

高效 CoFe_2O_4 的制备及其碱性析氧性能

李淑敏^a, 吴 鹏^a, 陈艺哲^a, 林东海^{a,b,c}

(上海第二工业大学 a. 能源与材料学院; b. 上海先进热功能材料工程技术研究中心;
c. 上海市工程材料应用与评价重点实验室, 上海 201209)

摘 要: 析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 电催化剂存在成本高、效率低等问题。OER 是一个需要高过电位的四电子-质子耦合反应, 为了降低电解水阳极的 OER 过电位和提高钴铁氧化物 (CoFe_2O_4) 的电流密度和稳定性, 采用简单的水浴和煅烧的方法制备不同煅烧温度的非贵金属催化剂 CoFe_2O_4 。采用 XRD、SEM、TGA 等方法对 CoFe_2O_4 材料进行表征, 电化学研究结果表明, 在 1 mol/L KOH 溶液中, 经过 300 °C 煅烧的 CoFe_2O_4 OER 性能最好, 1.58 V 时就可以产生 10 mA/cm² 的电流密度, 塔菲尔 (Tafel) 斜率为 96 mV/dec, 经过 1 000 次循环伏安扫描和计时电流进行稳定性测试后, 其析氧性能依然保持较高的稳定性。

关键词: 析氧反应; 电催化剂; 钴铁氧化物; 煅烧温度

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

CoFe_2O_4 as Efficient Oxygen Evolution Reaction Catalysts in Alkaline Media

LI Shumin^a, WU Peng^a, CHEN Yizhe^a, LIN Donghai^{a,b,c}

(a. School of Energy and Materials; b. Research Center of Advanced Thermal Functional Materials;
c. Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation,
Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: Oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts suffer from high cost and low efficiency. OER is a four electron-proton coupling reaction, which requires higher overpotential. To reduce the overpotential of OER of electrolytic water anode and improve the current density and stability of CoFe_2O_4 , a simple water bath and calcination method is adopted to improve OER by preparing CoFe_2O_4 with different calcination temperatures as a non-noble metal catalyst. The materials were characterized by XRD, SEM and TGA, and the electrochemical results illustrate that CoFe_2O_4 calcined at 300 °C has the optimal OER performance in 1 mol/L KOH solution, which can produce a current density of 10 mA/cm² at 1.58 V, and the Tafel slope is 96 mV/dec, after 1 000 cyclic voltammetry scans or current-time tests, its OER performance still maintains high stability.

Keywords: oxygen evolution reaction; electrocatalyst; cobalt iron oxide; calcination temperature

收稿日期: 2022-03-03

通信作者: 林东海 (1983–), 男, 福建安溪人, 教授, 博士, 主要研究方向为燃料电池电催化、智能传感材料及器件。

E-mail: dhlin@sspu.edu.cn

基金项目: 上海市高等学校特聘教授 (东方学者) (A30DB212103), 上海市科委扬帆计划 (17YF1406600), 上海市教委晨光计划 (18CG68), 上海先进热功能材料工程技术研究中心、上海市材料科学与工程高原学科资助

0 引言

随着人们对能源需求的日益增长, 矿物燃料燃烧造成的环境污染日益增加, 寻找清洁能源替代传统矿物燃料势在必行。由于在燃烧过程中零污染, 氢能现已被视为一种有前途的可持续替代能源^[1-4]。电解水制氢是一种常见的制氢方法^[5], 主要涉及析氢反应 (hydrogen evolution reaction, HER) 和析氧反应 (oxygen evolution reaction, OER) 两个电催化反应。OER 作为再生燃料电池、太阳能电池、可充电金属空气电池和水电解等相关能源领域研究中重要的半反应, 引起了人们的研究兴趣。在电解水体系中, 水在阳极发生电解生成氧气 (O_2), 同时产生的电子 (e^-) 和质子 (H^+) 分别通过外电路及电解液传导至阴极生成氢气 (H_2)。但 OER 高过电位和缓慢反应动力学极大地限制了能量转换的整体效率。因此, 需要研制更高效的电催化剂来提高 OER 性能^[6-8]。商用的 OER 电催化剂常依赖于 IrO_2 和 RuO_2 等贵金属氧化物, IrO_2 和 RuO_2 分别需要 1.55 V 和 1.58 V 就可达到 10 mA/cm^2 的电流密度, 表现出非常优异的析氧性能, 但其储量丰度低和成本高限制了其大规模应用^[9-11]。因此, 构建高效、成本低、耐久性好的新型 OER 电催化剂对于实际应用是必不可少的。

迄今为止, 人们对基于钴、镍和铁的过渡金属氧化物 (transition metal oxides, TMO) 作为替代 OER 电催化剂进行了大量研究, 发现 TMO 在碱性介质中具有良好的稳定性和对 OER 的高电催化活性^[12-15], 是碱性介质中高效的 OER 电催化剂。尖晶石铁氧体 MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$ 等) 作为尖晶石类型 AB_2X_4 (A, B 为金属, X 为氧化物) 的二元 TMO 的一员, 因为具有催化性能优异、耐受性高和环境友好性等优点而备受人们关注^[16-18]。这类二元 TMO 与单一氧化物相比, 金属元素之间有着协同效应并能为活性物种的吸附和活化提供必要的氧化还原活性金属中心, 从而表现出更强的电催化活性^[19-20]。钴铁氧化物 (CoFe_2O_4) 因其和 Fe_3O_4 具有非常相似的结构常被认为是一种很有前景的 OER 催化剂, 在反应过程中通常会发生从 Fe 到 Co 原子的电荷转移, 这可以很好地调节 OER 中间体 (包括 $^*\text{OH}$ 、 $^*\text{O}$ 、 $^*\text{OOH}$) 在 Co 或 Fe 位上的吸附能^[21-22] 从而提高 OER 活性。但是, CoFe_2O_4 作

为电极材料具有利用率较低的缺点^[23-25], 进而开发了掺杂、表面处理、蚀刻、形态控制等^[26-29] 方法来提高其 OER 的活性, 提高利用率。Zhu 等^[30] 通过电化学方法在 CoFe_2O_4 表面引入了微量金元素增大电化学表面积, 使该催化剂具有较高的结构稳定性、较强的 OER 活性和优异的长期耐用性。Huang 等^[31] 合成了尖晶石型 CoFe_2O_4 /碳纳米管复合材料 ($\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$), 在电流密度为 10 mA/cm^2 时, $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CNTs}$ -500 的电压为 1.62 V, 塔菲尔 (Tafel) 斜率为 91 mV/dec 。Wang 等^[32] 在泡沫镍上制备了一种由纳米片组成的微米球形 $\text{NiO-CoFe}_2\text{O}_4$ 薄膜, 由于 NiO 和 CoFe_2O_4 之间的组合效应、三维多孔镍泡沫的良好导电性以及 $\text{NiO-CoFe}_2\text{O}_4/\text{NF}$ 独特的花球形结构, 在碱性溶液中只需 157 mV 的过电位即可达到 10 mA/cm^2 的电流密度, 具有优良的 OER 活性和稳定性。以上研究最终均提高了 OER 催化性能, 有望作为 RuO_2 和 IrO_2 商用催化剂的替代方案。

目前, 许多工作者在提高材料 OER 性能过程中也造成了制备工艺复杂的问题。例如基于现有泡沫镍制备负载型析氧催化剂时, 首先需要对商用泡沫镍进行清洗处理, 随后需要水热等苛刻条件, 限制了其无法广泛应用于工业生产^[32]。本文考虑到烧结温度可以影响尖晶石铁氧体的结构与性能, 所以从直接改进单一的钴铁氧体的角度出发, 采用简单的水浴和煅烧的方法合成 CoFe_2O_4 材料, 研究在 $200\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧温度范围内材料的结构与性能变化, 并将催化剂修饰在工作电极上, 研究其在 1 mol/L KOH 溶液中的 OER 性能。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

主要试剂与材料: 全氟磺酸树脂溶液 (Nafion, 质量分数为 5%) 购买自 Sigma-Aldrich 上海公司; 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水草酸 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)、无水乙醇均购买自国药集团化学试剂有限公司。本文所有化学品均为分析纯, 使用时无需提纯处理。

1.2 CoFe_2O_4 材料的制备

CoFe_2O_4 的制备参考文献 [33]。图 1 所示为通过简单的水浴和煅烧方法制备不同温度 CoFe_2O_4 的过程。将 $3.0 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $5.73 \text{ g FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

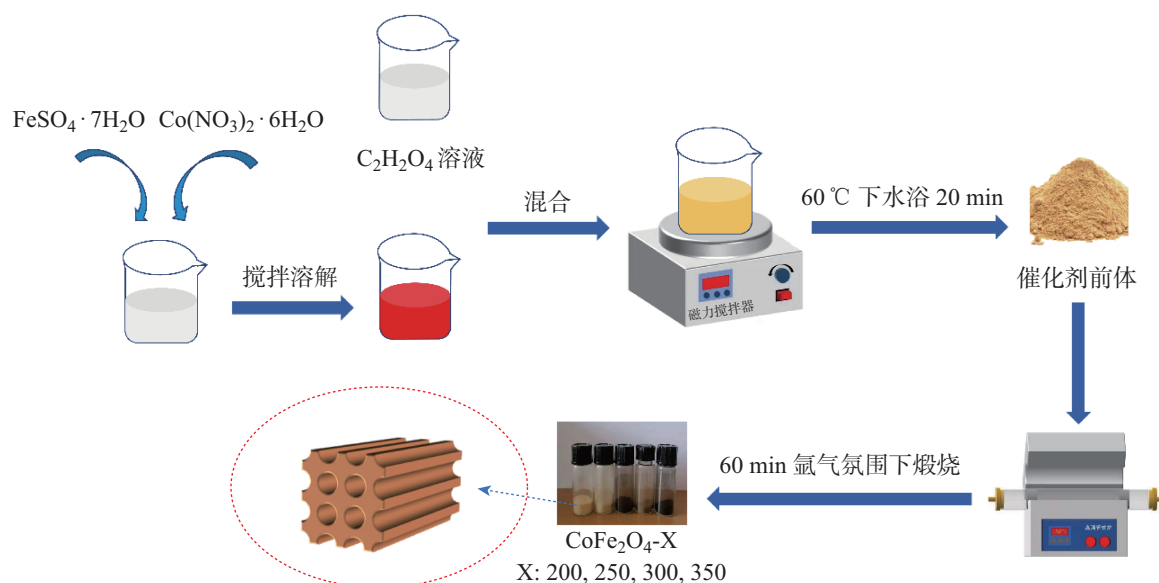


图 1 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-X}$ 的制备流程图
Fig. 1 Preparation flow chart of $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-X}$

加入 50 mL 去离子水中搅拌至完全溶解, 再将上述混合溶液缓慢添加到 50 mL 0.8 mol/L 的 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 溶液中, 将所得混合物在 60 °C 的水浴中剧烈搅拌 20 min 后用去离子水和无水乙醇洗涤离心数次, 将制得的黄色材料在 60 °C 真空干燥箱中干燥后收集待用。最后将黄色粉末转移到管式炉中, 分别在 200、250、300 和 350 °C 氩气气氛中煅烧粉末 120 min, 所得产物命名为 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-200}$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-250}$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-350}$ 。

1.3 催化剂的表征测试

使用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, 德国布鲁克公司) 对所制备材料的晶体结构进行测试。利用扫描电子显微镜 (SEM, S-4800, 日本日立公司) 对材料的微观形貌进行表征。用热重分析仪 (TGA, 601, 上海准权仪器设备有限公司) 检测材料温度-质量变化关系。

1.4 电化学性能测试

在电化学工作站 (CHI-760E, 上海辰华仪器有限公司) 上, 采用典型的三电极体系进行电化学研究。使用玻碳电极 (GCE)、铂片电极和饱和甘汞电极 (SCE) 分别作为工作电极、对电极和参比电极, 其中 GCE 用 0.3 μm 、0.05 μm 氧化铝粉末依次抛光后, 分别在硝酸溶液 ($V_{\text{硝酸}}:V_{\text{水}} = 1:1$)、乙醇和超纯水中对 GCE 进行超声清洗 5 min 后放置于红外干燥箱内烘干备用。再将 4.0 mg 催化剂添加到含有 980 μL 无水乙醇、20 μL Nafion (质量分数

5%) 溶液的混合溶液中超声分散至少 30 min 以形成催化剂油墨作为电极修饰液, 然后将 5.0 μL 电极修饰液滴在 GCE 表面并在空气中干燥, 使其负载量约为 0.29 mg/cm^2 , 最后在 1 mol/L KOH 电解液中对催化剂的 OER 催化活性进行电化学测试。电化学测试首次以 500 mV/s 的扫描速率进行循环伏安法 (CV) 测试, 进行 500 圈循环激活催化剂后以 10、20、30、40、50、60、70、80、90 和 100 mV/s 的扫描速率再次进行 CV 测试, 通过拟合计算出催化剂的电化学表面积。对不同温度的 CoFe_2O_4 催化剂进行线性扫描伏安 (linear sweep voltammetry, LSV) 测试得到 LSV 曲线。在恒定电位下记录计时电流曲线, 以评估催化剂的稳定性。相对电极电势为:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + 0.0592\text{pH} + 0.2438 \quad (1)$$

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

式中: η 为 OER 的过电位, V; E_{RHE} 为可逆氢电极电势, V; E_{SCE} 为 SCE 电极电势, V; pH 为电解质溶液的 pH。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对 CoFe_2O_4 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-200}$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-250}$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-300}$ 及 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-350}$ 的组成和晶型进行 XRD 测试, 如图 2(a) 所示。通过与文献 [6] 中 CoFe_2O_4 材料及索引的标准卡片

(JCPDS NO.22-1086) 比对, 分析得到: 在 $2\theta = 30.1^\circ$ 、 35.4° 、 37.3° 、 43.1° 、 53.5° 、 57.0° 和 62.6° 出现的尖峰, 分别对应于立方相钴铁氧体的 (220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面的特征衍射峰。当温度超过 300°C 时, 在 42.8° 形成了新的 CoO (JCPDS NO.48-1719) 衍射峰, 同时伴随

着 44.3° 的衍射峰消失。未经煅烧的前驱体具有较弱的衍射峰, 并且特征衍射峰没有完全显现, 说明相较于煅烧过的材料有着较低的结晶度, 并且没有完全形成目标产物。对比每个材料的 XRD 后发现 CoFe_2O_4 -300 在晶面为 (311)、(440) 和 (422) 时的峰更高, 在其他晶面峰高几乎一致, 表明结晶度良好。

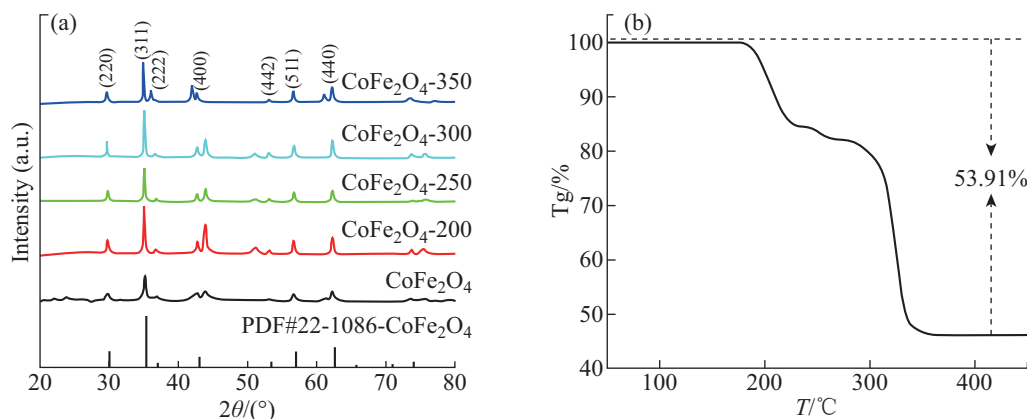


图2 (a) 不同煅烧温度的 CoFe_2O_4 XRD 对比图; (b) CoFe_2O_4 的 TGA 曲线

Fig. 2 (a) XRD comparison of CoFe_2O_4 at different calcination temperatures, (b) TGA curve of CoFe_2O_4

2.2 热重分析

TGA 曲线为 CoFe_2O_4 在 N_2 气氛中的热分解行为。从图 2(b) 可以看出, 材料升温到 450°C 共失重 53.91%。在 $178\sim 200^\circ\text{C}$ 范围内显示出较大的重量损失, 对应于脱水过程以及硝酸盐的初步分解, 随着温度的继续升高, 由于 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的大量分解, 在 300°C 左右发生了

明显的失重。因此, 本文考虑 200 、 250 、 300 和 350°C 作为退火温度。 370°C 后生成 CoO 和 FeO_2 ^[34] 导致残余物始终保持恒定在 46% 左右。

2.3 SEM 和 EDS 分析

为了对材料的形貌、尺寸、元素分布进行分析, 进行了 SEM、EDS 测试。如图 3(a)、(b) 所示为不同

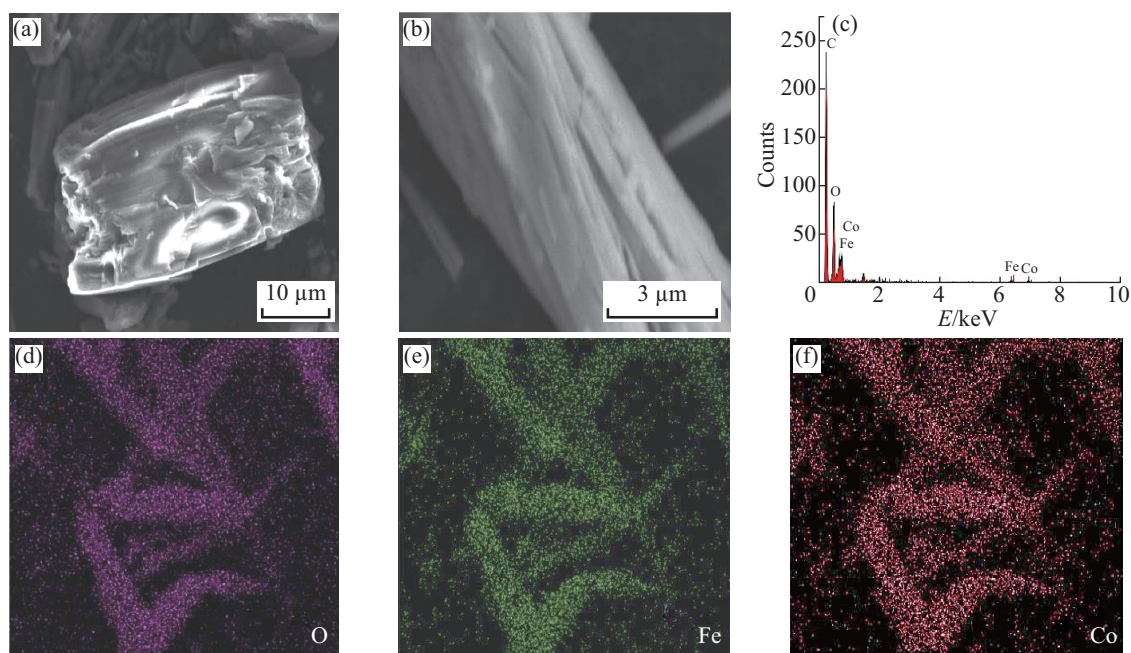


图3 CoFe_2O_4 -300 的 (a)、(b) SEM 图像; (c) EDS 能谱图; (d)、(e) EDS 元素图谱

Fig. 3 (a), (b) SEM image, (c) EDS spectrum, (d), (e) EDS mapping images of CoFe_2O_4 -300

尺寸下 CoFe_2O_4 -300 的 SEM 图, 显示了所制备的材料为不规则立方体形貌, 并且没有出现大规模团聚的现象。由于孔隙和凹凸表面的存在使得活性位点得到充分暴露。图 3(c) 和表 1 表明元素的质量百分比与原子百分比是接近的。图 3(d)、(f) 表明了 Co、Fe 和 O 元素在 CoFe_2O_4 -300 中均匀分布, 以上分析证实了材料中 Co、Fe 和 O 元素的存在。

表 1 CoFe_2O_4 -300 的 EDS 元素含量
Tab. 1 EDS spectrum element content of CoFe_2O_4 -300

元素	质量比/%	原子比/%
Co	26.52	25.12
Fe	49.48	47.59
O	24.00	27.29
总量	100.00	100.00

2.4 电化学性能测试和分析

以负载催化剂的 GCE 作为工作电极, 1 mol/L KOH 溶液作为电解质溶液进行 OER 性能测试。图 4(a) 为扫描速率 0.05 V/s, 测试范围 1.3~1.7 V 时不同温度催化剂的 OER 极化曲线。由图可知, CoFe_2O_4 -300 表现出最优异的 OER 活性, 仅需要相

对较低的 350 mV 的过电位 (η) 就能达到 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度, 电流密度大幅度上升, 体现出 300 °C 烧结温度的优势。对于 OER 的起始电位, 本实验结果与文献 [34] 近似。

为了得到不同温度 CoFe_2O_4 催化剂的真实面积, 得到在 1.215~1.315 V 电位范围内不同扫速下的 CV 曲线, CoFe_2O_4 -300 的 CV 曲线如 4(b) 所示。根据电位为 1.265 V 时的 CV 曲线确定双层电荷电流, 采用双电层电流对扫描速率作图, 如图 4(c) 所示, 直线的斜率即为双电层电容 (C_{dl}) 值。利用双电层法估算电化学活性表面积 (ECSA), ECSA 为电极的双电层电容与理想光滑氧化物电极的电容 (一般取 $60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$) 比值。 C_{dl} 与 R_f 的值如表 2 所示, R_f 值越高, 表明电化学活性表面积越大, 从而电催化活性越高 [22], 经比较后发现 CoFe_2O_4 -300 具有更高的催化活性。

为了进一步了解不同温度 CoFe_2O_4 材料的 OER 反应动力学, 对 LSV 数据处理后计算出 Tafel 斜率。图 4(d) 所示为 CoFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 -200、 CoFe_2O_4 -250、 CoFe_2O_4 -300、 CoFe_2O_4 -350 催化剂的 Tafel 曲线图, 可以看出烧结温度为 300 °C 的

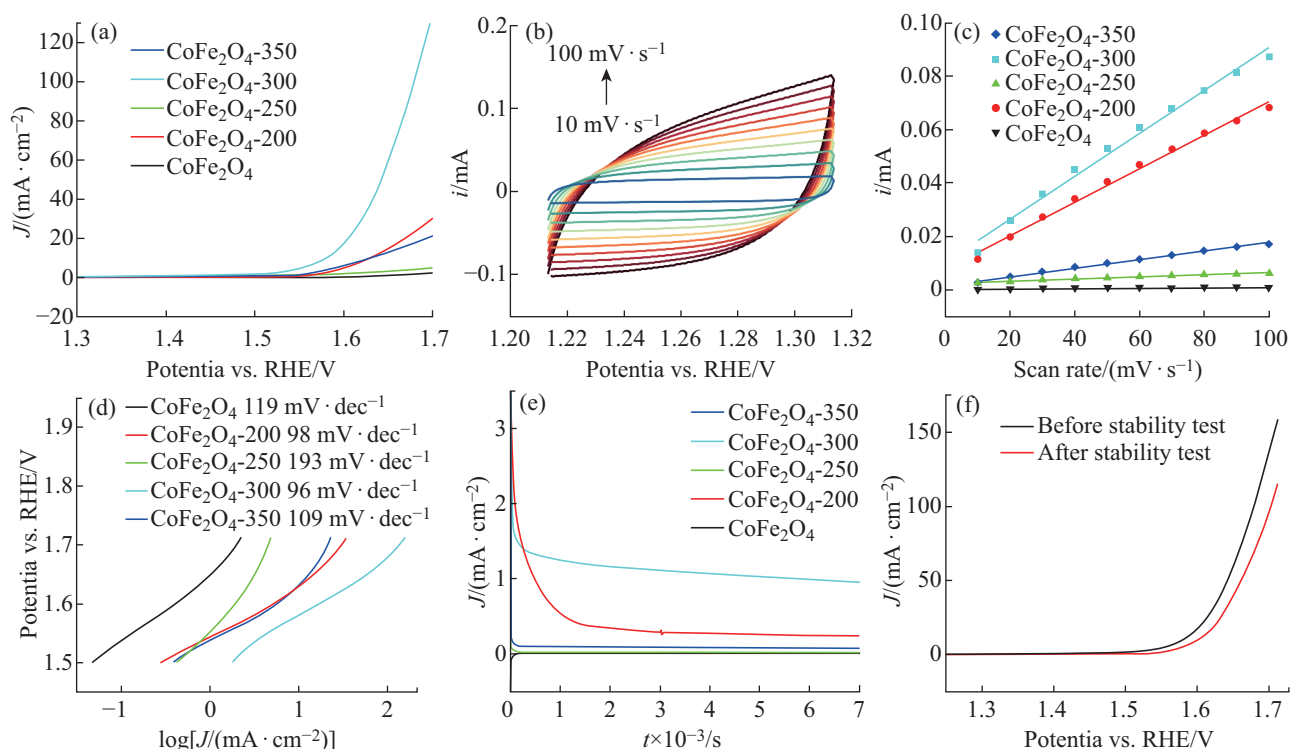


图 4 (a) CoFe_2O_4 -X 在 1 mol/L KOH 溶液中的 LSV 曲线; (b) CoFe_2O_4 -300 在不同扫速下的 CV 曲线; CoFe_2O_4 -X 的 (c) 扫描速率与电容电流的拟合曲线图; (d) Tafel 曲线; (e) $i-t$ 曲线; (f) CoFe_2O_4 -300 经历 1 000 个 CV 循环前后的 LSV 曲线

Fig. 4 (a) LSV curve of CoFe_2O_4 -X in 1 mol/L KOH solution, (b) CV curve of CoFe_2O_4 -300 at different scanning speeds, (c) fitting curve of scanning rate and capacitive current, (d) Tafel curve, (e) $i-t$ curve, (f) LSV curve of CoFe_2O_4 -300 before and after 1 000 CV stability test

表2 不同温度 CoFe_2O_4 的 C_{dl} 与 ECSA
Tab. 2 C_{dl} and ECSA of CoFe_2O_4 at different temperatures

样品	C_{dl}/mF	ECSA/ cm^2
CoFe_2O_4	0.01	0.14
CoFe_2O_4 -200	0.63	10.44
CoFe_2O_4 -250	0.04	0.67
CoFe_2O_4 -300	0.80	13.31
CoFe_2O_4 -350	0.16	2.67

CoFe_2O_4 的 Tafel 斜率为 96 mV/dec, 低于未烧结及烧结 200、250、350 $^{\circ}\text{C}$ 的 CoFe_2O_4 。过电位越低, Tafel 值越小表明具有越高的电催化活性, 具有越快的 OER 反应动力学^[30]。本工作与相关文献中 CoFe_2O_4 电催化剂的 OER 性能作了比较, 如表 3 所示。结果表明合成的 CoFe_2O_4 -300 具有较低的过电位和 Tafel 值, 证实了 CoFe_2O_4 -300 材料在碱性 KOH 电解液中具有优良的 OER 性能。

CoFe_2O_4 -300 之所以具有更好的 OER 催化活性, 可能有以下原因^[4]: ① 独特的结构使其具有较大的比表面积, 为催化反应的发生提供了更多的活性位点; ② 结构中的孔隙有助于电解液的流通, 增大了反应物与催化活性位点接触的概率; ③ 催化反应中生成的 O_2 可以通过这些孔隙快速释放, 避免了

生成物在材料表面的积累, 减小了生成气体对材料造成的冲击, 保持了材料结构的稳定性。

长期稳定性是评估优良 OER 电催化剂的另一个关键因素。为了评估材料的长期电化学稳定性, 通过计时电流法 ($i-t$) 对 CoFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 -200、 CoFe_2O_4 -250、 CoFe_2O_4 -300、 CoFe_2O_4 -350 在碱性介质中 1.58 V 过电位下进行 7 200 s 测试, 如图 4(e) 所示。经对比发现, CoFe_2O_4 -300 的稳定性最好。这是因为在 1 000 s 前催化剂在反应的过程中不断活化导致电流密度发生明显下降; 1 000 s 后, CoFe_2O_4 -300 的电流密度虽然有小幅度下降, 但是电流密度逐渐趋于稳定并保持了较高的数值。 CoFe_2O_4 -200 虽然在前期电流密度较高, 但是在较短的时间内出现了大幅度的电流密度变化, 并在约 200 s 后始终低于 CoFe_2O_4 -300 的电流密度; CoFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 -250 和 CoFe_2O_4 -350 的电流密度在短时间内直接降到最小, 这些结果都说明 CoFe_2O_4 -300 稳定性最好。通过 LSV 测试进一步对比了催化剂在 1.25~1.7 V 的循环电位区间内进行 1 000 个 CV 循环测试前后的 OER 活性, 结果如图 4(f) 所示。两条活性曲线并未存在很明显的差别, 说明析氧性能几乎未衰减, 以上结果均表明 CoFe_2O_4 -300 具有优异的耐久性。

表3 CoFe_2O_4 电催化剂的 OER 性能比较
Tab. 3 OER performance comparison of CoFe_2O_4 electrocatalyst

OER 催化剂	OER 性能				参考文献
	KOH 溶液浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	J / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η/mV	Tafel 斜率/ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	
CoFe_2O_4 -300	1	10	350	96	本文
CoFe_2O_4 -CNTs	1	10	410	—	[6]
CoFe_2O_4 /CNTs-500	0.1	10	390	91	[31]
CoFe_2O_4 (300 $^{\circ}\text{C}$)	1	10	382	97.6	[34]
CoFe_2O_4 纳米纤维	1	10	340	107	[35]
CFO/NS-MCS	0.1	10	361	119	[36]

3 结 论

本文采用水浴和煅烧法成功制备了高效的 CoFe_2O_4 材料。其中 CoFe_2O_4 -300 具有优异的电化学性能和长期稳定性, 在 10 mA/cm^2 的电流密度下, 过电位仅为 350 mV。SEM 表征其为不规则立方体

形貌, 孔隙和凹凸不平的表面为材料与电解质溶液提供了更大的接触面, 有利于催化反应的发生, 并且孔隙的存在有利于产物 O_2 的释放, 减弱了对材料结构的冲击, 保证了结构的稳定性, 这使得 CoFe_2O_4 -300 有望应用于电催化析氧领域。本文为尖晶石铁氧体作为 OER 电催化剂存在的效率低、成本高及

制备工艺复杂的问题提供了一种新思路,今后将研究如何进一步提高其他二元 TMO 的 OER 性能。

参考文献:

- [1] LAN Q Y, LIN Y, LI Y P, et al. MOF-derived, CeO_x -modified CoP/carbon composites for oxygen evolution and hydrogen evolution reactions [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(17): 12123-12131.
- [2] HUNTER B M, BLAKEMORE J D, DEIMUND M, et al. Highly active mixed-metal nanosheet water oxidation catalysts made by pulsed-laser ablation in liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13118-13121.
- [3] LONG X, LI J K, XIAO S, et al. A strongly coupled graphene and FeNi double hydroxide hybrid as an excellent electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 7584-7588.
- [4] 王宏智, 高琪, 苏展, 等. 泡沫镍基三维空心球 CoFe_2O_4 @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): 61-68.
- [5] HUANG Y R, YANG W W, YU Y S, et al. Ordered mesoporous spinel CoFe_2O_4 as efficient electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 840: 409-414.
- [6] 杨柳, 闫方, 彭邦华. CoFe_2O_4 -CNTs 纳米复合材料的制备、表征及其电催化析氧性能 [J]. *石河子大学学报: 自然科学版*, 2016, 34(1): 81-84.
- [7] 张玮倩, 许秀玲, 周国伟. 二元及三元过渡金属氧化物的制备及其电化学应用研究进展 [J]. *材料导报*, 2018, 32(21): 3731-3736.
- [8] KANAN M W, NOCERA D G. In situ formation of an oxygen-evolving catalyst in neutral water containing phosphate and Co^{2+} [J]. *Science*, 2008, 321(5892): 1072-1075.
- [9] 崔草. MOF 模板衍生的钴基材料的合成、表征及其电催化性能的研究 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2018.
- [10] YANG P, GE X Y, FAN L L, et al. Activity boosting of a metal-organic framework by Fe-doping for electrocatalytic hydrogen evolution and oxygen evolution [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 292: 121696.
- [11] 石效禹. AB_2O_4 型尖晶石型低维纳米结构的制备及电催化性能研究 (A: Fe, Co B: Co, Fe) [D]. 北京: 北京邮电大学, 2018.
- [12] 林红, 赵晓冲, 崔柏, 等. 电催化分解水研究进展 [J]. *世界科技研究与发展*, 2009, 31(5): 779-783.
- [13] LIU Z Q, CHENG H, LI N, et al. ZnCo_2O_4 quantum dots anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as reversible oxygen reduction/evolution electrocatalysts [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 3777-3784.
- [14] ZHAO Q, YAN Z H, CHEN C C, et al. Spinels: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond [J]. *Chemical reviews*, 2017, 117(15): 10121-10211.
- [15] 刘士奔. 铁氧体纳米复合材料的可控制备及其催化性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [16] FENG J X, YE S H, XU H, et al. Design and synthesis of FeOOH/CeO_2 heterolayered nanotube electrocatalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 4698-4703.
- [17] LI M, XIONG Y P, LIU X T, et al. Facile synthesis of electrospun MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$) spinel nanofibers with excellent electrocatalytic properties for oxygen evolution and hydrogen peroxide reduction [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(19): 8920-8930.
- [18] 赵雪伶, 朱志刚, 李崧虹, 等. 铁氧化物磁性纳米材料模拟酶的应用研究进展 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2016, 33(3): 181-187.
- [19] OU G, WU F C, HUANG K, et al. Boosting the electrocatalytic water oxidation performance of CoFe_2O_4 nanoparticles by surface defect engineering [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(4): 3978-3983.
- [20] 吴亮. 含氧八面体结构磁性金属氧化物的结构调控特性及应用研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [21] LU X F, GU L F, WANG J W, et al. Bimetal-organic framework derived $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ porous hybrid nanorod arrays as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(3): 1604437.
- [22] MAHALA C, SHARMA M D, BASU M. 2D nanostructures of CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : Efficient oxygen evolution catalyst [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273: 462-473.
- [23] LI P X, MA R G, ZHOU Y, et al. In situ growth of spinel CoFe_2O_4 nanoparticles on rod-like ordered mesoporous carbon for bifunctional electrocatalysis of both oxygen reduction and oxygen evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(30): 15598-15606.
- [24] BURKE M S, KAST M G, TROTOCHAUD L, et al. Cobalt-iron (oxy) hydroxide oxygen evolution electrocatalysts: The role of structure and composition on activity, stability, and mechanism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10): 3638-3648.
- [25] 李靖, 张阳, 黎阳, 等. NADH 在纳米金/过氧化聚吡咯复合材料修饰电极上的电催化氧化 [J]. *上海第二工业大学学报*, 2016, 33(3): 175-180.
- [26] JIANG H, GU J X, ZHENG X S, et al. Defect-rich and ultrathin N doped carbon nanosheets as advanced trifunctional metal-free electrocatalysts for the ORR, OER and

- HER [J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(1): 322-333.
- [27] HAN L, YU X Y, LOU X W. Formation of Prussian-blue-analog nanocages via a direct etching method and their conversion into Ni-Co-mixed oxide for enhanced oxygen evolution [J]. *Advanced materials*, 2016, 28(23): 4601-4605.
- [28] 崔卓安, 綦戎辉. 应用静电纺丝技术的电催化剂及载体材料制备研究进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(3): 1395-1412.
- [29] PRASAD J, SINGH A K, HALDAR K K, et al. CoFe_2O_4 nanoparticles decorated MoS_2 -reduced graphene oxide nanocomposite for improved microwave absorption and shielding performance [J]. *RSC advances*, 2019, 9(38): 21881-21892.
- [30] ZHU G X, LI X Y, LIU Y J, et al. Activating CoFe_2O_4 electrocatalysts by trace Au for enhanced oxygen evolution activity [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 206-212.
- [31] HUANG Q S, LI C H, TU Y K, et al. Spinel CoFe_2O_4 /carbon nanotube composites as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reaction [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(2): 1602-1608.
- [32] WANG X F, LIU Z H, GUO Z G, et al. $\text{NiO-CoFe}_2\text{O}_4$ electrocatalyst prepared on Ni foam by one-step hydrothermal method for efficient overall water splitting [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(14): 8575-8587.
- [33] GAO Y, ZHU W H, LIU J W, et al. Mesoporous sulfur-doped CoFe_2O_4 as a new Fenton catalyst for the highly efficient pollutants removal [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120273.
- [34] 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]. *Electrochemical Acta*, 2021, 395: 139195.
- [35] ZHANG Z M, ZHANG J Y, WANG T, et al. Durable oxygen evolution reaction of one dimensional spinel CoFe_2O_4 nanofibers fabricated by electrospinning [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(10): 5338-5343.
- [36] OH T, PARK D, KIM J. CoFe_2O_4 nanoparticles anchored on N/S co-doped mesoporous carbon spheres as efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen catalytic reactions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(5): 2645-2655.

简 讯

强化共识 振奋精神 勇攀高峰 2022 年度学科科研与研究生教育大会召开

6月28日下午,学校学科科研和研究生教育大会在图文信息中心3楼报告厅举行。会议以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导,全面总结了学校学科科研与研究生教育发展近两年取得的成绩和经验,分析了目前存在的主要问题和差距,明确任务目标,提出新形势下学科科研与研究生教育工作发展的战略思想和重要举措,部署了今后一段时期工作方向和重点任务,号召全校教师凝聚共识,齐心协力,勇攀高峰,以功成不必在我、功成必定有我的境界和担当,为学校建设产学研紧密结合的高水平应用技术大学奠定坚实基础。校领导吴松、谢华清、吴沛东、翁德玮、徐余法、徐玉芳、丁力出席,相关职能处室及各二级单位负责人、学科及方向负责人、学位点及方向负责人、青年骨干等参加了会议。会议由副校长徐玉芳主持。

会议指出,学校正处在快速发展的关键期,希望全校师生以一往无前的奋斗姿态、风雨无阻的精神状态,在新起点上,抢抓机遇,凝心聚力、奋勇拼搏、乘势而上,助力学校建设产学研紧密结合的高水平应用技术大学再上新台阶,以优异的成绩迎接党的二十大的召开。