method

1.3 电化学测试

称取 0.02 g 催化剂粉末与导电炭黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF, 5%) 比例为 8:1:1, 研磨均匀后均匀涂敷在预处理后的 1 cm × 1 cm 的泡沫镍片 (NF) 上并在 65 °C 条件下真空干燥 12 h, 得到用于电化学性能测试的工作电极片。

电化学性能测试采用标准三电极系统, 电化学工作站为辰华 CHI760E, 铂片作为对电极, 汞/氧化汞 (Hg/HgO) 作为参比电极, 负载了催化剂的电极作为工作电极, 本项工作中所有测量电位通过能斯特方程将 Hg/HgO 的电极电势 ($E_{\text{Hg/HgO}}$) 转换为可逆氢电极电势 (E_{RHE}), 如式 (1) 所示。在 1 mol/L KOH 电解液中, 以 10 mV/s 扫描速率在 0–0.1 V (vs. RHE) 电压范围内测试循环伏安 (CV) 曲线。利用 CV 法测试双电层电容 (C_{dl}), 在 0–0.1 V (vs. Hg/HgO) 电压范围内的非法拉第区间, 分别以 10、20、40、60、80 和 100 mV/s 的扫描速率进行测试, 计算公式如式 (2) 所示, 其中, Δi 表示在循环伏安测试中同一电位下正、反向扫描电流的差值, 反映了电极表面电荷积累与释放过程中的电流响应; v 为扫描速率, 体现电位变化的速率。线性扫描伏安曲线 (LSV) 扫描速率为 10 mV/s, 过电位计算公式如式 (3) 所示。稳定性测试以电流密度 (j) 的衰减率为判断依据, 其计算公式如式 (4) 所示, j_0 为测试开始时 ($t=0$) 的电流密度, j_t 为运行 t 时的电流密度。

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

$$C_{\text{dl}} = \frac{|\Delta i|}{2v} \quad (2)$$

$$\eta = E(\text{vs. RHE}) - 1.23 \text{ V} \quad (3)$$

$$\text{衰减率}(\%) = \frac{j_t - j_0}{j_0} \times 100\% \quad (4)$$

1.4 理论模拟计算方法

基于密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 的第一性原理, 所有计算均使用 Materials Studio 2023 软件进行, 截止能量设为 400 eV, k 点设为 $3 \times 3 \times 1$ 。在结构优化过程中, 力和能量收敛准则分别设置为 0.03 eV/Å 和 1×10^{-5} eV。用于电子结构分析的 k 点为 $6 \times 6 \times 1$, 所有计算模型的真空层设置为 15 Å。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌、组成及物相分析

图 2 显示了各种样品的晶型及结晶度。从图 2(a) 可以看出, 对比样 NiO 和 Co_3O_4 的 XRD 衍射谱图分别与其 NiO (PDF#89-7390)^[14] 以及 Co_3O_4 (PDF#74-2120)^[15] 标准卡片的晶相一一对应, 验证了高压微波水热制备方法的可行性。图 2(b) 显示合成的镍钴双金属复合氧化物在 43.28° 均出现对应的 NiO (PDF#89-7390) 的 (012) 晶面的衍射峰, 以及 59.35° 的 Co_3O_4 (PDF#74-2120) 的 (511) 晶面对应的衍射峰, 同时还在 64.96° 还出现了 NiCo_2O_4 (PDF#73-1702) 的 (440) 晶面对应的衍射峰。可以看出, 各样品的晶型结构随着 Co 含量增加, Co_3O_4 晶相的衍射峰强度逐渐增强, 而 NiO 的衍射峰强度逐渐减弱。当 Ni 与 Co 比例为 1:3 时, 属于 NiO 的衍射峰开始消失, 这些晶相的变化会影响电催化 OER 活性。

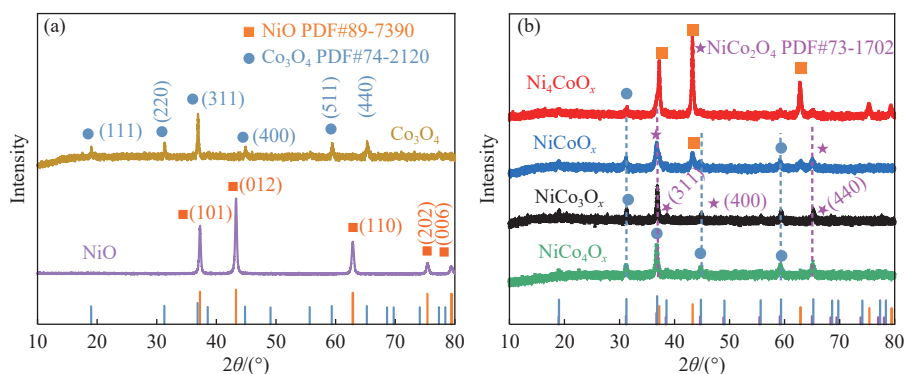


图2 NiO、Co₃O₄ (a)以及 Ni₄CoO_x、NiCoO_x、NiCo₃O_x、NiCo₄O_x(b)的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of (a) NiO and Co₃O₄; (b) Ni₄CoO_x, NiCoO_x, NiCo₃O_x and NiCo₄O_x

为研究不同镍钴双金属氧化物的官能团及化学键变化,采用FT-IR 光谱对 NiO、Ni₄CoO_x、NiCoO_x、NiCo₃O_x、Co₃O₄ 及 NiCo₄O_x 进行表征。图 3 显示 1732 cm⁻¹ 处观察到的尖锐峰对应于 C=O 伸缩振动(羧基特征峰),为空气中的 CO₂ 的特征峰,可以忽略不计^[16]。在 3440 cm⁻¹ 处呈现宽化的 O-H 伸缩振动峰,这主要源于材料表面吸附水或羟基(-OH)的贡献^[3]。纯 NiO 样品在 400–550 cm⁻¹ 处的宽峰为 Ni-O 的特征峰^[17]。

随着 Co 的引入, Ni₄CoO_x 中开始出现 Co-O 的特征峰,且随着 Co 量增加,在低频区 650 与 550 cm⁻¹ 处的双强吸收带逐渐增强,这一双峰特征(650 & 550 cm⁻¹)是尖晶石型 NiCo₂O₄ 的典型指纹峰,进一步验证了双金属氧化物中的 NiCo 协同效应^[18]。

以 NiCo₃O_x 为例,与 Co₃O₄(图 4(a)–(c)) 和 NiO (图 4(d)–(f)) 的团聚颗粒形貌相比, NiCo₃O_x 呈现由

初级纳米立方体颗粒自组装形成的三维分级球状结构(图 5(a)、(b)),这种形貌演变源于水热合成过程中奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)效应,前驱体在热处理过程中发生晶格重排,导致晶面生长各向异性增强^[19]。

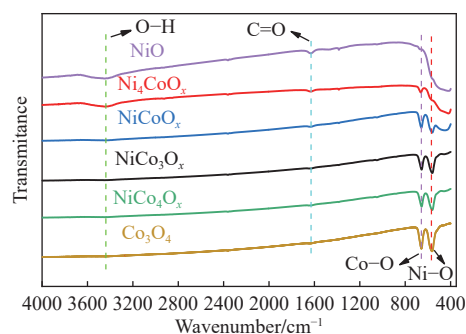


图3 不同样品的 FT-IR 光谱谱图
Fig. 3 The FT-IR spectra of different samples

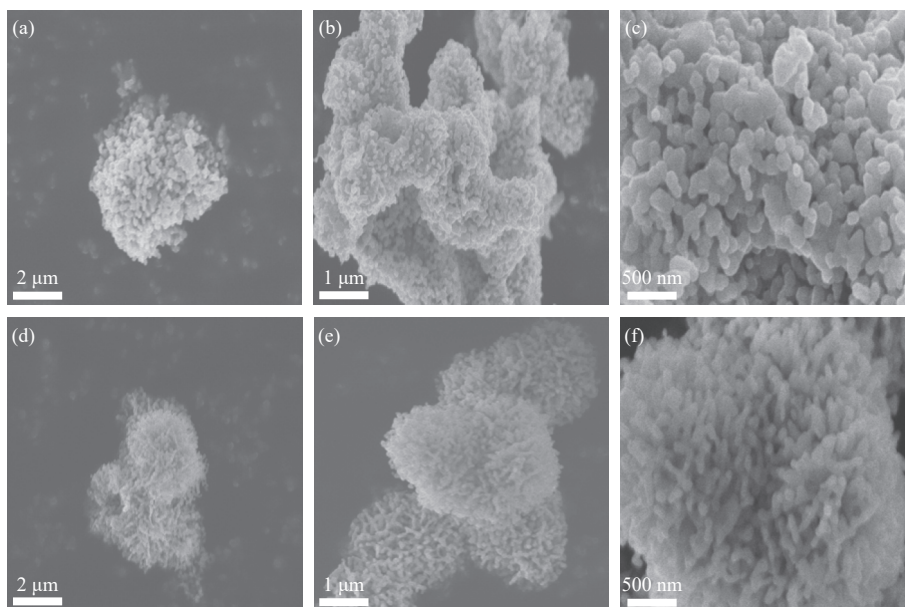


图4 Co₃O₄ 的 SEM 图像(a)–(c)与 NiO 的 SEM 图像(d)–(f)
Fig. 4 SEM images of (a)–(c) Co₃O₄ and (d)–(f) NiO

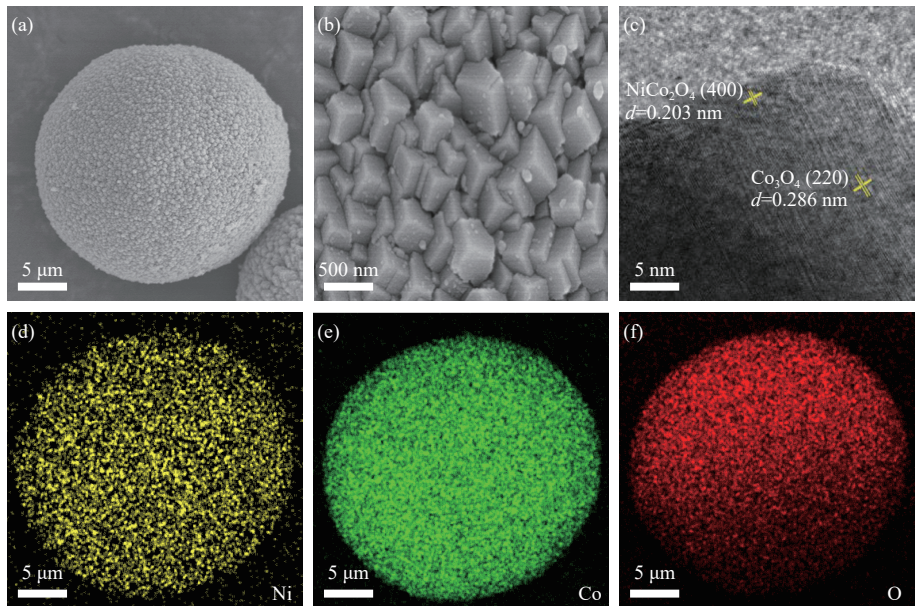


图 5 NiCo₃O_x 的 SEM(a)、(b), TEM 图像(c)与 mapping 图像 Ni(d), Co(e), O(f)
Fig. 5 (a), (b) SEM and (c) TEM images of NiCo₃O_x, and the mapping images of (d) Ni, (e) Co and (f) O

进一步通过高分辨透射电镜(HRTEM)揭示其晶体结构特征,观察到 0.203 nm 处的晶格条纹,对应于尖晶石型 NiCo₂O₄(PDF#73-1702)的(400)晶面^[20],以及 0.286 nm 处对应的 Co₃O₄(PDF#74-2120)的(220)晶面,这与 XRD 分析结果一致。元素面扫图显示 Ni、Co、O 三种元素在 NiCo₃O_x 中均匀分布,未出现局部元素偏析,表明合成过程中 Ni、Co 金属离子很好地共沉淀与晶化。

通过表征 NiCo₃O_x、NiO 与 Co₃O₄ 对应的 N₂ 吸附-脱附等温曲线,如图 6 所示。由图 6 可以看出, BET 等温线表现为典型的 IV 型等温线^[21],其滞回环呈 H1 型。进一步计算分析各样品的比表面积,见表 1,可以看出, NiCo₃O_x 的比表面积大于 NiO 和 Co₃O₄ 对应的比表面积,这也有利于暴露更多的活性位点,使得电化学性能有所提高。

2.2 材料的元素价态与缺陷分析

为深入解析材料表面化学状态、缺陷结构及元素配位环境演变,结合 X 射线光电子能谱(XPS)(见图 7)与电子顺磁共振(EPR)(见图 8)对 Co₃O₄、NiO 与 NiCo₃O_x 样品进行了系统表征。XPS 分析结果表明,三种样品的 O 1s 谱均可拆分为晶格氧(O_{lat})、氧空位(O_v)和吸附氧(O_{ad})三类氧物种。Co₃O₄ 中,位于 529 eV 的 O_{lat} 是稳定晶体结构的基础;531.1 eV 处的 O_v 表明样品中存在氧空位,有利于增强 OER 反应的活性位点;532 eV 处的 O_{ad} 为吸附的 OH⁻或 H₂O^[22],有助于前期中间体吸附。NiO 呈现相似的氧物种分布^[23]。相比之

下, NiCo₃O_x 样品中氧空位占比明显增加,这归因于 Ni 和 Co 之间的协同作用所引发的晶格畸变,使得氧更易脱离晶格形成空位,从而创造出更多 OER 活性位点。此外,吸附氧结合能的调控也进一步优化了中间体的吸附与脱附行为,提高了催化效率。

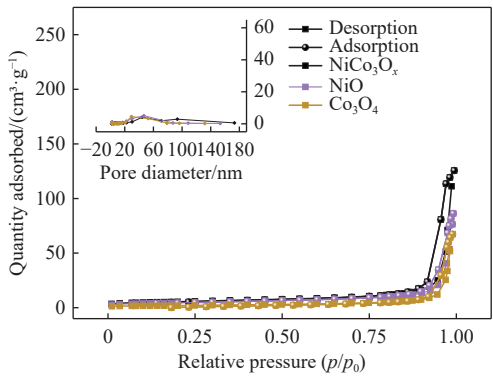


图 6 NiCo₃O_x、NiO 及 Co₃O₄ 对应的 N₂ 吸附-脱附等温曲线,插图是样品对应的 BJH 孔径分布

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms of NiCo₃O_x, NiO and Co₃O₄
(The inset image is BJH pore size distribution curves corresponding to each sample)

表 1 不同样品的比表面积

Table 1 Specific surface areas of different samples	
Sample	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)
NiCo ₃ O _x	19.44±0.52
NiO	15.73±0.47
Co ₃ O ₄	6.59±0.31

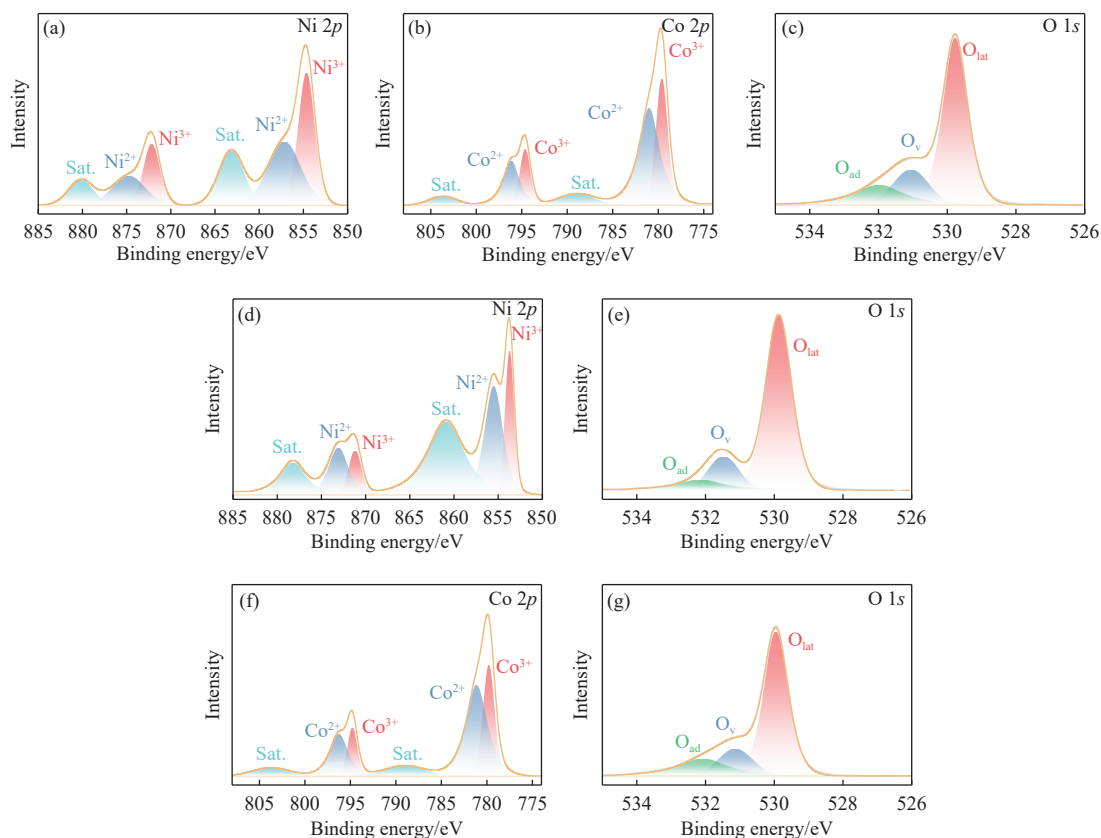


图 7 NiCo₃O_x (a)–(c), NiO (d)、(e) 和 Co₃O₄ (f)、(g) 的 XPS 谱图
Fig. 7 High-resolution XPS spectra of (a)–(c) NiCo₃O_x; (d), (e) NiO and (f), (g) Co₃O₄

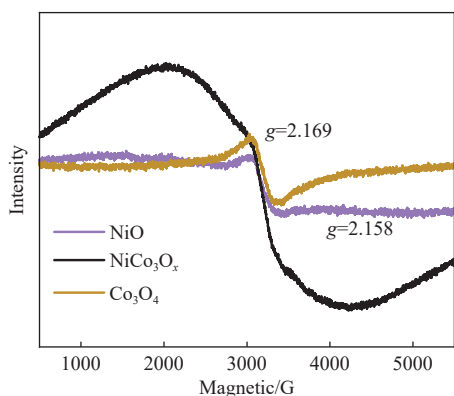


图 8 NiCo₃O_x、NiO 和 Co₃O₄ 对应的 EPR 谱图
Fig. 8 EPR spectra of NiCo₃O_x, NiO and Co₃O₄

金属价态方面, Co₃O₄ 的 Co 2p 谱揭示出典型的 Co²⁺/Co³⁺ 价态耦合^[24], NiO 中则表现为 Ni²⁺/Ni³⁺ 共存特征。NiCo₃O_x 中 Ni 2p 和 Co 2p 谱均显示出价态复杂化, 尤其是 Ni³⁺ 信号增强、卫星峰减弱、主峰展宽, 表明 Ni 的引入促进了电子离域化与价态重构, 进一步拓宽了电子转移路径, 优化了活性位点的电子结构, 有利于 OER 反应的进行^[25]。

结合 EPR 谱图(如图 8 所示), 可观察到 NiCo₃O_x 在 $g \approx 2.169$ 附近有明显增强的 EPR 信号强度, 显

著高于 NiO 与 Co₃O₄。这一信号主要归因于非配位电子(如氧空位中未成对电子)所导致的顺磁响应, 进一步佐证了 NiCo₃O_x 中高浓度的氧空位。这些氧空位不仅可作为反应活性位点, 同时调控材料的电子结构, 增强电子/空穴迁移速率, 加快 OER 中间体的转化过程。综上所述, 从单金属氧化物(Co₃O₄、NiO)到双金属 NiCo₃O_x, 材料中氧空位浓度显著提升、价态调控更灵活、电子结构更优化, 吸附氧和晶格氧协同机制增强^[26]。这些结构和电子层面的重构与双金属协同效应显著提升了 OER 电催化性能, 降低过电位、提高电流密度, 体现出 NiCo₃O_x 优异的电催化活性。

2.3 电催化析氧性能分析

在标准三电极体系中(1 mol/L KOH 电解液), 测试了 NiCo₃O_x 与制备的各对比样品及 RuO₂ 电极材料的电催化析氧反应(OER)性能。根据测试的循环伏安曲线(图 9(a)–(g)) 以及公式 (2) 计算得到各样品的双电层电容(C_{dl}), 如图 10(a) 所示, 可以看出, NiCo₃O_x 的 C_{dl} 小于部分对比样品, 表明其电极表面参与电化学反应的活性位点数量相对较少, 尽管 NiCo₃O_x 的 C_{dl} 较小, 但通过与其他样品比较, 性能反而更优, 说明其优异性能不源于活性位

点数量,而是得益于其活性位点的催化能力。线性扫描伏安测试结果(图 10(b))表明, NiCo_3O_x 催化剂仅需 393 mV 过电位(按照式 (3) 计算可得)即可达到 50 mA/cm^2 的电流密度($\eta_{50} = 393 \text{ mV}$),性能

优于 NiO ($\eta_{50} = 420 \text{ mV}$), Co_3O_4 ($\eta_{50} = 415 \text{ mV}$)及其他 NiCo 双金属氧化物催化剂材料,并展现出向商业 RuO_2 ($\eta_{50} = 308 \text{ mV}$)靠近的趋势,具体过电位数值总结如图 10(c) 所示。

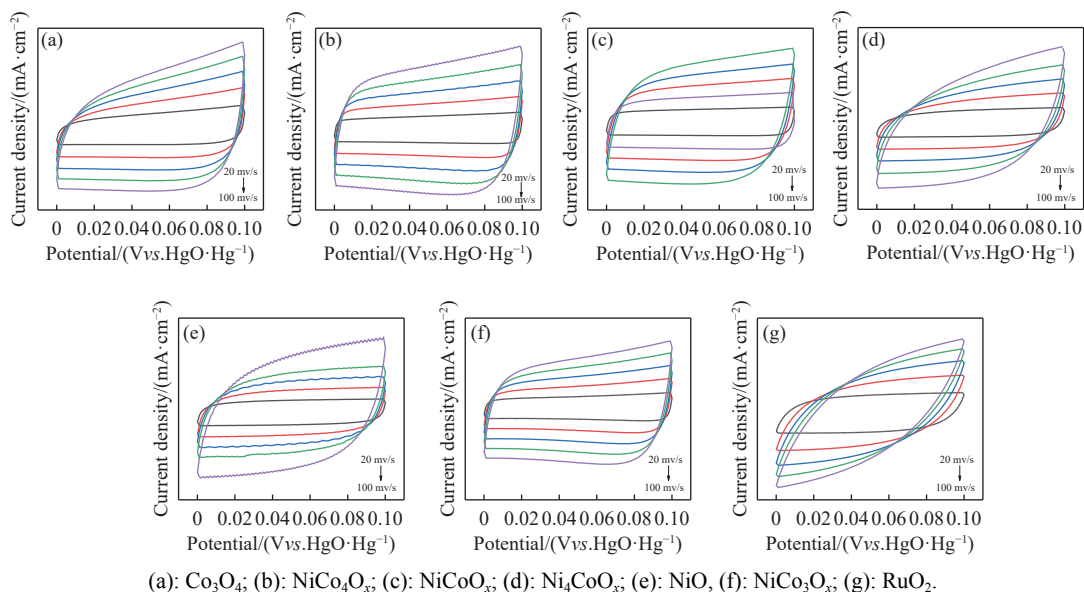


图 9 不同样品的 CV 曲线
Fig. 9 CV curves of different samples

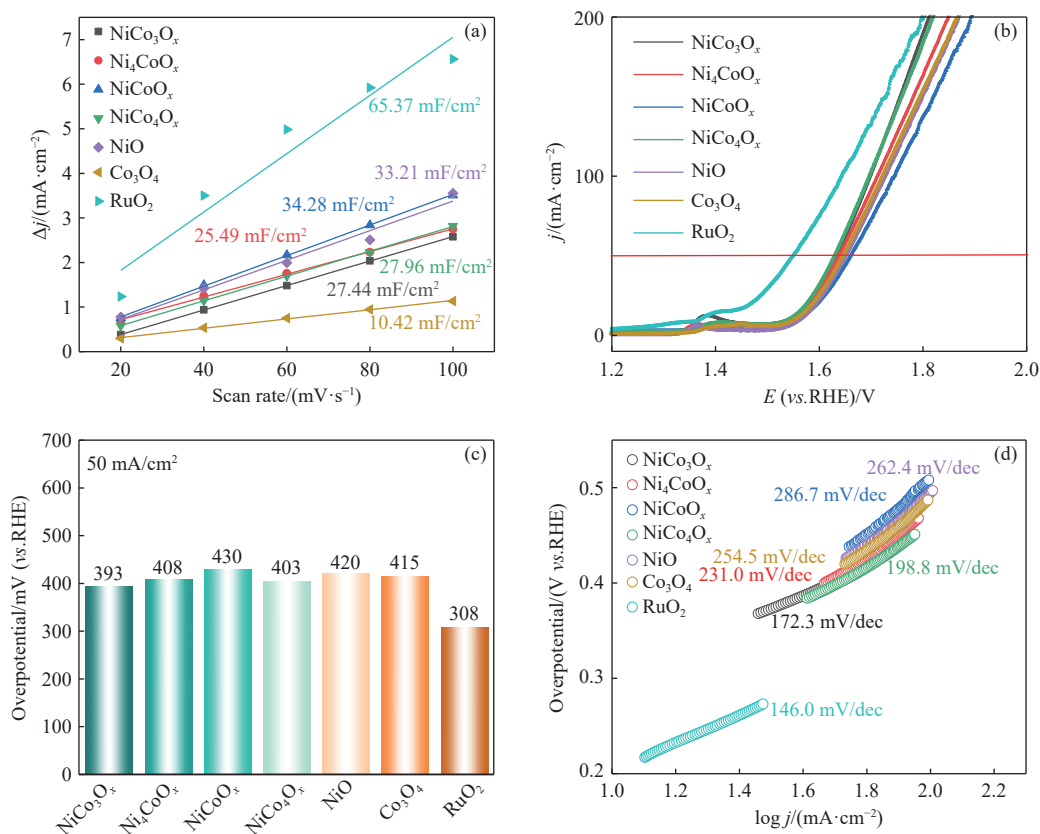


图 10 不同样品的根据 CV 曲线计算得到的双电层电容(C_{dl}) (a), 线性循环伏安(LSV)曲线(b), 在 50 mA/cm^2 下的过电位(c)以及 Tafel 斜率(d)

Fig. 10 (a) Electric double-layer capacitances (C_{dl}) calculated from CV curves; (b) Linear sweep voltammetry (LSV) curves; (c) Overpotentials at 50 mA/cm^2 ; (d) Tafel slopes for different samples

通过分析各样品的 Tafel 斜率(图 10(d)), 可以看出 NiCo_3O_x 的 Tafel 斜率仅为 172.3 mV/dec, 接近于商业 RuO_2 的 Tafel 斜率 146 mV/dec, 即在相同电流密度下, NiCo_3O_x 电极材料在 OER 过程中所需的过电势更小, 进一步证明了 NiCo_3O_x 催化剂材料具有良好的 OER 活性。图 11 为不同材料的 EIS 曲线, 其中, 高频区的半圆弧代表电荷转移电阻 (R_{ct}), NiCo_3O_x 催化剂半圆比 Co_3O_4 , NiO 小得多, 并接近 RuO_2 表明在 NiCo_3O_x 催化剂上的 OER 过程中更有效的电荷转移^[9]。

因此, NiCo_3O_x 催化剂具有较为良好的 OER 催化活性。这种性能提升主要归因于当 Ni 与 Co 达到适当比例即为 1:3 时, NiCo_3O_x 材料具有适当的氧空位, 有利于电子转移, 且产生 Co_3O_4 与尖晶石 NiCo_2O_4 多晶相, 在相界面处可能降低了中间体的吸附能垒, 更利于 OER 进行。

为了探究优化的 NiCo_3O_x 材料与商业 RuO_2 催化剂的稳定性及耐久性测试, 在 10 mV/s 扫描速率, 50 mA/cm² 的恒定电流密度下运行 100 h 后观察活性衰减情况, 以电流密度的衰减率为衡量标准, 计算如式 (4) 所示。

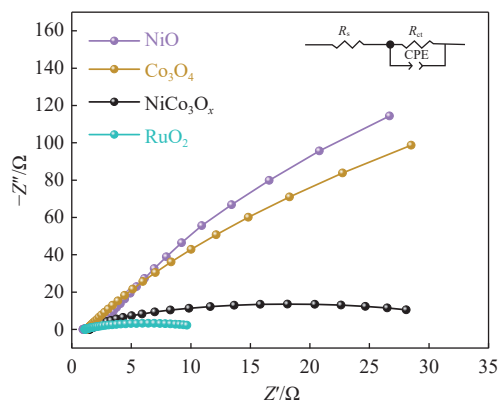


图 11 NiCo_3O_x 、 Co_3O_4 、 NiO 和 RuO_2 样品的阻抗
Fig. 11 Electrochemical impedance spectra (EIS) of NiCo_3O_x , Co_3O_4 , NiO and RuO_2 samples

图 12(a) 显示在恒定电流下连续运行 100 h 后, NiCo_3O_x 的过电位仅增加 20 mV, 电流密度衰减率不足 40%, 而商业 RuO_2 过电位增加 40 mV, 其电流密度衰减率高达 61.5%。通过图 12(b)、(c) 的 LSV 极化曲线也表明了 NiCo_3O_x 优于商业 RuO_2 这种稳定性, 一方面, 归因于 NiCo_3O_x 中立方尖晶石结构的本征稳定性; 另一方面, 归因于样品的球状分级结构, 也有利于保持材料的稳定性而不坍塌, 这也可以从稳定性测试前后电极片的 SEM 图(图 13)可以得到验证。与稳定性测试前的 NiCo_3O_x @NF 电极材料的形态(图 13(a))相比, 图 13(b) 显示样品在 100 h 稳定性测试后仍保持完整的分级球状结构。图 13(g)–(i) 证实稳定性测试后 Ni、Co、O 仍均匀分布在 NiCo_3O_x @NF 电极材料中, 为 NiCo_3O_x @NF 电极材料的良好稳定性提供了直接依据。综上所述, NiCo_3O_x 是一种有潜力的非贵金属 OER 催化材料, 具有良好的 OER 催化活性和稳定性。

通过分析 NiCo_3O_x 在电催化氧析出(OER)稳定性测试前后的相态和 Ni、Co 元素价态, 以探究其良好 OER 稳定性的原因。如图 14 所示, 在经过长时间的 OER 稳定性测试后, Ni 2p 谱中 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 特征峰清晰, 价态比例未发生明显改变, 无新杂峰出现, 表明 Ni 元素化学环境及价态耦合关系稳定, 未因持续催化反应发生显著劣化。Co 2p 谱中, Co^{2+} 与 Co^{3+} 特征峰保持良好分辨, 价态分布与测试前规律一致, 无 Co 单质或其他杂质相的价态信号, 说明 Co 元素的电子结构及相态在 OER 过程中得以维持。O 1s 谱中, 晶格氧(O_{lat})、氧空位(O_{v})、吸附氧(O_{ad})的峰形、结合能及相对比例, 与测试前相比未出现剧烈波动, 氧物种的协同作用环境稳定。这些结果都表明, NiCo_3O_x 催化材料在经过长时间的电催化 OER 测试后仍能保持稳定的结构。

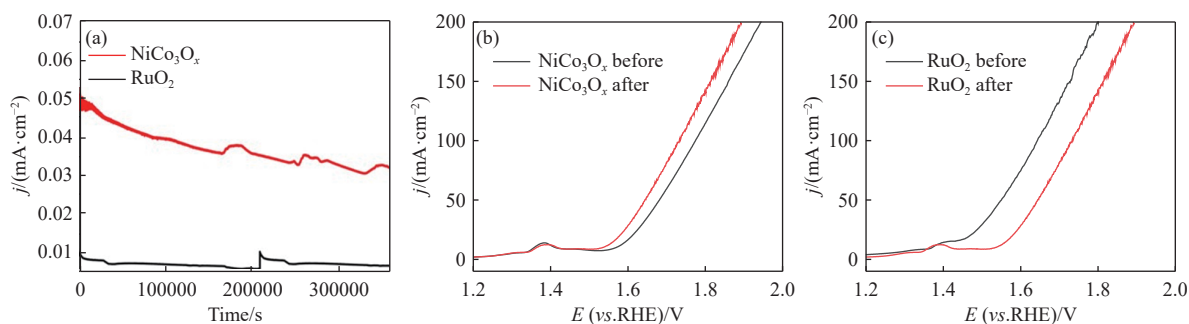


图 12 (a) 为 NiCo_3O_x 与 RuO_2 的稳定性测试, (b)、(c) 为 NiCo_3O_x 与 RuO_2 稳定性测试前后的 LSV 极化曲线
Fig. 12 (a) The stability test of NiCo_3O_x and RuO_2 ; (b), (c) The LSV curve of NiCo_3O_x and RuO_2 before and after the stability test

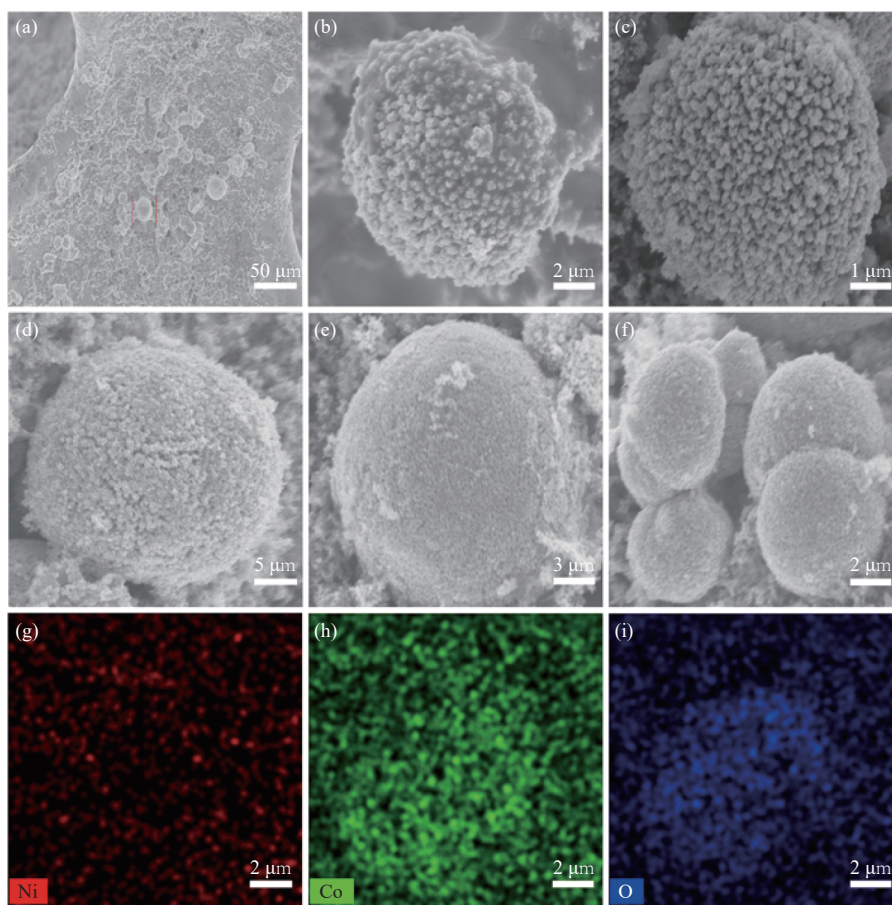
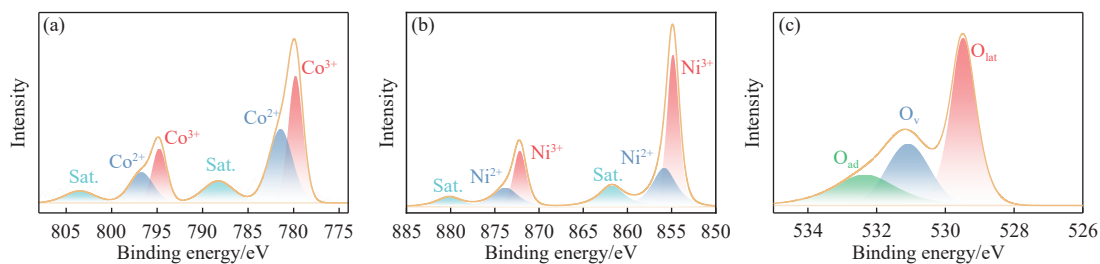


图 13 图(a)–(c)为样品稳定性测试前的 SEM 图像, (d)–(f)为稳定性测试后的 SEM 图像, (g)–(i)为样品的 mapping 谱图
Fig. 13 (a)–(c) SEM images before the stability test; (d)–(f) SEM images after the stability test; (g)–(i) Mapping images of samples



(a): Co 2p; (b): Ni 2p; (c): O 1s.

图 14 NiCo_3O_x 稳定性测试后的高分辨 XPS 谱图

Fig. 14 High-resolution XPS spectra of NiCo_3O_x after stability test

其优异长期稳定性归因于双金属 Ni、Co 间的协同作用, 稳定了价态耦合与氧环境, 从而在持续 OER 过程中抑制了结构坍塌与活性衰减。

原位拉曼光谱(图 15)表明, 在开路电位时样品主要表现为 $470\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ 处的 Ni/Co–O 骨架振动峰以及 $690\text{--}705\text{ cm}^{-1}$ 的 Co–O 对称伸缩峰, 随着电位升高, 这些特征峰逐渐增强并发生轻微蓝移, 表明 $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ (NiOOH) 与 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的可逆氧化过程持续发生并伴随键合强度增加^[27]。在 $0.4\text{--}0.5\text{ V}$ 以上电位下, 谱图中出现并逐渐增强的 $800\text{--}870\text{ cm}^{-1}$

的新峰归属于表面 O–O 振动, 揭示了过氧羟基中间体($^*\text{OOH}$)的形成。结合电化学过程可知, Co 的可逆氧化还原对在结构中起到电子缓冲作用, 降低 Ni^{2+} 向 Ni^{3+} 转变的势垒, 使活性 NiOOH 相更易生成; 同时, Ni–O 单元提供亲电中心吸附 OH 并经去质子化形成 $^*\text{O}$, 而邻近的高价 Co–O 位则通过电子诱导和氢键作用稳定 $^*\text{OOH}$ 中间体, 从而有效促进 $^*\text{O}$ 向 $^*\text{OOH}$ 的转化。Co 位进一步削弱 $^*\text{OOH}$ 的成键强度, 促进其解离脱附生成 O_2 。由此可见, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 氧化还原对之间的协同作用在

整个 OER 路径中显著加速了 $^*\text{OOH}$ 的形成与转化,降低了反应的速率决定步能垒,从而提升了整体析氧反应动力学。

为了更好的研究双金属界面的作用,实验对 NiO、 Co_3O_4 、 NiCo_3O_x 进行了能带和态密度的计算,并根据 d 带中心计算公式,计算得出 NiO、 Co_3O_4 、 NiCo_3O_x 的 d 带中心,如图 16 和图 17 所示。其中, NiCo_3O_x 的分波态密度在费米能级表现出很高的强度,从而提高了复合材料的导电性^[28], NiCo_3O_x 在 $-1.6\sim 0$ eV 具有较大的 DOS, NiO 与其相比强度较低,说明了 Ni 与 Co 原子间存在强大的耦合作用^[14], d 带中心的降低也表明了其 d 轨道与吸附物的反键相互作用增强,进而提高催化活性^[29]。

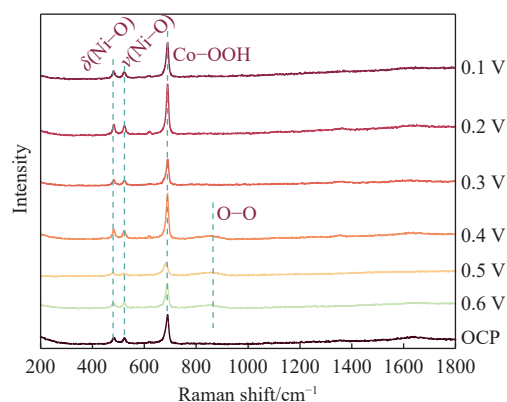


图 15 NiCo_3O_x 样品的原位拉曼光谱谱图

Fig. 15 *In situ* Raman image of NiCo_3O_x samples

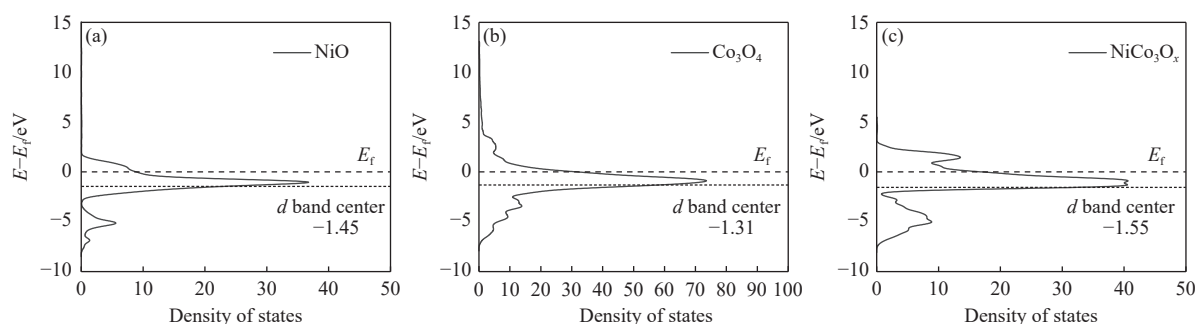


图 16 NiO (a)、 Co_3O_4 (b)和 NiCo_3O_x (c)的 PDOS 计算

Fig. 16 PDOS calculation results of (a) NiO, (b) Co_3O_4 and (c) NiCo_3O_x

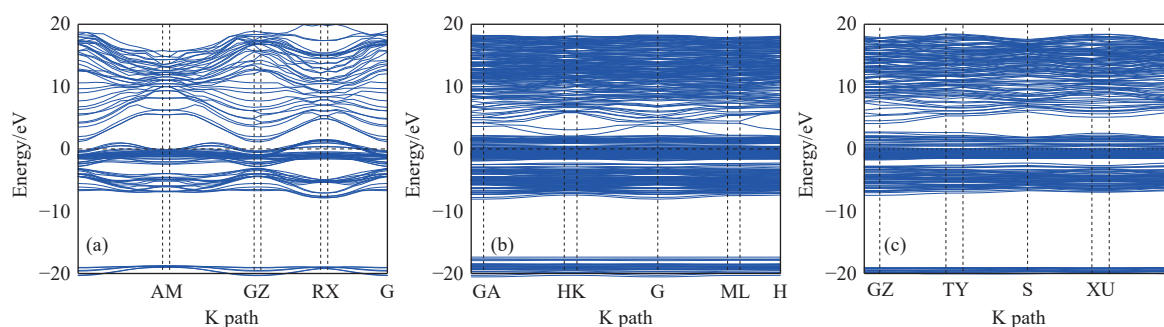


图 17 NiO (a)、 Co_3O_4 (b)和 NiCo_3O_x (c)的能带

Fig. 17 Band structures of (a) NiO, (b) Co_3O_4 and (c) NiCo_3O_x

3 结论

本工作采用微波水热法制备了分级微米球状尖晶石结构的 NiCo 系列复合氧化物材料,用作电解水 OER 催化剂。通过 XRD、FT-IR、SEM、XPS、EPR 等方法对所制备的催化剂进行了表征,并在碱性条件下评估了电催化析氧反应性能,得出以下结论。

当 Ni 与 Co 的比例为 1:3 时,所得产物 NiCo_3O_x 物相为尖晶石结构的 Co_3O_4 和 NiCo_2O_4 , 比表面积

为 $19.44\text{ cm}^2/\text{g}$, 具有丰富的氧空位,更利于后续电催化 OER 反应。

在 1 mol/L KOH 溶液中 NiCo_3O_x 具有较好的 OER 催化性能。在电流密度 $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ 时过电位为 393 mV , Tafel 斜率较小, EIS 证明 NiCo_3O_x 电极片具有良好的电子转移速度,同时 NiCo_3O_x 样品经长时间稳定性测试后仍保持相对稳定的形貌和物相。通过原位拉曼表征突出了中间体 $^*\text{OOH}$ 吸附促进反应活性,又通过计算能带和 d 带中心的下

移说明样品避免了过强的 $^*\text{O}$ 吸附,提高了 $^*\text{OOH}$ 脱附能力。

NiCo_3O_x 催化性能良好的原因可能是分级球状的形貌结构暴露了更多活性位点,提高了反应效率,且适当比例的 NiCo 金属间的相互作用提高反应中的电子转移速率,加速 OER 的反应速率。同时尖晶石的结构有利于保持结构的稳定,使得催化剂具有良好的耐久性。

利益冲突声明

作者声明没有利益冲突。

参考文献

- [1] DINCER I, ACAR C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(34): 11094–11111.
- [2] YILMAZ F, BALTA M T, SELBAŞ R. RETRACTED: A review of solar based hydrogen production methods[J]. *Renew Sustainable Energy Rev*, 2016, 56: 171–178.
- [3] LI L, CAO X J, HUO J J, et al. High valence metals engineering strategies of Fe/Co/Ni-based catalysts for boosted OER electrocatalysis[J]. *J Energy Chem*, 2023, 76: 195–213.
- [4] KHAN M E, KHAN M M, CHO M H. Ce^{3+} -ion, surface oxygen vacancy, and visible light-induced photocatalytic dye degradation and photocapacitive performance of CeO_2 -graphene nanostructures[J]. *Sci Rep*, 2017, 7(1): 4087.
- [5] KUO D Y, KAWASAKI J K, NELSON J N, et al. Influence of surface adsorption on the oxygen evolution reaction on IrO_2 (110)[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(9): 3473–3479.
- [6] 黄琳尧, 罗密, 杨天华, 等. 过渡金属掺杂调控氧空位浓度实现高效析氧反应[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(5): 1–10.
(HUANG Linyao, LUO Mi, YANG Tianhua, et al. Regulation of oxygen vacancy concentration by transition metal doping for efficient OER[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2023, 51(5): 1–10.)
- [7] NAM D, KIM J. Development of $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanohybrids catalyst with oxygen vacancy for oxygen evolution reaction enhancement in alkaline solution[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47(38): 16900–16907.
- [8] YANG Q, LI Y A, WU Y X, et al. A plasma-triggered N–Co–O–Fe motif in $\text{Co}(\text{OH})_2$ for efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *EES Catal*, 2025, 3(3): 407–419.
- [9] SI C H, ZHANG Y L, ZHANG C Q, et al. Mesoporous nanostructured spinel-type MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) oxides as efficient bifunctional electrocatalysts towards oxygen reduction and oxygen evolution[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 245: 829–838.
- [10] ZHANG Q Q, ZENG X J, ZHANG Z L, et al. Electronic transfer and structural reconstruction in porous $\text{NF}/\text{FeNiP-CoP}@\text{NC}$ heterostructure for robust overall water splitting in alkaline electrolytes[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2024, 675: 357–368.
- [11] 谢静宜, 吕千喜, 乔韦珍, 等. 强钴—氧键合作用提升缺陷型 Co_2MnO_4 酸性析氧反应稳定性[J]. *物理化学学报*, 2024, 40(3): 54–55.
(XIE Jingyi, LÜ Qianxi, QIAO Weizhen, et al. Strong Co–O bond cooperation enhances stability of defective Co_2MnO_4 in acidic OER[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2024, 40(3): 54–55.)
- [12] 杨天璇, 武美霞, 陈宁, 等. 双金属协同电催化及其在典型反应中的应用研究进展[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2025, 53(2): 211–230.
(YANG Tianxuan, WU Meixia, CHEN Ning, et al. Recent advances in bimetallic synergistic electrocatalysis and its applications in typical reactions[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2025, 53(2): 211–230.)
- [13] WANG Y N, QIAN J H, ZHENG J, et al. In situ, fast constructing interface/doping-engineered NiCo bimetal-based composites boosting electrocatalytic oxygen reduction for zinc-air battery[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 1004: 172084.
- [14] ZHANG Y C, HAN C D, GAO J, et al. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ with abundant Ni^{3+} active sites for boosting oxygen evolution reaction[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 136920.
- [15] SADDELER S, HAGEMANN U, BENDT G, et al. Core-shell $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CoO}$ nanoparticles for enhanced OER activity[J]. *ChemCatChem*, 2024, 16(6): e202400210.
- [16] BÉJAR J, ÁLVAREZ-CONTRERAS L, LEDESMA-GARCÍA J, et al. Electrocatalytic evaluation of Co_3O_4 and NiCo_2O_4 rosettes-like hierarchical spinel as bifunctional materials for OER and ORR in alkaline media[J]. *J Electroanal Chem*, 2019, 847: 113240.
- [17] WANG Y N, DUAN C Y, LI J H, et al. Fabrication of interface-engineered $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{rGO}$ nanobush for highly efficient and durable oxygen reduction[J]. *Mater Sci Semicond Process*, 2023, 156: 107149.
- [18] ZHANG J Y, QIAN J M, RAN J Q, et al. Engineering lower coordination atoms onto $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ heterointerfaces for boosting oxygen evolution reactions[J]. *ACS Catal*, 2020, 10(21): 12376–12384.
- [19] MA H B, SUN C N, WANG Z L, et al. Tuning the electronic structure of NiCoVO_x nanosheets through S doping for enhanced oxygen evolution[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(40): 17022–17027.
- [20] SONG W J, XU M Z, TENG X, et al. Construction of self-supporting, hierarchically structured caterpillar-like NiCo_2S_4 arrays as an efficient trifunctional electrocatalyst for water and urea electrolysis[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(3): 1680–1688.
- [21] CHEN Z F, ZHAO H B, ZHANG J J, et al. IrNi nanoparticle-decorated flower-shaped NiCo_2O_4 nanostructures: Controllable synthesis and enhanced electrochemical activity for OER[J]. *Sci China Mater*, 2016, 60(2): 119–130.
- [22] LIU L, XIAO Y. Theoretical exploration electrocatalytic active of spinel M_2CoO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$ and Ni) as efficient catalyst for water splitting[J]. *Comput Mater Sci*, 2021, 187: 110090.
- [23] DA SILVA G L, HORTÊNCIO J D S, SOARES J P G S, et al. Phyto-assisted green synthesis of NiO nanoparticles for OER electrocatalysis[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 80: 308–321.
- [24] CHEN W J, ZHANG Q, ZHANG Y Z, et al. Construction of amorphous/crystalline Fe doped CoSe for effective

- electrocatalytic oxygen evolution[J]. Chem Commun, 2024, 60(37): 4930–4933.
- [25] YU X, WANG X Y, WU S, et al. Insight into the effect of P on $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiO}$ heterostructure for efficient alkaline OER[J]. J Alloys Compd, 2023, 946: 169409.
- [26] ZUO S W, WU Z P, XU D T, et al. Local compressive strain-induced anti-corrosion over isolated Ru-decorated Co_3O_4 for efficient acidic OER[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 1885.
- [27] MEI J, DENG Y Q, CHENG X H, et al. Recent advances in iron-based sulfides electrocatalysts for oxygen and hydrogen evolution reaction[J]. Chin Chem Lett, 2024, 35(1): 13–23.
- [28] ZHAO M H, WANG Y N, MI W L, et al. Surface-modified amorphous FeOOH on NiFe LDHs for high efficiency electrocatalytic OER[J]. Electrochim Acta, 2023, 458: 142456.
- [29] ZHANG Y C, HAN C D, GAO J, et al. NiCo-based electrocatalysts for the alkaline OER: A review[J]. ACS Catal, 2021, 11(20): 12485–12509.

作者简介:



孟楚楚(2000), 硕士研究生, 研究方向为电催化材料的设计、合成及应用; 1471452369@qq.com。



李君华(1982), 博士, 教授, 研究方向为烯烃聚合、润滑油助剂、芳烃高值化利用, lijunhua0521@163.com。



王亚男(1994), 博士, 讲师, 研究方向为电催化材料的设计、合成及应用, wynants@163.com。