

分类号：
学号：20222007019

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



镍/钴基催化剂界面调控及其碱性析氧反应性能研究

学位申请人	赵姿淇
指导教师	包福喜 副教授 郭文 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研究方向	物理化学
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子

2025年6月

分类号：
学号：20222007019

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



镍/钴基催化剂界面调控及其碱性析氧反应性能研究

学位申请人	赵姿淇
指导教师	包福喜 副教授 郭文 副教授
申请学位门类级别	理学硕士
学科、专业名称	化学
研究方向	物理化学
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2025年6月

**Interfacial Modulation of Ni/Co-Based Catalysts and Their Alkaline
Oxygen Evolution Reaction Performance**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Natural Science

By

Zhao Zi-Qi

(Physical Chemistry)

Dissertation Supervisor: A. P. Bao Fu-xi, A, P. Guo Wen

June, 2025

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：  时间：2025年5月29日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：  时间：2025年5月29日

导师签名：  时间：2025年5月29日

摘要

传统化石能源无法满足日益增长的消费需求以及应对气候变化的挑战，寻找清洁可再生的替代能源是实现可持续发展的重要途径。可再生能源可以有效缓解碳排放，但是这类清洁、可持续的能源往往会受到时间间歇性或地域分布的限制，开发后不能满足实际应用的需求。为了克服这些局限性，研究人员提出可以将可再生能源向化学燃料转化。例如，将太阳能或风能通过电解水的方式将可再生能源转化成氢气，将能量储存在能量密度高的氢气中。然而，电解水制氢过程的阳极析氧反应（OER）动力学缓慢，制约了电解水制氢的效率。因此，设计开发低成本、高活性且耐久的电催化剂来促进 OER 动力学势在必行。镍/钴基材料具有成本低、结构可调性强和协同效应显著的优点，是构筑 OER 电催化剂的良好材料；但其催化活性和稳定性仍有待进一步提高。本研究聚焦于镍/钴基电催化剂，通过界面工程策略对其结构与性能进行优化，开发了高性能的碱性 OER 电催化剂，为可再生能源的高效转化与存储提供理论依据和技术支持。主要研究内容如下：

(1) 为了解决磷化钴钒 (CoVP) 催化活性较低的问题，通过 KBH_4 刻蚀和 SILAR 法将 $\delta\text{-FeOOH}$ 包覆在 CoVP-B 表面，从而获得 $\delta\text{-FeOOH/CoVP-B}$ 催化剂。 $\delta\text{-FeOOH/CoVP-B}$ 仅需 242 mV 的过电位就能达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度，Tafel 斜率为 34.3 mV dec^{-1} 。在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下运行 72 小时后保持 95.8% 的稳定性。另外，发现通过在 CoVP 表面进行 KBH_4 刻蚀以及 $\delta\text{-FeOOH}$ 包覆，催化剂的本征活性得以提高，从而促进 OER 过程。此外，通过原位拉曼测试表明其在 OER 过程中相变为金属羟基氧化物。

(2) 镍基硫化物在 OER 过程中表现出较差的稳定性，为了提高其稳定性，通过水热法对 NiMn_2O_4 进行硫化获得 NiMn_2S_4 。然后以简单的 SILAR 方法将 $\delta\text{-FeOOH}$ 负载到 NiMn_2S_4 表面，构建了具有异质结构的 $\delta\text{-FeOOH/NiMn}_2\text{S}_4$ 。 $\delta\text{-FeOOH/NiMn}_2\text{S}_4$ 在 1 M KOH 中达到 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 仅需 210 mV 的过电位。此外，经过 72 小时稳定性测试后性能仅出现轻微的衰减，表明其具有良好的稳定性。电化学测试、原位电化学拉曼测试表明，引入 $\delta\text{-FeOOH}$ 可以减缓高价镍过度积累引起的失活，并能稳定 Ni-S 键，防止其自氧化，同时促进活性相的形成。

(3) 为了提高过渡金属硒化物 (Ni, CoSeO_x) 的催化活性，通过配位驱动自组装将植酸铁 (Fe-PA) 配合物包覆在 (Ni, CoSeO_x) 纳米片表面构建了 $\text{Fe-PA/}(\text{Ni, CoSeO}_x)$ 。 $\text{Fe-PA/}(\text{Ni, CoSeO}_x)$ 达到 10 mA cm^{-2} 时，过电位仅为 230 mV，Tafel 斜率仅为 27.1 mV dec^{-1} ；在 100 mA cm^{-2} 的电流密度下测试 96 小时后仍保持 94.5% 的稳定性。实验表明，NiCo 前驱体表面进行部分 Se 化以及 Fe-PA 配合物包覆能够提高催化剂的内在活性以及活性面积，并确保在 OER 过程中的结构稳定性。此外，通过原位拉曼和原位红外测试揭示了 $\text{Fe-PA/}(\text{Ni, CoSeO}_x)$ 在 OER 过程中相变为羟基氧化物。

关键词：电催化；析氧反应；界面调控；Ni/Co 基催化剂；表面重构

Abstract

As traditional fossil energy sources are unable to meet the growing demand for consumption and the challenge of addressing climate change, the search for clean and renewable alternative energy sources is an important way to achieve sustainable development. Renewable energy can effectively mitigate carbon emissions, but this type of clean, sustainable energy is often limited by intermittent time or geographical distribution, and cannot be developed to meet the needs of practical applications. To overcome these limitations, researchers have proposed that renewable energy can be converted to chemical fuels. For example, solar or wind energy can be converted from renewable energy to hydrogen by electrolyzing water, storing the energy in energy-dense hydrogen. However, the slow kinetics of the anodic oxygen evolution reaction (OER) of the hydrogen production process from electrolyzed water constrains the efficiency of hydrogen production from electrolyzed water. Therefore, it is imperative to design and develop low-cost, highly active and durable electrocatalysts to promote OER kinetics. Nickel/cobalt-based materials are good materials for constructing OER electrocatalysts because of their low cost, structural tunability and significant synergistic effect; however, their catalytic activity and stability still need to be further improved. This research focuses on nickel/cobalt-based electrocatalysts and optimizes their structure and performance through interface engineering strategies to develop high-performance alkaline OER electrocatalysts, which provide theoretical basis and technical support for the efficient conversion and storage of renewable energy. The main research contents are as follows:

(1) In order to solve the problem of low catalytic activity of cobalt vanadium phosphide (CoVP), δ -FeOOH was encapsulated on the surface of CoVP-B by KBH_4 etching and SILAR method to obtain δ -FeOOH/CoVP-B catalysts. The δ -FeOOH/CoVP-B required only an overpotential of 242 mV to reach the current density of 10 mA cm^{-2} with a Tafel slope of 34.3 mV dec^{-1} . 95.8% stability was maintained after 72 h of operation at a current density of 100 mA cm^{-2} . In addition, it was found that the intrinsic activity of the catalyst was enhanced by KBH_4 etching on the CoVP surface as well as δ -FeOOH capping, which facilitated the OER process. In addition, its phase change to metal hydroxyl oxides during the OER process was demonstrated by in situ Raman tests.

(2) Nickel-based sulfides exhibit poor stability during the OER process, and in order to improve their stability, NiMn_2S_4 was obtained by sulfurizing NiMn_2O_4 by hydrothermal method. Then δ -FeOOH was loaded onto the surface of NiMn_2S_4 by a simple SILAR method, and δ -FeOOH/ NiMn_2S_4 with heterostructures was constructed. δ -FeOOH/ NiMn_2S_4 required only 210 mV overpotential to reach 10 mA cm^{-2} in 1 M KOH. In addition, the performance showed only a slight decay after 72 h stability test, indicating good stability. Electrochemical tests and in situ electrochemical Raman tests showed that the introduction of δ -FeOOH can slow down the deactivation caused by the excessive accumulation of high-

valent nickel and stabilize the Ni-S bond to prevent its auto-oxidation, as well as promote the formation of the active phase.

(3) In order to improve the catalytic activity of transition metal selenides (Ni, Co)SeO_x, Fe-PA/(Ni, Co)SeO_x was constructed by ligand-driven self-assembly of ferric phytate (Fe-PA) complexes encapsulated on the surface of (Ni, Co)SeO_x nanosheets. Fe-PA/(Ni, Co)SeO_x reaches an overpotential of only 230 mV at 10 mA cm⁻² and a Tafel slope of only 27.1 mV dec⁻¹; it remains 94.5% stable after 96 h of testing at 100 mA cm⁻² current density. It was shown that partial Se-ization of the NiCo precursor surface as well as Fe-PA complex coating could enhance the intrinsic activity as well as the active area of the catalysts and ensure the structural stability during the OER process. In addition, the phase change of Fe-PA/(Ni, Co)SeO_x into hydroxyl oxides during the OER process was revealed by in situ Raman and in situ infrared tests.

Key words: Electrocatalysis; Oxygen evolution reaction; Interface control; Ni/Co based catalyst; Surface reconstruction

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 析氧反应 (OER) 机理.....	1
1.3 碱性条件下过渡金属基 OER 催化剂的研究现状.....	3
1.3.1 过渡金属氧化物.....	4
1.3.2 过渡金属 LDHs.....	7
1.3.3 过渡金属硫化物.....	9
1.3.4 过渡金属硒化物.....	12
1.3.5 过渡金属磷化物.....	13
1.4 过渡金属基电催化剂的改性策略.....	15
1.5 本文的选题意义及研究内容.....	16
第 2 章 实验部分.....	18
2.1 实验药品及仪器.....	18
2.1.1 实验药品.....	18
2.1.2 实验仪器.....	19
2.2 材料结构表征.....	19
2.2.1 X-射线衍射光谱 (XRD).....	19
2.2.2 扫描电子显微镜 (SEM).....	20
2.2.3 X-射线光电子能谱 (XPS).....	20
2.2.4 拉曼光谱 (Raman).....	20
2.2.5 透射电子显微镜 (TEM).....	20
2.2.6 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS).....	20
2.2.7 原位电化学拉曼光谱 (In situ Raman).....	20
2.2.8 原位衰减全反射傅里叶变换红外光谱 (ATR-FTIR).....	21
2.3 电化学表征.....	21
2.3.1 线性扫描伏安曲线 (LSV).....	21
2.3.2 电化学阻抗谱 (EIS).....	22
2.3.3 双电层电容 (C_{dl}).....	22
2.3.4 电化学活性表面积 (ECSA).....	22

2.3.5 周转频率 (TOF)	22
2.3.6 稳定性测试	23
第 3 章 δ -FeOOH 修饰的磷化钴钒用于碱性析氧反应性能研究	24
3.1 引言	24
3.2 实验部分	25
3.2.1 CoVP 的合成方法	25
3.2.2 CoVP-B 的合成方法	25
3.2.3 δ -FeOOH/CoVP-B 的合成方法	25
3.3 结果与讨论	26
3.3.1 δ -FeOOH/CoVP-B 的形貌及物相分析	26
3.3.2 δ -FeOOH/CoVP-B 的析氧性能评估	29
3.3.3 δ -FeOOH/CoVP-B-活性构效关系揭示	33
3.4 本章小结	35
第 4 章 δ -FeOOH/NiMn ₂ S ₄ 异质界面的构筑及其析氧反应性能的研究	36
4.1 引言	36
4.2 实验部分	37
4.2.1 NiMn ₂ O ₄ /NF 和 NiMn ₂ S ₄ /NF 的合成	37
4.2.2 δ -FeOOH/NiMn ₂ S ₄ /NF 的合成	37
4.2.3 RuO ₂ 的制备	37
4.3 结果与讨论	38
4.3.1 δ -FeOOH/NiMn ₂ S ₄ /NF 的形貌及物相分析	38
4.3.2 δ -FeOOH/NiMn ₂ S ₄ /NF 的析氧性能评估	42
4.3.3 δ -FeOOH/NiMn ₂ S ₄ /NF-析氧活性构效关系揭示	47
4.4 本章小结	49
第 5 章 植酸铁修饰的(Ni, Co)SeO _x 用于碱性析氧反应性能研究	51
5.1 引言	51
5.2 实验部分	52
5.2.1 NiCo-pre 的合成方法	52
5.2.2 (Ni, Co)SeO _x 的合成方法	52
5.2.3 Fe-PA/(Ni, Co)SeO _x 的合成方法	52
5.2.4 其他对比样品的合成方法	52
5.3 结果与讨论	53
5.3.1 Fe-PA/(Ni, Co)SeO _x 的形貌及物相分析	53
5.3.2 Fe-PA/(Ni, Co)SeO _x 的析氧性能评估	57

5.3.3 Fe-PA/(Ni, Co)SeO _x -析氧活性构效关系揭示.....	61
5.4 本章小结.....	63
第 6 章 结论与展望.....	65
6.1 结论.....	65
6.2 展望.....	66
参考文献.....	67
致谢.....	77
作者简介.....	78

第 1 章 绪论

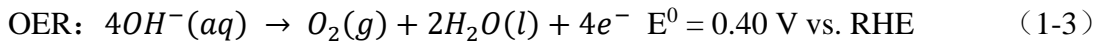
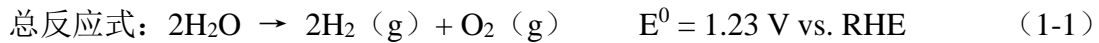
1.1 引言

在目前全球能源消耗结构中，石油、煤炭和天然气等传统能源的占比较高，能源短缺和环境问题亟待解决。所以，开发清洁可再生能源是促进人与地球和谐共生的重要途径，也是许多科学家研究的重点课题^[1]。可再生能源包括潮汐能、风能、地热能和太阳能等，这些能源的高效利用可以有效缓解碳排放^[2]。但是这些可再生能源往往会受到时间间歇性或地域分布的限制，难以满足实际应用的需求。将可再生能源转化为化学能源进行存储可以有效的克服上述局限性。例如，利用太阳能或风能驱动电解水制氢，将能量以高能量密度的氢键形式存储^[3]，是一种非常有效的策略。产生的氢气燃烧热值高达 142 MJ/Kg，燃烧产物只有水，能实现零碳排放，是一种极具发展潜力的可持续能源载体^[4]。

电解水制氢技术主要包括质子交换膜电解水(PEM)、阴离子交换膜电解水(AEM)、固体氧化物电解水(SOEC)和碱性电解水(ALK)四种技术路线。其中，PEM 技术依赖贵金属催化剂，成本高且电解槽寿命较短^[5]；AEM 技术虽成本较低，但存在离子电导率低和高温稳定性差的问题^[6]；SOEC 技术制氢效率高，但面临材料退化快和启动速度慢的挑战^[7]。相比之下，碱性电解水技术工艺成熟且具有显著的成本效益优势，但仍需进一步提升催化剂的活性和稳定性^[8]。电解水反应由阴极的析氢反应(HER)和阳极的析氧反应(OER)两个半反应组成，其中，涉及四电子转移过程的 OER 缓慢反应动力学是制约电解水效率的关键因素之一^[9]。贵金属基电催化剂(如 RuO₂ 和 IrO₂)因储量稀缺、成本高昂及耐久性不足等缺陷，严重制约了其大规模应用。所以，开发兼具高催化活性和耐久性的非贵金属基析氧电催化剂来提高电解水制氢效率对推动清洁能源技术的发展具有重要的理论价值和实践意义^[10]。

1.2 析氧反应(OER)机理

电解水一般在电解槽中完成，电解槽包括电解质、离子交换膜、阴极和阳极四个部分。在外加电压作用下，阴极发生 HER 反应生成氢气(H₂)，阳极发生 OER 反应生成氧气(O₂)，这一反应过程可以通过如下反应式表示：



标准状态下(25°C, 101.325 KPa)驱动电化学水分解的热力学电压为 1.23 V vs. RHE。然而, 实际水分解电压因溶液电阻、接触电阻和电极过电位等因素而高于理论值, 其中实际电压超过理论电压的部分称作过电位 (η)。通过设计开发高效稳定的电催化剂来降低过电位, 提高能量转换效率, 是实现高效制氢的关键。

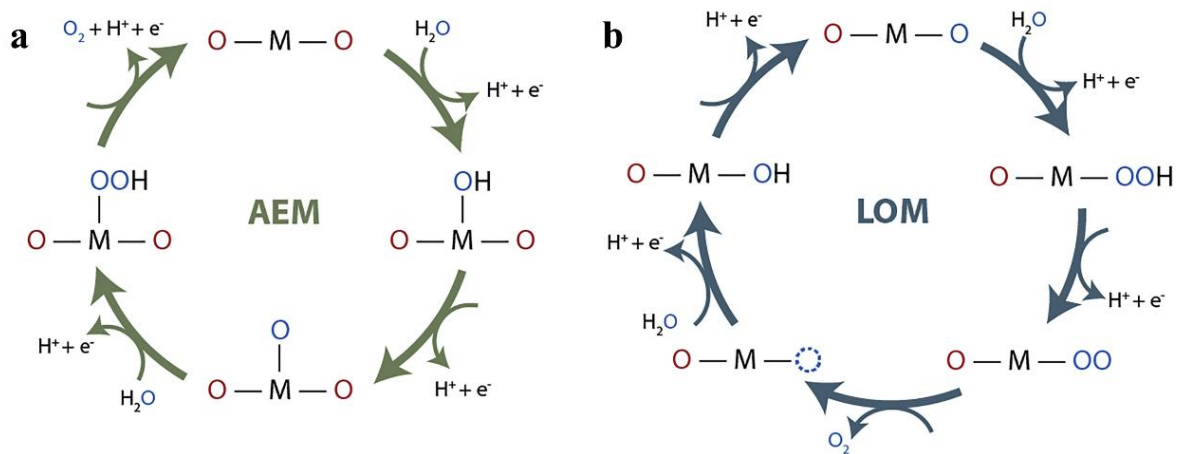
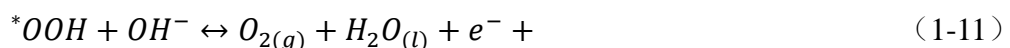
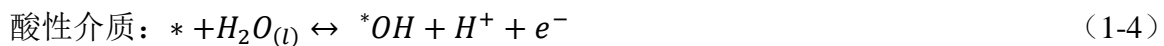


图 1-1 (a) AEM 机理示意图, (b) LOM 机理示意图^[11]

Figure 1-1. (a) Schematic of the AEM mechanism, (b) Schematic of the LOM mechanism^[11]

与涉及两电子转移过程的 HER 不同, OER 过程涉及四个质子/电子耦合, 含氧中间体在催化剂表面形成的缓慢动力学, 是限制电解水整体效率的主要因素^[12,13]。目前, OER 机理主要有常规吸附演变机理 (adsorbate evolution mechanism, AEM) 和晶格氧氧化机理 (lattice oxygen mechanism, LOM)。如图 1-1a 所示, AEM 机理是以金属作为氧化还原中心, 生成的 O₂ 分子来源于催化剂吸附的 H₂O, 反应过程中每一步均向溶液释放一个质子。AEM 机理的反应速率由反应中间体的吸附强度直接决定, 其具体的反应步骤如下:



可以发现, AEM 机理的第一步是 OH^- 在电极表面吸附*形成 $*OH$ (酸性介质中是通过 H_2O 的解离生成 OH^-), 第二步是 $*OH$ 脱质子形成 $*O$, 第三步是 $*O$ 与电解液中的 OH^- 反应生成 $*OOH$, 最后一步则是 $*OOH$ 脱质子生成 O_2 。已经有很多实验表明在酸性和中性环境中, 电催化剂的活性和活化的羟基有关; 而在碱性环境中, 溶液中的氢氧根离子浓度远大于氢离子浓度, 所以催化剂本身活性位点的本征吸附/解析能力是 OER 活性的主要影响因素。

LOM 机理主要是利用电催化剂中的晶格氧直接通过 O-O 偶联的形式产生氧气, 有效的避免了 AEM 中高能垒 $*OOH$ 的形成, 不受 AEM 途径中吸附能标度关系的限制。因此, 遵循 LOM 机理的电催化剂比 AEM 更具有 OER 动力学优势。尽管 LOM 有提高 OER 活性的潜力, 但是晶格氧的参与会导致催化剂热力学稳定性下降^[14]。在碱性电解液中, LOM 机理不需要水分子解离生成 OH^- , 所以要比在酸性电解液中更容易发生反应。以酸性体系为例, LOM 机理具体的反应步骤如下(O_V 和 O_L 分别代表氧空位和晶格氧):



AEM 和 LOM 机理的主要区别是 O-O 键合的构型不同, AEM 形成的是 O-O-H 而 LOM 形成 O-O^[15]。此外, AEM 机理是以金属为氧化还原中心涉及, 金属位点的氧化, 而 LOM 机理是以晶格氧作为氧化还原中心, 晶格氧被电化学激活作为释放氧气的中间体。传统 AEM 基电催化剂的析氧过程通常是一系列协同的质子-耦合电子转移反应, 不受 pH 影响; 而 LOM 基电催化剂的活性通常表现出显著的 pH 依赖性^[16]。

1.3 碱性条件下过渡金属基 OER 催化剂的研究现状

设计开发高活性, 耐久性和低成本的 OER 电催化剂是电解水制氢中应用的关键。目前, Ir/RuO₂ 仍被视为酸性 OER 的基准电催化剂, 但其高昂的成本和较差的稳定性限制了其广泛应用的可能。相比之下, 碱性条件下的电解水催化剂在成本效益和耐久性方面具有较大优势。因此, 开发碱性条件下具有高催化剂活性和长期耐久性的非贵金属 OER 催化剂以替代贵金属基催化剂, 对推动电解水制氢发展有重要意义^[17]。

近年来, 非贵金属基电催化剂因其良好的 OER 催化性能受到广泛关注。这类催化剂具有成本低、催化活性较好、电子结构可调、环境友好等优点^[18]。目前, 非贵金属基 OER 催化剂主要包括: 过渡金属氧化物、层状双氢氧化物、硫化物、硒化物、磷化物、

合金等，都在碱性电解水领域得到了深入的研究与应用。

1.3.1 过渡金属氧化物

过渡金属氧化物因其多样的晶体结构和简便的合成方法，成为早期研究的 OER 催化剂之一，并具备大规模生产的潜力。该类催化剂主要分为两类，第一类为单一过渡金属氧化物，其成本低、稳定性好，但催化活性仍需进一步提升。例如 Qiao 团队通过在铜箔上生长金属-有机框架并结合碳化过程，成功制备了 Co_3O_4 纳米线^[19]。在 0.1 M KOH 溶液中， Co_3O_4 -NA 在 1.52 V vs. RHE 即可实现 10 mA cm^{-2} 的电流密度，活性可保持 30 小时以上。与贵金属基催化剂相比， Co_3O_4 -NA 表现出更优的 OER 性能，这得益于其独特的纳米线阵列结构和原位碳掺杂，显著提升了活性表面积、质量/电荷传输效率、氧气释放能力及结构稳定性。最近 Saddeler 等人通过煅烧岩盐结构的 CoO 制备出了富含缺陷的核壳结构 Co_3O_4 @CoO 纳米粒子^[20]。XPS 光谱分析表明，其 OER 活性随催化惰性 Co^{3+} 浓度的增加而降低。此外，NiO 因其广泛的元素分布、优异的本征活性和稳定性成为最具潜力的过渡金属基 OER 催化剂之一。例如 Jin Hyeok Kim 团队通过热氧化法直接在泡沫镍基底上制备具有多孔纳米壁的 NiO 表现出优异的催化活性，仅需 310 mV 过电位即可达到 10 mA cm^{-2} 的电流密度，塔菲尔斜率低至 54 mV dec^{-1} ^[21]。

第二类是混合过渡金属氧化物，主要包括尖晶石和钙钛矿类化合物。与单一过渡金属氧化物相比，混合过渡金属氧化物通常表现出更优异的 OER 性能。这是因为不同价态金属离子间的协同效应，能够有效调节 OER 反应能垒^[22]。尖晶石基 OER 电催化剂的通式为 AB_2O_4 (A=Ni、Mn、Cu、Co 等；B=Mn, Co, Ni, Fe, Mo 等)，其多金属组分特性为催化性能优化提供了更多可能性^[23]。尖晶石氧化物的成分结构可调，形貌可控以及在碱性溶液中可以稳定存在的优点使其具有优异的 OER 催化活性。目前，尖晶石 OER 催化剂主要以 Ni、Co 和 Fe 基化合物为主，并通过掺杂其他过渡金属进一步优化性能。例如 Wang 等人通过淬火诱导表面工程同时实现了表面金属掺杂和空位生成，达到了重新配置 NiCo_2O_4 催化剂表面的目的^[24]。 $0.5\text{Fe-NiCo}_2\text{O}_4$ 在碱性淡水和海水介质中都表现出优异的 OER 活性，只需要 258 mV 过电位即可驱动 10 mA cm^{-2} 的电流密度。实验结果和 DFT 计算表明，淬火过程中 Fe 掺杂调控的电子耦合相互作用优化了 OER 中间体的吸附能，从而显著提升了催化活性(图 1-2)。最近，Li 等人 NiCo_2O_4 为模型，通过在八面体位点引入稀土元素铈 (Ce)，实现了晶格氧还原行为的调控^[25]。制备的 Ce- NiCo_2O_4 在 10 mA cm^{-2} 电流密度下展现出 270 mV 的低过电位，并表现出优异的稳定性。理论计算和实验进一步证实了与纯 NiCo_2O_4 相比，Ce- NiCo_2O_4 表面的 OER 遵循更有利的 LOM 途径和非协同质子电子转移。通过改变过渡金属的原子种类及配比调控材料的电子结构，有助于调控界面反应过程，有效改

善催化剂性能（图 1-3）。Ma 等人通过一步水热法合成了一系列具有高比表面积和高活性的 Ni 掺杂尖晶石 LiMn_2O_4 纳米材料，其中 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表现出最高的 OER 活性，甚至优于商业 RuO_2 催化剂^[26]。通过实验和理论计算证明了 Ni 的引入使 Mn 的价态在 $\text{Mn}^{3.5+}$ 至 Mn^{4+} 之间可调并且具有较高的稳定性，而且 Ni-O-Mn 电子网络结构的形成提高了材料的 OER 活性，利用尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中 d 区元素间的协同效应有效优化 Mn 基尖晶石氧化物的 OER 活性和稳定性。

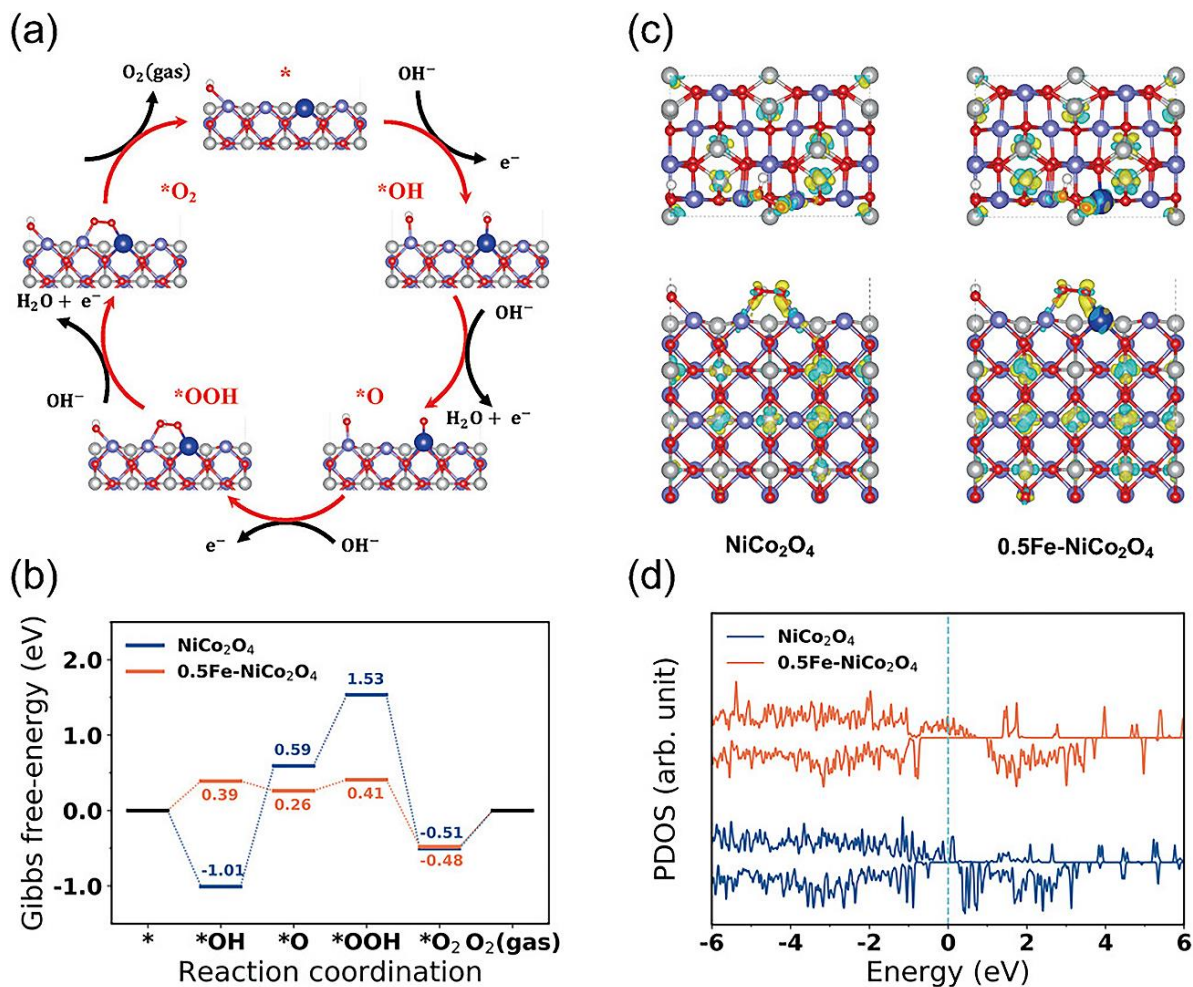


图 1-2 (a) 0.5Fe-NiCo₂O₄@CC 优化后的模型，(b) OER 过程的吉布斯自由能图，(c) 微分电荷密度分布 NiCo₂O₄@CC 以及 Fe-NiCo₂O₄@CC 的 RDS，(d) 投影态密度 (PDOS)^[24]

Figure 1-2. (a) The optimized model of 0.5Fe-NiCo₂O₄@CC, (b) Gibbs free energy diagram of the OER process, (c) Differential charge density distribution of NiCo₂O₄@CC as well as Fe-NiCo₂O₄@CC for RDS, (d) Projected density of states (PDOS)^[24]

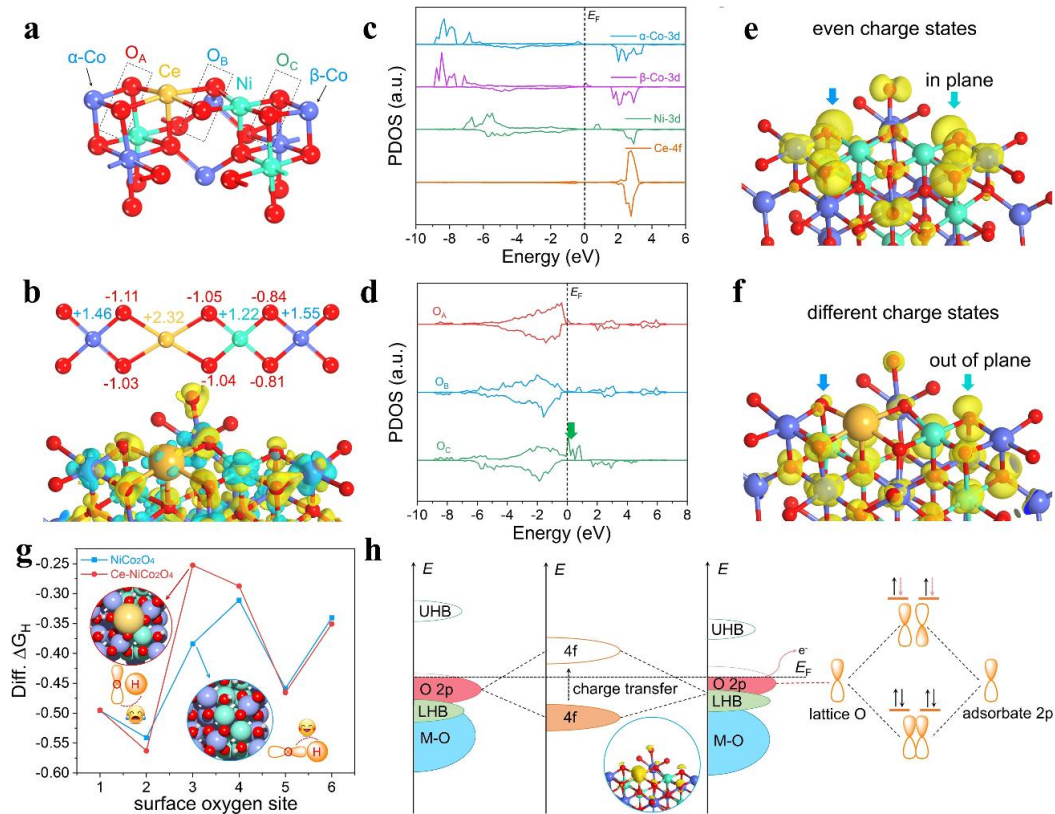


图 1-3 (a) Ce-NiCo₂O₄ 的示意模型, (b) 电荷密度差与 Bader 电荷群, (c-d) (a) 中表面原子的 PDOS, (e-f) NiCo₂O₄ 和 Ce-NiCo₂O₄ 的 VBM, (g) 逐渐表面覆盖时 *H 的自由能变化差, (h) OER 期间 Ce 诱导的晶格氧化还原电子的调制机制^[25]

Figure 1-3. (a) Schematic model of Ce-NiCo₂O₄, (b) Charge density difference with Bader charge population, (c-d) PDOS of surface atoms from (a), (e-f) VBM of NiCo₂O₄ and Ce-NiCo₂O₄, (g) Differential free energy change of *H for gradual surface coverage, (h) Proposed mechanism for Ce-induced electronic modulation for lattice oxygen redox during OER^[25]

钙钛矿型氧化物 (通式为 ABO₃) 是一种新型无机材料, 稳定的晶体结构和独特的电子特性使其成为过渡金属基催化剂的研究热点。其中, A 位通常为碱土金属或稀土金属填充在八面体之间的空隙以稳定钙钛矿结构, B 位为过渡金属。但是, 较差的导电性和有限的活性位点显著限制了其固有 OER 活性^[27]。Zhang 等人通过 P 掺杂诱导增强双钙钛矿氧化物中晶格氧的参与, 实现了电催化 OER 活性的大幅提高^[28]。实验结果和理论计算表明引入 P 使 O 的 p 能带中心向 E_F 移动 0.7 eV, 促进 LOM 机制的发生, 从而提高 OER 动力学。然而, 传统钙钛矿基催化剂的制备过程复杂且反应条件苛刻, 并且大多数钙钛矿 OER 催化剂尺寸较小难以满足大规模应用需求。尽管过渡金属氧化物作为 OER 催化剂的研究取得了显著进展, 但仍需要通过创新研究克服导电性较差、活性位点较少的缺陷。