

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.09.002

一种新型尖晶石异质结构的催化剂及析氧反应的研究

张溪桓¹, 王鹏杰¹, 王明安², 刘婉颖¹, 王少一¹, 林元华^{1*}

(1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500;

2. 重庆新泰机械有限公司, 重庆 402160)

摘要: 为提高在碱性环境中的过渡金属的电催化性能并降低使用成本, 合成一种新型尖晶石异质结构的催化剂, 并研究 R-CFO 在 1.0 mol/L KOH 溶液中的电催化活性及其催化机理。以硝酸钴、硝酸铁、三氯化钌为原料, 制备出 $\text{RuO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 新型材料。通过 XRD、TEM、XPS、电化学实验和理论计算等方法, 研究 R-CFO 在 1.0 mol/L KOH 溶液中的催化活性及其催化机理。电催化实验表明, 合成的新型催化剂 R-CFO 在碱性环境下的电流密度为 10 mA/cm² 时的过电位和 Tafel 斜率仅仅需要 215 mV 和 50.93 mV/dec, 电流-时间变化曲线中表现出催化剂较为稳定, 合成的 R-CFO 电催化剂表现出优异的催化性能。因此, 本文提出了一种很有前途的方法, 对电催化具有潜在应用价值。

关键词: 尖晶石; 催化; 电化学; 电沉积; 理论计算

中图分类号: TQ151.6 **文献标识码:** A

Study on a new type of spinel heterostructure catalyst and oxygen evolution reaction

Zhang Xihuan¹, Wang Pengjie¹, Wang Mingan², Liu Wanying¹, Wang Shaoyi¹, Lin Yuanhua^{1*}

(1. The State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation of Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Chongqing Xintai Machinery Co., Ltd., Chongqing 402160, China)

Abstract: In order to improve the electrocatalytic performance of transition metals in alkaline environment and reduce the cost, a novel spinel heterostructure catalyst was synthesized, and the electrocatalytic activity and catalytic mechanism of R-CFO in 1.0 mol/L KOH solution were studied. Using cobalt nitrate, iron nitrate and ruthenium trichloride as raw materials, $\text{RuO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ new material was prepared. The catalytic activity and mechanism of R-CFO in 1.0 mol/L KOH solution were studied by XRD, TEM, XPS, electrochemical experiments and theoretical calculation. Electrocatalytic experiments show that the overpotential and Tafel slope of the synthesized new catalyst R-CFO only require 215 mV and 50.93 mV/dec when the current density is 10 mA/cm² under alkaline environment. The current time curve shows that the catalyst is relatively stable. The synthesized R-CFO electrocatalyst showed excellent catalytic performance. Therefore, a promising method is proposed in this paper, which has potential application value for electrocatalysis.

Keywords: spinel; catalysis; electrochemistry; electrophoretic deposition; theoretical calculation

收稿日期: 2024-02-13

修回日期: 2024-03-20

作者简介: 林元华 (1991—), 男, 教授, 博士研究生导师, 主要从事油气井管柱力学、油气钻井工艺及井筒完整性等方面的科研和教学工作。email: yhlin28@163.com

基金项目: 国家自然科学基金(52074232)和四川省自然科学基金 (2022NSFSC0028)

随着工业社会对化石燃料的大规模使用,化石燃料可能面临资源枯竭的风险。为了缓解这一问题,人们开始研究清洁、稳定的能源储存和转换技术^[1-3]。氢被认为是一种无碳排放的清洁能源,因此氢能源引起了广泛关注。氢气可以从多种物质中获得,包括水、生物质、天然气和煤^[4]。电化学水分解是一种简便环保的技术,其反应式为 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 。该过程包括阳极的析氧反应(OER)和阴极的析氢反应(HER)。OER是一个复杂的过程,其反应动力学较慢,因为它涉及多步反应,每一步需要转移四个电子,且每个电子都经历一个单电子转移^[5]。此外,能量积累的每一步都受到动能的阻碍,这需要巨大的超电势来克服动力学能垒^[6-7]。因此,寻找适当的催化剂以在低过电位下加速OER过程对于提高能量转换效率至关重要^[8]。目前电催化剂的调控手段主要有掺杂、形貌调控、异质结、缺陷等^[9]。唐瑞^[10]等研究了层状双氢氧化物通过水热过程合成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoFe-LDH}$ 异质结构电催化剂, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoFe-LDH}$ 催化剂的过电位为240 mV,证明了异质结构可以提高其电催化性能。近年来,研究人员开始研究了具有高性能非贵金属析氧催化剂,其中包括碳基材料、过渡金属材料以及有机框架材料^[11]。尖晶石作为一种过渡金属氧化物,由于其自身易于合成、结构多样性等特点已被高度评价为OER工艺的候选催化剂。目前,尖晶石 CoFe_2O_4 及其复合材料是通过各种制备技术合成的OER电催化剂,包括水热法^[12]、溶剂热法^[13]、溶胶-凝胶法^[14]、共沉淀法^[15]等。Kyung-Hwan Kim^[16]制备出一种基于金属有机分解(MOD)工艺的新型溶液路线用于 CoFe_2O_4 。研究发现, CoFe_2O_4 对电化学水分解析氧反应(OER)的电催化活性在450 °C煅烧的 CoFe_2O_4 p型半导体的尖晶石结构中,阳离子在八面体和四面体位置的剧烈再分配导致空穴密度和伴随的OER活性的显著增强,在1.0 mol/L KOH溶液中10 mA/cm²下的过电位为359 mV, Tafel斜率53.8 mV/dec。Nozari-Asbemarzi^[17]等合成了泡沫镍表面装饰的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料(NF/ $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$),用于碱性介质中电化学析氧反应(OER)。该纳米复合材料采用溶剂热法合成,同样可以使电催化析氧反应活性提高。

迄今为止, Ir、Ru及其氧化物等贵金属基电催化剂因其卓越的催化性能和出色的稳定性而备受青睐^[18-19]。Sunil M.等^[20]揭示了在 CeO_2 表面上均匀分散的 RuO_2 颗粒形成了高度结晶的介孔 CeO_2 纳米

颗粒,电催化实验表明,合成的负载 $\text{RuO}_2@/\text{CeO}_2$ 为350 mV的过电位, Tafel斜率为74 mV/dec用于在碱性环境中表现出好的催化性能。但是由于其价格昂贵和存在一定的缺陷限制了它们的大量商业应用。

但目前为止,将便宜且易于合成的尖晶石和较为稳定 RuO_2 形成异质结构的研究还是很少。因此本实验以硝酸钴、硝酸铁、三氯化钌合成一种新型催化剂,通过XRD、TEM和XPS证实 $\text{RuO}_2@/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 结构存在的合理性,电化学实验以及理论计算来证明所合成的 $\text{RuO}_2@/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 在碱性环境下的催化性能。

1 实验部分

1.1 试剂

六水硝酸钴(II)(SXC)、硝酸铁(III)(XSF)、柠檬酸(NMS)、聚乙二醇4000(PEG-4000)、丙酮(AC)、碳酸氢钠、氨水、碘(I_2)、氢氧化钾(KOH)、三氯化钌(RuCl_3)、泡沫镍(NF)、二氧化钌(RuO_2)均购自成都市科隆化学品有限公司和上海凯为化学科技有限公司。

1.2 仪器

X'Pert PDPRO 型X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司; ZEISS Simga500型扫描电子显微镜,德国CARL ZEISS 公司; Nexsa型X 射线光电子能谱, Thermo Scientific; 101-2B型电热恒温干燥箱,上海秋佐科学仪器有限公司; SX2-5-12A型箱式电阻炉,绍兴市上虞道墟科析仪器厂; HJ-2B型数显恒温磁力搅拌器,上海化科试验器材有限公司; CHI-660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.3 合成步骤

采用溶胶-凝胶燃烧法合成了 CoFe_2O_4 。制备的原料为SXC和XSF,按阳离子摩尔比 $\text{Co}:\text{Fe}=1:2$ 称取两种硝酸盐的量为0.01 mol。将两种硝酸盐混合在100 mL水溶液中。使用磁力搅拌器搅拌至均匀,然后缓慢加入摩尔比为4:1的NMS和PEG-4000,将目标溶液放入到恒温磁搅拌浴中,温度升至90 °C后持续搅拌,搅拌至溶液变成干凝胶的状态后进行真空干燥。随后将所得到的红色固体粉末放入到马弗炉内300 °C下自燃,可以得到黑色粉末。最后再将所得材料以10 °C/min的升温速率加热至500 °C并且保温处理,冷却到室温后制得 CoFe_2O_4 粉末。

采用室温还原法合成 $\text{RuO}_2@/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 。首先,将0.001 mol RuCl_3 溶解在去离子水、乙醇和0.2 g制备的 CoFe_2O_4 的溶液中,将上述混合物持续搅拌4 h,然后将0.3 mol/L NaHCO_3 溶液缓慢滴入上述溶液中,

直至溶液滴至pH为7~8的范围内,利用离心机将得到的固体粉末再分散在乙醇和水的混合物中洗涤数次后干燥,从而制得黑色粉末。最后,升高温度到200 °C升温速率控制在2 °C/min将所得材料放入马弗炉内保温3 h,自然冷却至室温得到RuO₂@CoFe₂O₄ (R-CFO)。

1.4 电极的制备

用无水乙醇和去离子水超声清洗1.0 cm×1.0 cm×0.1 cm的泡沫镍,去除溶剂后将泡沫镍真空干燥。将RuO₂, CoFe₂O₄和R-CFO分别加入一定量的丙酮和少量的碘,超声处理30.0 min。使用直流电源在10 V的电压下进行电泳沉积。将RuO₂, CoFe₂O₄和R-CFO沉积到泡沫镍表面(均匀生长), RuO₂, CoFe₂O₄和R-CFO分别得到CoFe₂O₄/NF, RuO₂/NF和R-CFO/NF。

1.5 实验方法

1.5.1 电化学测试

电化学测试均使用CHI-660E电化学工作站连接三电极进行。Pt板(1.0 cm²)和汞/氧化汞(Hg/HgO)分别作为辅助电极和参比电极。电位参照可逆氢电极(RHE),使用公式进行校准:

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

在不使用IR补偿的情况下,获得了电催化析氧反应的线性伏安曲线。测量扫描速率为2 mV/s,并在1.0 mol/L KOH溶液中进行。在恒电位1.5 V vs. RHE下,通过计时电流法(i.t.)评估其稳定性。电化学阻抗谱(EIS)在0.01 Hz~100 kHz的频谱范围内进行。CV循环扫描电压窗口宽度为0.1 V,以正向扫描方式,扫描速率分别设置为10 mV/s~80 mV/s进行扫描,通过阳极和阴极之间电流密度的绝对值 Δj 对扫描速率作散点图,拟合评估催化剂材料电化学双层电容 C_{dl} 。

1.5.2 量子化学计算

所有自旋极化密度泛函理论(DFT)计算均使用CASTEP进行^[21]。用PAW势描述了离子核与价电子之间的相互作用。用广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)函数描述了电子交换和相关函数。

2 结论分析

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图1是R-CFO和CoFe₂O₄的XRD图谱。由图1可

知,样品R-CFO的特征衍射峰与标准卡片JCPDS#22-1086和JCPDS#70-2662一致。依据标准卡片分析可以得到:在 $2\theta=30.1^\circ$ 、 35.4° 、 37.3° 、 43.1° 、 53.5° 、 57.0° 和 62.6° 出现了明显的尖峰,分别对应立方相铁酸钴的(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面的特征衍射峰^[8]。在 $2\theta=28.1^\circ$ 、 35.1° 、 40.1° 、 40.6° 、 54.3° 、 58.1° 和 65.7° 分别对应于二氧化钌(110)、(101)、(200)、(111)、(211)、(511)、(220)和(310)晶面特征峰。很明显,可以证明R-CFO的合成。

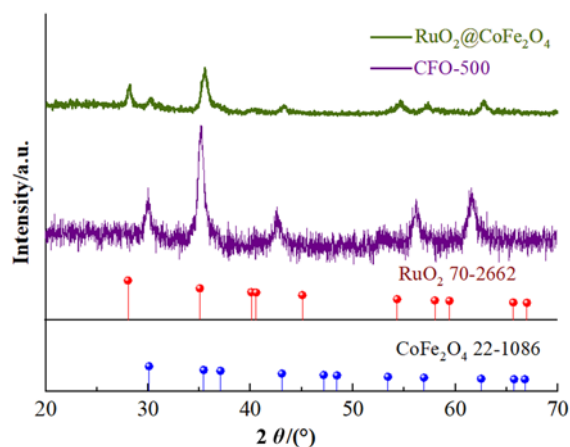


图1 R-CFO和CoFe₂O₄的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of R-CFO and CoFe₂O₄

2.1.2 结构和形貌分析

为了更好地对材料的形貌、尺寸、元素分布进行分析,对材料进行SEM、EDS测试。如图2(a-d)所示为CoFe₂O₄和RuO₂的SEM图,显示了所制备的材料为不规则的纳米微球颗粒,图2(e-h)所示的EDS表明了Co、Fe、O元素和Ru、O元素在CoFe₂O₄和RuO₂中的存在。图3表示R-CFO的SEM和EDS测试,从图3(a-f)中可以看到CoFe₂O₄和RuO₂分布的较为均匀,此外,在R-CFO的EDS中存在Ru、Co、O、Fe元素的均匀分布证明了R-CFO成功的合成。图4显示了R-CFO的高分辨透射电镜(HRTEM)图像,这为深入了解所制备产品的结构特征提供了依据。图4(c、d)显示了催化剂的晶格条纹,其中0.31 nm的晶面间距对应于RuO₂晶体的结构的(110)面^[22, 23]。晶面间距为0.256 nm的晶格条纹表现为CoFe₂O₄的(311)面^[24],与XRD结果一致。可以发现, R-CFO不规则的小颗粒相互堆积而形成且颗粒与颗粒之间存在具有较多的空隙,大幅地增加催化剂的比表面积,有利于负载R-CFO活性组分,从而增加OER电催化活性。

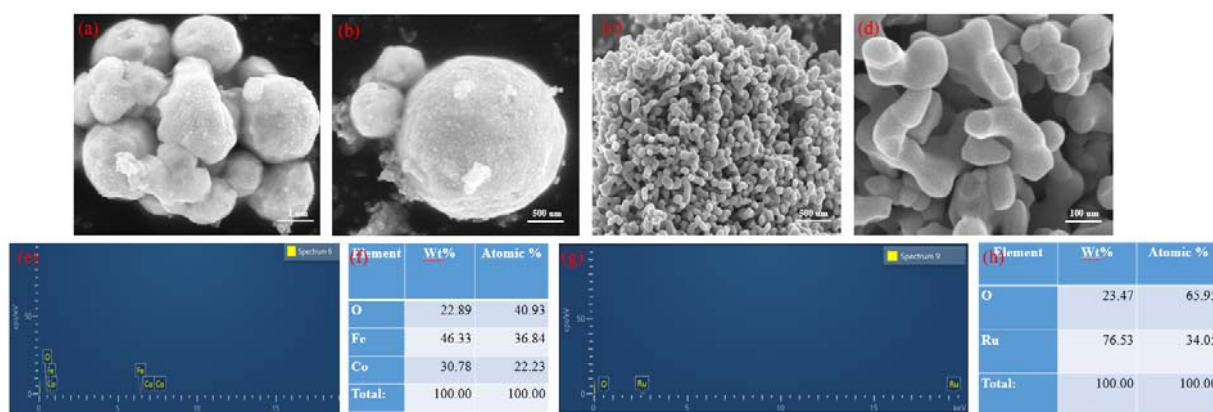


图 2 CoFe₂O₄ 的 SEM (a-b) ; RuO₂ 的 SEM (c-d) ; CoFe₂O₄ 的 EDS (e-f) ; RuO₂ 的 EDS (g-h)

Fig. 2 SEM pattern of CoFe₂O₄ (a-b) and RuO₂ (c-d); EDS result of CoFe₂O₄ (e-f) and RuO₂ (g-h)

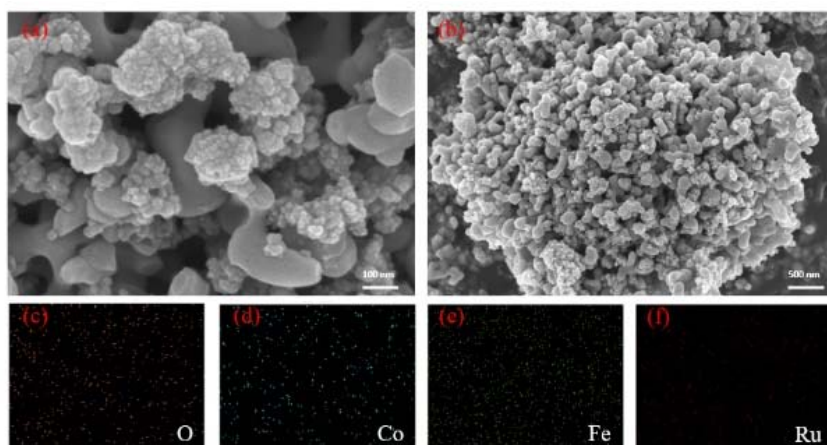


图 3 R-CFO 的 SEM (a-b) 和 EDS (c-f)

Fig. 3 SEM (a-b) and EDS (c-f) pattern of R-CFO

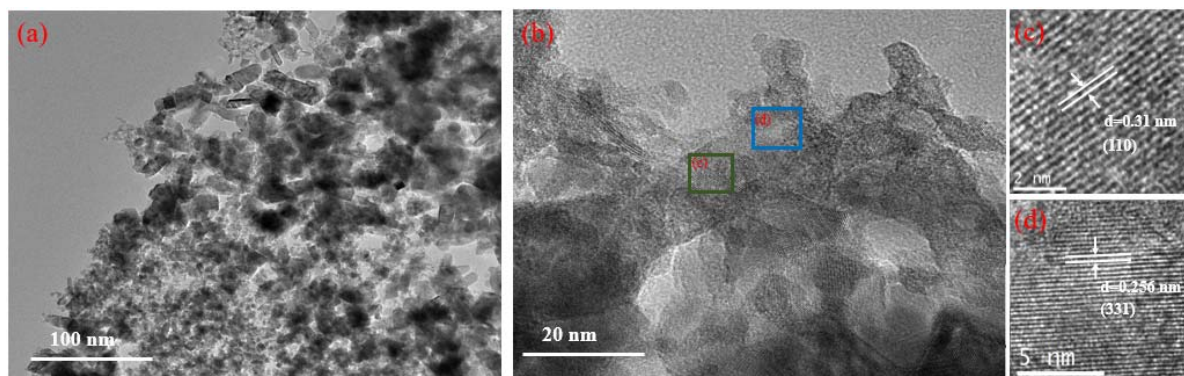


图 4 R-CFO 的 HRTEM

Fig. 4 HRTEM pattern of R-CFO

2.1.3 XPS 分析

为了分析样品的价态和电子态, 对不同的催化剂进行了X射线光电子能谱 (XPS) 分析, 如图5所示。在Co 2p图5 (b) 光谱中, 对于R-CFO可以发现Co³⁺ (约779.8和795.5 eV)、Co²⁺ (约782.2和797.2 eV) 和卫星峰 (约786.9和803.1 eV)。具体而言,

与CoFe₂O₄相比, Co 2p^{3/2}峰的结合能发生负移, 表明R-CFO中Co原子的氧化态更高, 过渡金属的高氧化态有利于电催化活性^[25]。R-CFO中的Fe 2p可以形成6个峰如图5 (c), 位于710.2和723.4 eV的峰分别对应Fe 2p^{3/2}和Fe 2p^{1/2}中的Fe²⁺, 位于712.7和725.6 eV的峰对应Fe³⁺, 两个卫星峰位于717.9和732.6

eV^[26], Fe^{2+} 可以提供许多活性位点来加速多步反应的速率^[27]。图5(d)为Ru 3p光谱, R-CFO分为 Ru^{4+} (463.3和485.7 eV) 和卫星峰 (465.7和488.6 eV)^[28]。与纯 RuO_2 相比R-CFO的Ru 3p^{3/2}峰向负方向移动0.6 eV, 表明Ru的电子云密度降低^[29]。在图5(e)

O 1s光谱中, R-CFO的O进一步分为三个峰图5(e), 包括晶格氧 (530 eV)、表面吸附的羟基 (532.3 eV) 和表面吸附的水 (533.8 eV), M-OH意味着催化剂上存在大量的氧空位, 以提高氧化物的电导率, 提高电催化性能, 从而优化催化反应的能量^[30-31]。

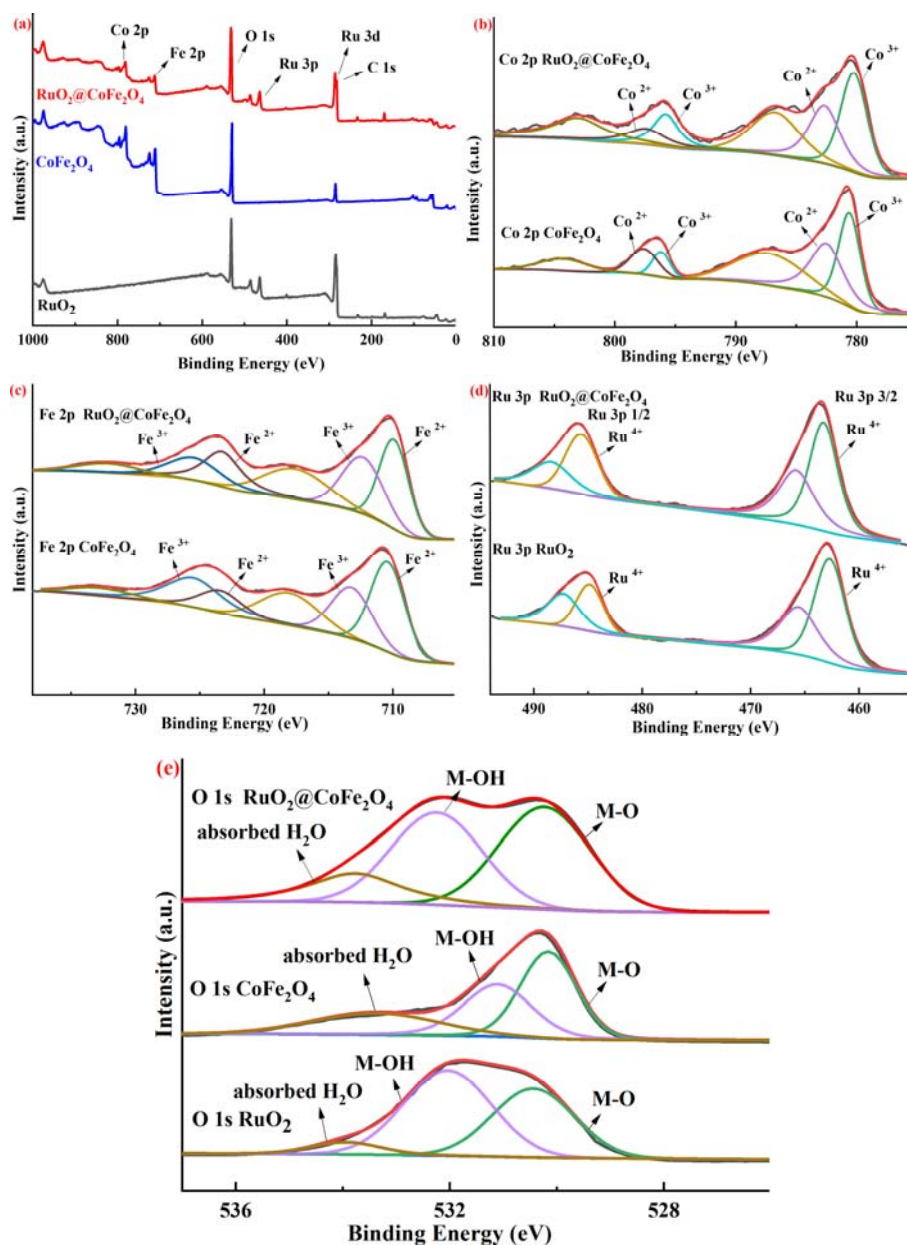


图5 (a) XPS 全谱 (b) Co 2p (c) Fe 2p (d) Ru 3p (e) O 1s

Fig.5 (a)XPS full spectrum; (b) Co 2p (c) Fe 2p (d) Ru 3p and (e) O 1sXPS spectrum

2.2 析氧催化活性

本文通过使用标准三电极在1.0 mol/L KOH溶液中评估所制备的催化剂的电化学析氧活性。图6(a)所示为不同催化剂在10 mV/s的扫描速率下的线性伏安曲线 (LSV)。可以明显看出R-CFO的过电位远低于 RuO_2 、 CoFe_2O_4 和在碱性环境中的过电位,

这验证了R-CFO能有效提高催化剂的OER活性。 R-CFO 需要215 mV的相对较低的过电位达到10 mA/cm^2 的电流密度, 这远低于 CoFe_2O_4 (310 mV) 和 RuO_2 (359 mV)。为了更深入地研究电催化剂的反应动力学, 进一步进行了Tafel斜率分析。Tafel斜率b是描述OER电催化剂动力学的参数, 由Tafel方

程^[32]确定:

$$\eta = a + b \log |j| \quad (2)$$

式中: η 表示过电位; b 表示塔菲尔斜率; j 表示电流密度。 b 值越小, 表示电位增加时 OER 的增加速度越快^[7]。如图 6 (b) 所示, R-CFO 的 Tafel 斜率为 50.93 mV/dec, 远低于其他电催化剂, 从而表现出优异的 OER 动力学^[33]。图 6 (c) 是在 10 和 100 mA/cm² 的电流密度下测得的过电位, R-CFO 需要 215 和 348 mV 的低过电位就可以实现。从图 6 (d) 中可以看出, 电化学阻抗谱 (EIS) 是研究阳极电极动力学的一种

有用技术。显示了 RuO₂、CoFe₂O₄ 和 R-CFO 在为 0.912 V 下电压下的阻抗谱。基于等效电路, 欧姆电阻 (R_s) 发生变化不大, 这表明 SEI 层的稳定性并支持电极的稳定电容行为, 而电荷转移电阻 (R_{ct}) 的明显变化对电压高度敏感^[34-35]。图中半圆的大小可以反映材料在界面的传递效率、电荷传导率, R-CFO 的 R_{ct} 为 10.15 Ω 远低于 RuO₂ 和 CoFe₂O₄ 的 29.01 Ω 和 33.31 Ω , 具有最小的电荷转移阻抗, 说明 R-CFO 具有更快的电荷转移动力学。这些结果与 OER 测试结果一致。

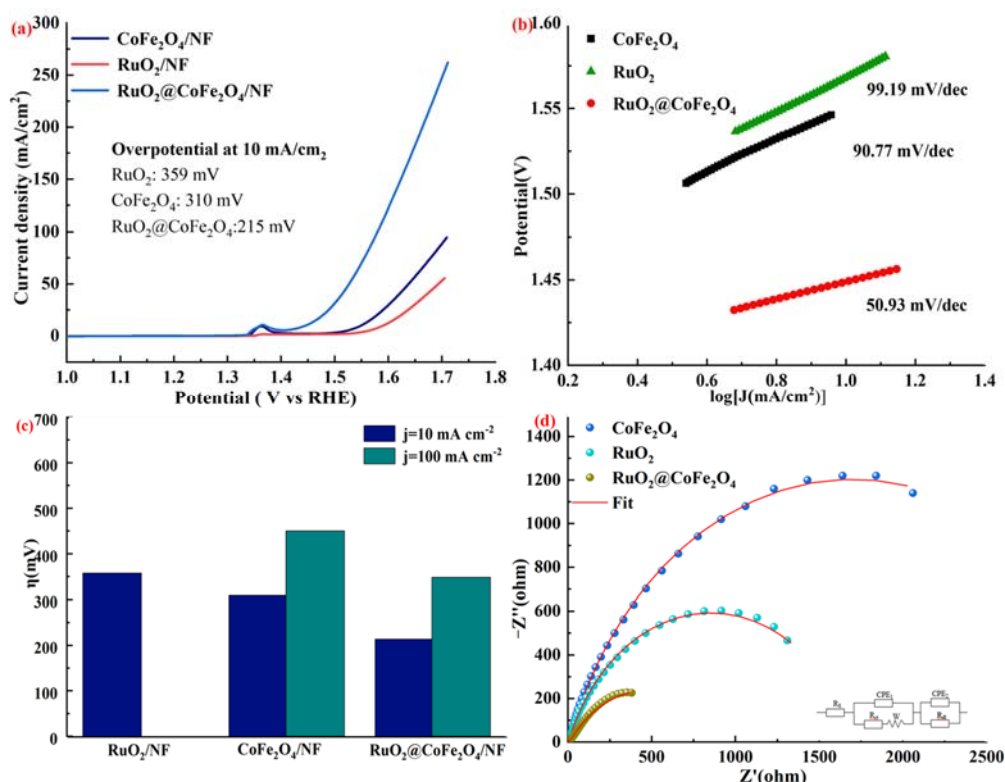


图 6 RuO₂、CoFe₂O₄ 和 R-CFO 在 1.0 mol/L KOH 溶液中的 (a) 线性伏安曲线; (b) Tafel 曲线 (c) 在电流密度为 10 mA/cm² 和 100 mA/cm² 下的过电位; (d) 电化学阻抗图谱

Fig. 6 (a) LSV curve; (b) Tafel curve; (c) Overpotential at current densities of 10 mA/cm² and 100 mA/cm²; (d) Electrochemical impedance spectroscopy of RuO₂, CoFe₂O₄ and R-CFO in 1mol/L KOH

进一步地对催化剂进行 CV 测试, 通过电化学的 CV 曲线得到双层电容 C_{dl} 从而估算了电化学活性表面积。在 1.01~1.11 V (vs. RHE) 的电压范围内不同扫描速率 (10~80 mV/s) 下的 CV 循环测试 (图 7 (a-c))^[36]。通过分析在给定电位 1.06 V (vs. RHE) 下的 Δj 与 CV 扫描速率之间的关系获得 (图 7 (d)), 得到 Tafel 斜率。通过计算电流密度与扫描速率线性关系的斜率, 可知 R-CFO 的 C_{dl} 远高于 RuO₂ 和 CoFe₂O₄ 的 C_{dl} 。进一步进行表面活性面积 (ECSA) 的分析, 催化剂活性面积 ECSA 是催化剂重要性能评

价指标, 根据公式^[37]估算复合电催化 OER 催化剂的活性面积 ECSA:

$$ECSA = ASA \times \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (3)$$

式中 C_s 为一个固定值, ASA 为催化剂电极片的几何面积 1 cm², 由此公式可以看出双层电容 (C_{dl}) 与表面活性面积 (ECSA) 成正比, 其结果进一步说明 R-CFO 具有相对较大的活性表面积, 从而提高其催化活性。

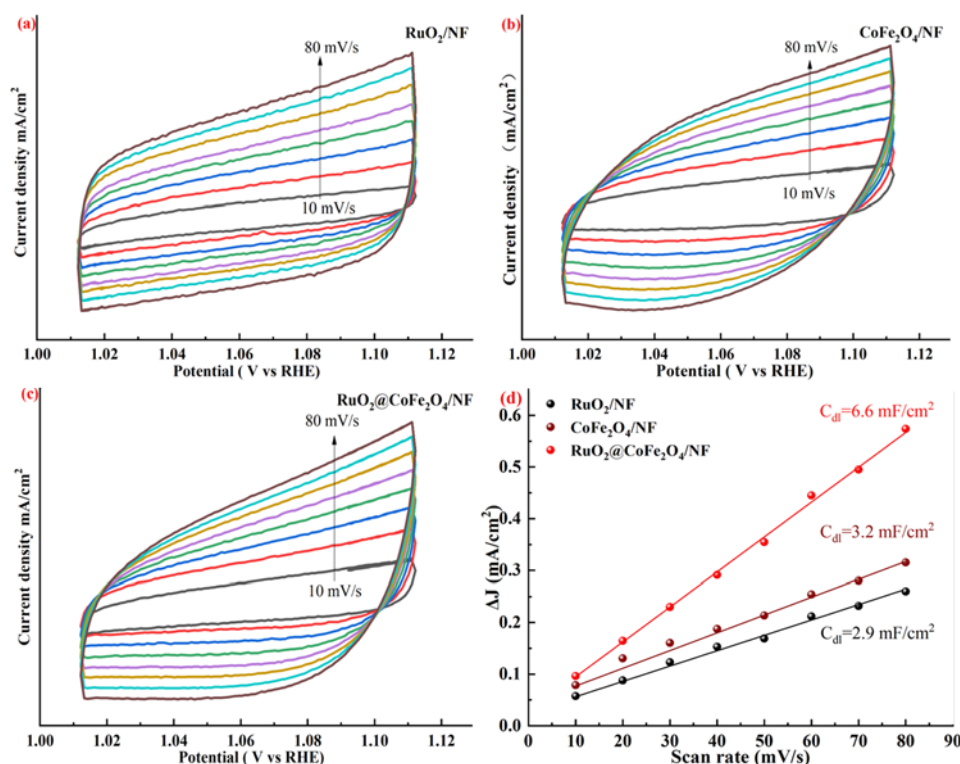


图7 RuO_2 、 CoFe_2O_4 和R-CFO在1mol/L KOH溶液中的(a-c)不同扫描速率的CV曲线和(d)双层电容(C_{dl})

Fig. 7 CV curves with different scanning rates and double-layer capacitors of RuO_2 , CoFe_2O_4 and R-CFO in 1mol/L KOH

图8为三种不同材料持续反应12 h的电流—时间(i.t.)变化曲线的析氧稳定性测试结果。从图中可以看出, R-CFO复合材料的析氧电流密度变化小基本没有发生明显的波动变化, RuO_2 和 CoFe_2O_4 均发生较为明显的下降。证明材料保持了十分稳定的催化活性^[38], 以上均说明R-CFO的高电催化性能。

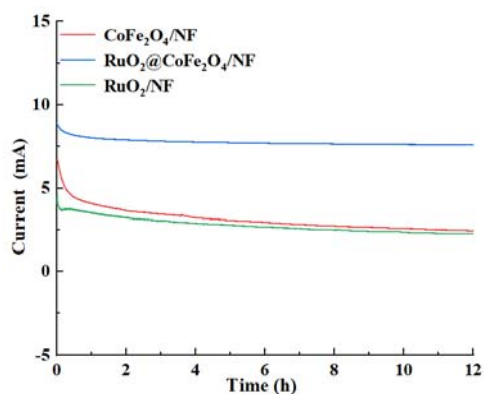


图8 RuO_2 、 CoFe_2O_4 和R-CFO的稳定催化电流测试曲线

Fig. 8 Stable catalytic current test curve of RuO_2 , CoFe_2O_4 and R-CFO

2.3 量子化学分析

为了进一步深入了解R-CFO的高活性的性质, 进行了密度泛函理论(DFT)计算。根据先前的研

究, RuO_2 (110)和 CoFe_2O_4 (311)分别是 RuO_2 和 CoFe_2O_4 稳定的表面^[39-40]并且基于HRTEM得到的晶面间距使 CoFe_2O_4 (331)– RuO_2 (100)模型来进行DFT计算。如图5所示为其态密度曲线(DOS), CoFe_2O_4 虽为半导体材料, 但其态密度曲线穿过了费米能级, 说明R-CFO比一般半导体材料导电性能强, 呈现很强的金属性^[41]。提高电子转移的速率, 产生更多的反应活性位点, 从而提高活性。

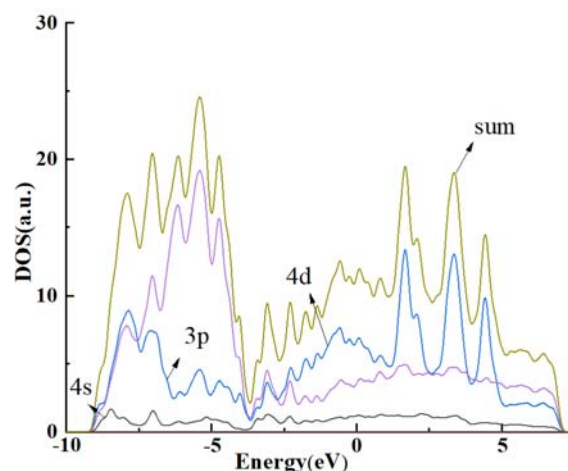


图9 R-CFO的态密度分布

Fig. 9 The distribution of statedensity of R-CFO

3 结论

本文使用较为简单的合成方法—溶胶凝胶室温还原法合成R-CFO新型催化剂,通过改变异质结构使过渡金属材料的晶体结构发生改变,从以下几点可以得出其电化学性能和电催化活性均有所提高:

(1) 通过SEM和XRD验证了R-CFO结构的合理性,使其具有较高的比表面积,XPS中的峰位置发生了一定的负向偏移,这些结构的变化能够使催化性能得到提高。

(2) R-CFO在OER的电化学实验中,在碱性环境下实现较低的低过电位(259 mV)以及Tafel斜率($50.93 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$),相比 RuO_2 (310 mV、 $90.77 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)和 CoFe_2O_4 (359 mV、 $99.17 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)具有优异的催化性能。通过i.t. 测试发现能够在12 h内发挥出优异的电化学稳定性,CV实验测得的双层电容和表面活性面积让R-CFO的强催化性能得到验证。

(3) 通过DFT可以看出R-CFO产生更多的反应活性位点,从而提高析氧反应的电催化活性。

参考文献:

- [1] Gao D, Zhang J, Wang T, et al. Metallic Ni_3N nanosheets with exposed active surface sites for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(44): 17363.
- [2] Hu Q, Li G, Li G, et al. Trifunctional electrocatalysis on dual-doped graphene nanorings-integrated boxes for efficient water splitting and Zn-air batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(14): 1803867.
- [3] Zhu S, Lei J, Qin Y, et al. Spinel oxide CoFe_2O_4 grown on Ni foam as an efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(23): 13269.
- [4] Nian-Tzu Suen, Sung-Fu Hung, Quan Quan, et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives[J]. *Chemistry Society Reviews*, 2017, 46(2):337.
- [5] Bai J, Cheng L, Liu S, et al. Unravel the mechanism of d-orbital modulation and oxygen vacancy in cerium-doped RuO_2 catalysts for acidic oxygen evolution reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 642:158613.
- [6] 江永. 用于宽 pH 电解水的高效、稳定 Ru 基催化剂:制备和性能研究[D]. 西南大学, 2022.
- [7] 李创, 王宇, 张亚男, 等. 氮掺杂碳负载表面部分暴露的 CoFe_2O_4 用于高性能催化析氧反应[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(3): 1552.
- [8] Gao R, Deng M, Yan Q, et al. Structural variations of metal oxide-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Small Methods*, 2021, 5(12): e2100834.
- [9] Yang Y, Luo M, Zhang W, et al. Metal surface and interface energy electrocatalysis: fundamentals, Performance Engineering, and Opportunities(Review)[J]. *Chem*, 2018, 4(9):2054.
- [10] Tang R, Ying M, Zhang X, et al. Interfacial heterojunction-engineered $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoFe}$ -layered double hydroxide catalyst for the electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(19): 11584.
- [11] 何菲, 闫共芹. 尖晶石型铁氧体空心纳微球的水热法制备及其性能研究进展[J]. *合成化学*, 2015, 12: 1178.
- [12] Xie X, Wang B, Wang Y, et al. Spinel structured MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}$) and their composites for microwave absorption: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428(15 January): 131160.
- [13] Wang Y, Liu Q, Hu T, et al. Carbon supported $\text{MnO}_2\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction and oxygen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 403(1): 51.
- [14] Zhang C, Yu S. Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects[J]. *Chemical Society reviews*, 2014, 43(13): 4423.
- [15] 张晶, 苏玉长, 谭江等. 共沉淀制备 CoFe_2O_4 纳米晶及其表征[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(8): 1900.
- [16] Kim K H, Choi Y H. Highly efficient CoFe_2O_4 electrocatalysts prepared facilely by metal-organic decomposition process for the oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 395: 139195.
- [17] Nozari-Asbemarz M, Amiri M, Khodayari A, et al. In situ synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ derived from a metal-organic framework on nickel foam: high-performance electrocatalyst for water oxidation[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(3): 2951.
- [18] Jiang Y, Liu H, Jiang Y, et al. Adjustable heterointerface-vacancy enhancement effect in $\text{RuO}_2@\text{Co}_3\text{O}_4$ electrocatalysts for efficient overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122294.
- [19] Perivoliotis D K, Ekspong J, Zhao X, et al. Recent progress

- on defect-rich electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Nano Today*, 2023, 50: 101883.
- [20] Galani S M, Mondal A, Srivastava D N, et al. Development of RuO₂/CeO₂ heterostructure as an efficient OER electrocatalyst for alkaline water splitting[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(37): 18635.
- [21] Clark S J, Segall M D, Pickard C J. First principles methods using CASTEP [J]. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 2006, 220(5-6): 567.
- [22] Gong D, Zhu J, Lu B. RuO₂@Co₃O₄ heterogeneous nanofibers: a high-performance electrode material for supercapacitors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(54):49173.
- [23] 刘越仁, 辛永磊, 许立坤等. Ti/Co₃O₄/RuO₂-IrO₂ 纳米结构阳极电催化析氧研究[J]. *表面技术*, 2022, 51(11): 436.
- [24] Zhang N, Ruan S, Qu F, et al. Metal-organic framework-derived Co₃O₄/CoFe₂O₄ double-shelled nanocubes for selective detection of sub-ppm-level formaldehyde[J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2019, 298:126887.
- [25] Li S, Yang X, Yang S, et al. An amorphous trimetallic (Ni-Co-Fe) hydroxide-sheathed 3D bifunctional electrode for superior oxygen evolution and high-performance cable-type flexible zinc-air batteries(Article)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(11): 5601.
- [26] Sun Y, Li Y, You S, et al. Fe₃C/CoFe₂O₄ nanoparticles wrapped in one-dimensional MIL-53(Fe)-derived carbon nanofibers as efficient dual-function oxygen catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130460.
- [27] Zhang J, Qian J, Ran J, et al. Engineering lower coordination atoms onto NiO/Co₃O₄ heterointerfaces for boosting oxygen evolution reactions[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10 (21):12376.
- [28] Wu Z, Zhao Y, Wu H, et al. Corrosion engineering on iron foam toward efficiently electrocatalytic overall water splitting powered by sustainable energy[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31 (17): 1.
- [29] Su Q H, Rui S, Liu Q C, et al. Surface reconstruction of RuO₂/Co₃O₄ amorphous-crystalline heterointerface for efficient overall water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 658: 43.
- [30] Wu Y, Yao R, Zhang K, et al. RuO₂/CeO₂ heterostructure anchored on carbon spheres as a bifunctional electrocatalyst for efficient water splitting in acidic media[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147939.
- [31] Wang B, Ye Y, Xu L, et al. Space-confined yolk-shell construction of Fe₃O₄ nanoparticles inside N-doped hollow mesoporous carbon spheres as bifunctional electrocatalysts for long-term rechargeable zinc-air batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(51): 1.
- [32] An L, Wei C, Lu M, et al. Recent development of oxygen evolution electrocatalysts in acidic environment[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(20): 2006328.
- [33] Xu X, Liu M, Nie Y, et al. Modulating electronic structure of interfacial Fe sites in Fe₂N/CoFe₂O₄ nano-heterostructure for enhancing corrosion-resistance and oxygen electrocatalysis in zinc-air battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144639.
- [34] Zhang L, Wei T, Jiang Z, et al. Electrostatic interaction in electrospun nanofibers: double-layer carbon protection of CoFe₂O₄ nanosheets enabling ultralong-life and ultrahigh-rate lithium ion storage [J]. *Nano Energy*, 2018, 48: 238.
- [35] Huang Y, Yang W, Yu Y, et al. Ordered mesoporous spinel CoFe₂O₄ as efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 840(1): 409.
- [36] Li J, Dong H, Baker D R, et al. Boosted oxygen evolution reactivity by igniting double exchange interaction in spinel oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 50.
- [37] Liu Y, Liang X, Gu L, et al. Corrosion engineering towards efficient oxygen evolution electrodes with stable catalytic activity for over 6000 hours[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1.
- [38] 王宏智, 高琪, 苏展等. 泡沫镍基三维空心球 CoFe₂O₄@NF 复合材料的制备与析氧性能研究[J]. *化学工业与工程*, 2021, 38(2): 61.
- [39] Zhao Y, Xi M, Qi Y, et al. Redirecting dynamic structural evolution of nickel-contained RuO₂ catalyst during electrochemical oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 330.
- [40] Jiang S J, Su G H, Wu J B, et al. Co₃O₄/CoFe₂O₄ hollow nanocube multifunctional nanozyme with oxygen vacancies for deep-learning-assisted smartphone biosensing and organic pollutant degradation[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2023, 15(9): 11787.
- [41] 张玉新, 李勇, 尹鹏程等. Ni/Co₃O₄ 花状电极材料的合成及其电化学性能与第一性原理研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(12): 183.