

退火温度对 NiCo_2O_4 纳米材料析氧性能的影响

安秀云,陈林峰,胡秋波,朱卫利

(洛阳理工学院 数学与物理教学部,河南 洛阳 471023)

摘要:电催化水分解过程中,动力学缓慢的阳极氧析出反应,制约了全水分解制备氢气的效率,因此,制备高效、稳定的析氧催化剂是十分必要的.通过溶剂热和热处理的方法制备了 NiCo_2O_4 纳米颗粒,研究了退火温度对材料电催化析氧性能的影响.通过 XRD,Raman,SEM,TEM 以及极化曲线测试等研究了不同退火温度下得到材料的结构、形貌和电化学性能.退火温度升高材料结晶性增加,颗粒尺寸增加,电化学性能出现先升高后下降的趋势;其中,400 °C 退火得到的材料表现出较高的催化活性,在 10 mA/cm² 电流密度下,过电势为 312 mV,低于 300 °C (422 mV)和 500 °C (450 mV)退火得到的材料.此外,400 °C 退火的材料在 1.0 mol/L KOH 中可完成 30 h 较稳定的析氧催化反应.400 °C 退火的 NiCo_2O_4 催化剂性能相对最优,主要是由于大量交联的纳米颗粒形成的多孔结构为传质提供通道,同时,其相对较大的电化学活性面积可为电化学反应提供丰富的反应活性位点.

关键词: NiCo_2O_4 ;电催化;析氧反应;退火温度

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

开发和利用绿色清洁能源是缓解能源危机,实现可持续发展的有效途径之一.氢气作为一种清洁能源,具有高密度、环境友好等特点,备受研究人员关注.电化学分解水制氢是产生氢气的有效途径,其制氢过程中包含阴极的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)和阳极的析氧反应(oxygen evolution reaction, OER).电解水产氢的效率同时受到析氢和析氧反应效率的制约.其中,析氧反应为四电子转换过程,其反应动力学缓慢,因此限制了电解水制氢效率的提高.开发高效、稳定的 OER 催化剂是实现氢经济的重要任务之一.贵金属氧化物 IrO_2 和 RuO_2 是有效的 OER 电催化剂,但是贵金属的稀缺性限制了其大规模商业应用.利用储量丰富、价格低廉的非贵金属制备催化剂十分必要,3 d 过渡金属 Fe,Co 和 Ni 具有贵金属相似的结构,其化合物可以作为高效的碱性氧反应电催化剂,如 Co 基氧化物是优异的碱性 OER 催化剂^[1-2].但是若要实现商业化应用,其催化活性和稳定性仍需要进一步提高.研究表明掺杂其他金属元素形成双金属化合物,可以有效提升材料的本征催化性能,如 Ni 或 Fe 元素掺杂 Co 基化合物形成双金属元素催化剂可以有效降低催化反应的过电势^[3-5].其中, NiCo_2O_4 催化剂具有相对较高的导电性和稳定性,是一种碱性析氧电催化剂.如 LI 等人^[6]通过调控溶剂热反应中甲醇的含量,制备了不同形貌的 NiCo_2O_4 -rGO 复合材料,其中纳米花状结构表现出较优的 OER 性能,在电流密度为 10 mA/cm² 时过电势为 380 mV;通过酒精研磨和后续退火得到的 Fe 和 F 共同修饰的 NiCo_2O_4 多孔纳米催化剂,表现出较为优异的电催化析氧特性,10 mA/cm² 电流密度下,其过电势仅为 260 mV^[7].

研究者们通过调控 NiCo_2O_4 基纳米结构形貌、组分等方法,来提高氧析出电催化剂的催化活性、稳定性和导电性^[8-9].调节退火温度是提高催化剂稳定性最简单的方法之一,高温热处理可以使材料发生结构重组,从而影响材料的形貌、结构和物理化学性质,进而影响催化剂材料的催化性能.深入研究退火温度和材料催化性能之间的关系,有利于明确催化过程中的结构和性能之间的“构效”关系,从而有的放矢地制备出高活

收稿日期:2021-07-03;修回日期:2021-08-26.

基金项目:国家自然科学基金(51801092);河南省科技攻关项目(212102210449);河南省高等学校重点科研项目(21A140016).

作者简介:安秀云(1985—),女,河南平顶山人,洛阳理工学院讲师,博士,研究方向为非贵金属纳米材料的电催化水分解,E-mail:anxy_lit@163.com.

通信作者:朱卫利,研究方向为多铁性材料,E-mail:zhu_an001@163.com.

性稳定性的催化剂。目前,有文献报道热处理温度对材料催化性能的影响^[10-11],NiCo₂O₄ 作为重要的 OER 催化剂,深入研究制备温度对其催化性能的影响很有必要。

本文对溶剂热生长的 NiCo 醇酸盐前驱物进行了不同温度的退火处理,通过不同的表征手段分析退火温度对材料形貌、结构的影响,通过对不同材料电催化性能的测试分析,得出材料 OER 性能随着退火温度的升高出现先增强后减弱的变化趋势。其中,400 °C 退火的 NiCo₂O₄ 材料表现出最优的析氧催化性能,在电流密度为 10 mA/cm² 时,过电势为 312 mV,同时,此催化剂在 1.0 mol/L KOH 溶液中可连续 30 h 稳定地产生氧气。通过表征催化反应后材料的 Raman 光谱,分析解释了热处理温度对催化剂性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 试剂

本实验所用试剂均为分析纯。其中,六水合硝酸钴(Co(NO₃)₂ · 6H₂O,纯度≥99.0%)和六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O,纯度≥98.0%)购于 Aladdin 试剂公司,氨水(质量分数 25%~28%)、乙二醇(纯度>99%)购于国药试剂公司。萘芬水溶液(5%质量分数)购于 Dupont 公司。测试中用到的导电基底—亲水碳布(WOS1002)购于碳能公司。实验所用去离子水电阻率为 18.2 MΩ · cm。

1.2 NiCo₂O₄ 纳米材料的制备

利用溶剂热法制备 NiCo₂O₄ 纳米材料的前驱物,将 3 mmol 的 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 和 Co(NO₃)₂ · 6H₂O 溶解在 70 mL 的乙二醇溶剂中。待金属盐完全溶解后,将 6 mL 氨水加入上述体系,搅拌 20 min,然后将混合液转移至 100 mL 的聚四氟乙烯内胆中,拧紧反应釜不锈钢外壳,放入恒温烘箱中,升温至 180 °C,并保持 6 h。待反应结束釜温降至室温后,对所得材料进行离心,乙醇洗涤数次,然后置于 60 °C 烘箱中干燥 8 h。最后将所得粉末研磨后,放入马弗炉中在 N₂ 保护下高温煅烧 2 h,煅烧温度分别为 300、400 和 500 °C,煅烧后的样品依次标记为 NiCo-300, NiCo-400, NiCo-500。

1.3 材料表征

采用傅里叶红外光谱仪(FTIR,赛默飞 Is-50)分析前驱产物组分;通过扫描电子显微镜(SEM,Carl Zeiss SIGMA HD)和透射电子显微镜(TEM,JEOL JEM 2100)观察材料的微观形貌;通过 X 射线衍射(XRD,Siemens D-5000)测试材料的晶体结构。电化学反应前后材料的化学组分信息通过 532 nm 的共聚焦拉曼(Raman,WITec Alpha-300R)表征得到。

1.4 电化学性能测试

电化学性能是在电化学工作站(CHI660E)的三电极体系下 1.0 mol/L KOH 溶液中测试表征的。其中,工作电极是负载了催化剂的亲水碳布,充有饱和 KCl 溶液的 Ag/AgCl 电极作为参比电极,石墨棒用作对电极。催化剂浆料配比如下:10 mg 催化剂经过研磨,分散在 980 μL 的水和酒精混合液中,超声分散均匀后,加入 20 μL 萘芬水溶液(5%,质量分数),继续超声 10 min。取 50 μL 的浆料滴涂在超声清洗好的亲水碳布上,负载面积为 1 cm²,干燥数小时,以备测试。

将负载催化剂的碳布作为工作电极进行电催化析氧性能测试。首先,进行 20 圈的循环伏安(Cyclic voltammetry,CV)特性活化,测试的电势扫描速率为 100 mV/s。待循环稳定后,进行线性伏安(Linear sweep voltammetry,LSV)特性扫描测试,得到极化曲线,电势扫描速率为 5 mV/s。工作电极交流阻抗的测试是在其开路电压下测试的,测试范围是 0.01~105 Hz。催化稳定性测试是在恒定电势下测试了 30 h(其电势值不考虑 *iR* 补偿)。

本文实验结果部分,所显示的电势都是相对于可逆氢电极(Reversible hydrogen electrode,RHE)的电势,实验得到的电势是相对于 Ag/AgCl 参比电极的,二者的换算关系为: $E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \times \text{pH} + 0.197$,其中, E_{RHE} 是相对于可逆氢电极的电势,V; $E_{\text{Ag/AgCl}}$ 是测试中相对 Ag/AgCl 参比电极得到的电势,V。根据极化曲线得到电极催化析氧过电势 η (单位为 V),

$$\eta = E_{\text{RHE}} - 1.23 - 90\%iR_u, \quad (1)$$

后文将过电势单位转化为 mV。本文对由内阻引起的电势降进行了 100%的补偿, R_u 的值是根据交流阻抗测

试结果得到的,单位为 Ω . 电极反应动力学参数 Tafel 斜率是根据未经 iR_u 补偿的极化曲线换算得出 $\lg j$ 和电势的关系曲线,再经线性拟合得到的.

2 结果与讨论

2.1 退火温度对结构和形貌的影响

首先,对溶剂热反应的前驱物进行了形貌和结构的表征(图 1),从图 1(a)中可以看出前驱物为纳米片组成的片状堆叠结构;图 1(b)的 XRD 图谱中在 10.5° 处出现一个较强的衍射峰,这可能是由堆叠的金属-氧键合醇酸阴离子形成的层状结构产生的,此衍射峰为由乙二醇醇解产物和金属离子配位形成的醇酸盐^[12]. 为了进一步明确前驱物组分,对其进行了红外吸收光谱的表征(图 1(c)). 吸收中心峰大致位于 $3\ 424$ 和 $1\ 626\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰是 O-H 基团的伸缩振动吸收峰和样品中吸附水分子的弯曲振动; $2\ 849\ \text{cm}^{-1}$ 可以认为是 C-H 基团的伸缩振动,说明前驱物是有机醇盐^[13]; $1\ 352\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 CO_3^{2-} 的振动峰^[14]; $1\ 092$ 和 $656\ \text{cm}^{-1}$ 分别是金属-OH 和金属-O 的振动吸收峰^[12],由此可见,在溶剂热反应中形成了镍钴金属的醇酸盐. 反应过程中乙二醇分子失去质子,并与 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 金属离子发生配位反应,形成金属醇酸盐,同时在反应体系中加入氨水水解产生的 OH^- 又会加速金属醇酸盐的形成^[15].

溶剂热反应得到的前驱物在 N_2 中经过不同温度的退火后形成了 NiCo_2O_4 , 图 2 是退火后催化剂的 XRD 表征结果. 从图 2 中可以看出 3 个样品均出现了 NiCo_2O_4 (JCPDS 20-0781) 的衍射峰,相关衍射峰对应的晶面参数已经在图中标出,对比 3 个样品可以发现,随着退火温度的升高其衍射峰变强变窄,表明温度升高材料的结晶度增加,晶粒尺寸增大. 此外 3 个样品中均在 43.2° 和 62.8° 出现了较弱的衍射峰,这两处的衍射峰分别对应 NiO 的 (200) 和 (220) 晶面的衍射峰 (JCPDS 47-1049).

为了研究退火温度对催化剂形貌的影响,对退火后的材料进行了形貌表征. 图 3(a) 是 NiCo-300 材料的 SEM 图像,可以看出材料是由一系列不规则颗粒连接组成,这种交联颗粒的堆叠可以形成较多的孔隙,利于

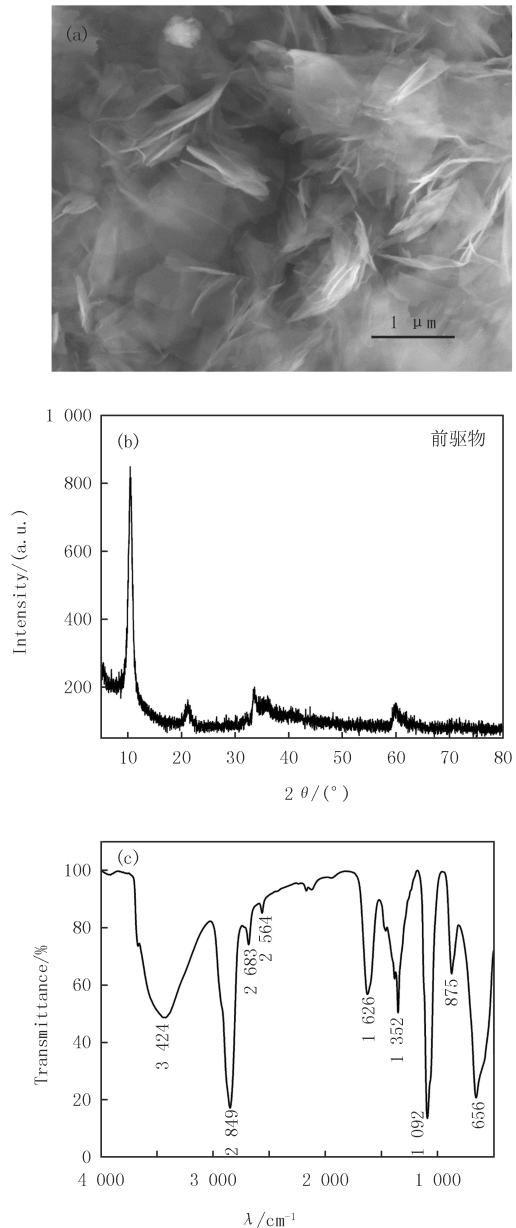


图1 溶剂热前驱物的SEM照片(a), XRD图谱(b), 傅里叶红外吸收光谱(c)

Fig.1 SEM image(a), XRD pattern(b), FTIR spectrum(c) of precursor prepared through solvothermal process

材料和电解液的充分接触.图 3(b) 是 NiCo-400 的 TEM 图像,从 TEM 照片可以看出, NiCo-400 整体形貌和 NiCo-300 相同,都是由无规则颗粒连接形成的.对比 400 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下退火材料的形貌,发现随着退火温度的升高,材料的形貌发生了较为明显的变化,温度升高颗粒长大连成了相对致密的片状结构(图 3(c)),也就是说退火温度升高材料的孔隙减小,颗粒尺寸增加,会减少材料和电解液的接触面积,不利于传质.HRTEM 照片(图 3(d))可以观测到 NiCo-400 材料明显的晶格条纹,表明结晶性相对较好,这一结果和 XRD 表征结果相一致.测量得知晶面间距为 0.25 nm,对应于 NiCo_2O_4 (311) 晶面间距.

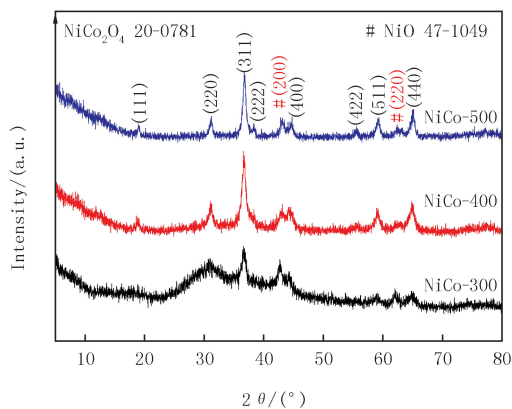


图2 不同退火温度下 NiCo_2O_4 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of NiCo_2O_4 samples annealed at different temperatures

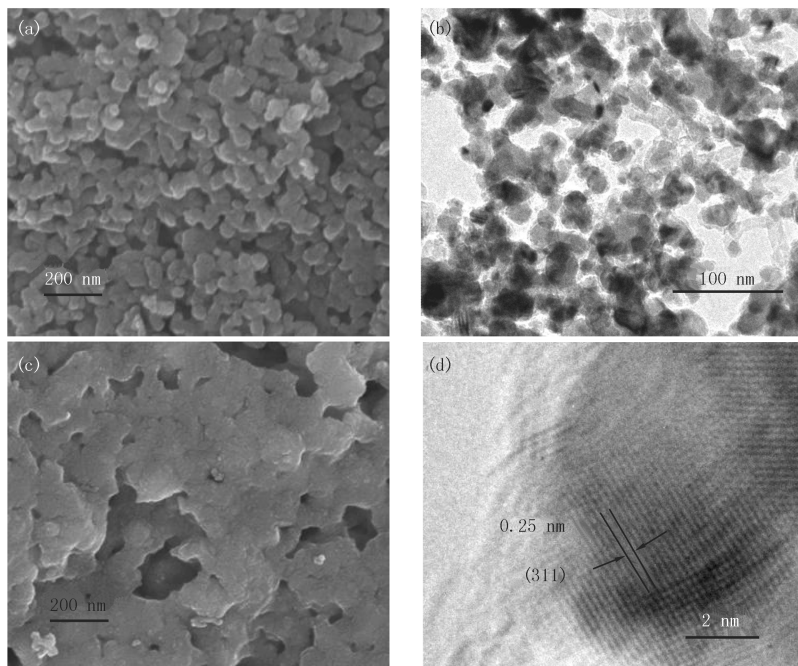


图3 NiCo-300 的 SEM 照片 (a), NiCo-400 的 TEM 照片 (b), NiCo-500 的 SEM 照片 (c) 及 NiCo-400 的 HRTEM 照片 (d)

Fig.3 SEM image of NiCo-300 (a), TEM image of NiCo-400 (b), SEM image of NiCo-500 (c) and HRTEM image of NiCo-400 (d)

为了进一步研究材料的组成,对材料进行了 Raman 表征.图 4 是不同退火温度下 3 个样品 Raman 散射光谱图.可以观察到,3 个样品在低波数范围均出现了多个振动峰,其振动中心峰位大致位于 185, 477, 516 和 682 cm^{-1} , 分别对应 NiCo_2O_4 的 F_{2g} , E_g , F_{2g} 和 A_{1g} 振动模式^[16-18].通过对比不同温度退火的材料可以发现 NiCo-400 (643 cm^{-1}) 的 A_{1g} 峰位相对于 NiCo-300 (668 cm^{-1}) 和 NiCo-500 (662 cm^{-1}) 发生了蓝移,其主要原因是纳米尺寸效应的影响^[19].从结构和形貌表征结果来看,退火温度的不同,直接影响催化剂的结晶度,晶粒尺寸等,为了研究这些因素与材料催化性能之间的相互作用关系,对不同退火温度下材料的催化析氧性能做了测试分析.

2.2 电催化析氧催化性能及其催化机制

将退火后的材料制成浆料滴涂在亲水碳布上(1 cm × 1 cm), 催化剂负载量为 0.5 mg/cm². 对制备好的电极在 1.0 mol/L KOH 碱性电解液中测试其析氧性能. 图 5(a) 为经过 20 圈 CV 活化后电极的 100% *iR* 补偿的极化曲线, 其中横坐标电势是经过换算的相对于可逆氢电极的电势(换算关系参照(1)式), 纵坐标是采用几何面积归一化的电流密度 *j*. 从图 5(a) 的极化曲线结果得出 400 °C 退火的 NiCo₂O₄ 催化性能明显优于 300 和 500 °C 下退火的催化剂. 为了更为清晰地对比 3 个电极的析氧过电势, 图 5(b) 给出了电流密度分别为 10 和 50 mA/cm² 时, 3 个电极相应的过电势的柱状图. NiCo-400 在电流密度为 10 mA/cm² 时过电势为 312 mV; 电流密度为 50 mA/cm² 时, 过电势为 337.5 mV. 其过电势明显低于 NiCo-300(η_{10} = 422 mV, η_{50} = 450 mV) 和 NiCo-500 催化剂(η_{10} = 450 mV, η_{50} = 477 mV) 的过电势. 表 1 中给出了近年来报道的 NiCo₂O₄ 纳米催化剂的析氧过电势, 从表 1 中可见材料的制备条件、组分、微观形貌直接影响材料的催化性能. 本文通过 400 °C 退火得到的 NiCo-400 催化剂有相对较好的催化性能, 说明合适的热处理温度能够提升材料的催化性能.

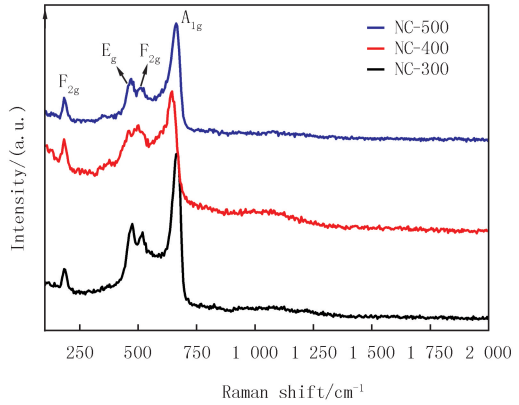
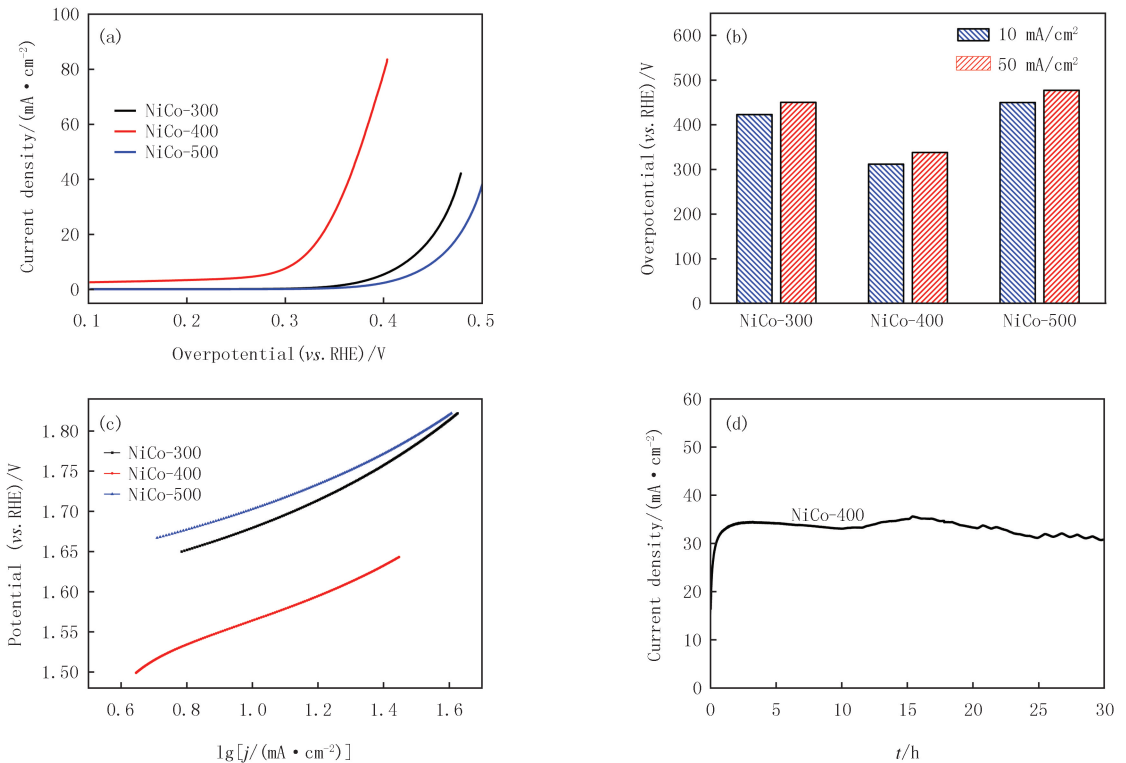


图4 OER反应前样品的拉曼光谱图
Fig.4 The Raman spectra of samples before OER tests



(a) 不同电极材料的LSV曲线, (b) 电流密度分别为10和50 mA/cm²所对应的电极材料的过电势, (c) 拟合得到的Tafel曲线, (d) NiCo-400催化稳定性测试.

图5 不同退火温度得到的样品的电化学OER性能

Fig.5 The electrochemical OER performance of samples annealed at different temperatures

材料的催化动力学可以通过 Tafel 斜率反映出来,通过换算极化曲线得到“lg j 和电极电势”的关系曲线,拟合其斜率得到如图 5(c)显示的 Tafel 曲线.NiCo-400 催化的 Tafel 斜率低于其他温度退火的催化剂,表明 NiCo-400 相比于 NiCo-300 和 NiCo-500 催化剂有较快的反应动力学,这也是 NiCo-400 催化剂析氧过电势较小的原因之一.此外,从结构和形貌表征结果得出随着退火温度的升高催化剂晶粒尺寸增加,500 °C 退火的样品颗粒粘连成片,不仅减小了比表面积而且减小了孔隙率.这一结果反映出退火温度升高减小了材料的比表面积,降低传质,进而限制了催化性能的提升^[10,27].此外,催化稳定性也是评价催化剂性能的一个重要指标,图 5(d)给出了在 1.47 V(*vs.* RHE)电势下的“电流-时间”曲线,结果表明 NiCo-400 催化可以在 30 h 内保持较好的析氧特性.

表 1 近年来部分文献报道的 NiCo₂O₄ 纳米材料 OER 催化过电势

Tab. 1 The OER overpotentials of NiCo₂O₄ nanocatalysts prepared with different methods

催化剂	制备条件	负载密度/ (mg · cm ⁻²)	电解液	过电势/mV ($j=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	参考文献
3 D NiCo ₂ O ₄	180 °C 水热, 350 °C 退火	0.318	1.0 mol/L KOH	381	文献[6]
NiCo ₂ O ₄ 中空微立方体	200 °C 溶剂热, 350 °C 退火	1	1.0 mol/L NaOH	290	文献[8]
NiCo ₂ O ₄ 纳米片/泡沫镍	100 °C 水热, 350 °C 退火	1	1.0 mol/L KOH	290	文献[9]
NiCo ₂ O ₄ @NC	热解 MOF 550 °C, 350 °C 氧化	0.248	1.0 mol/L KOH	296	文献[20]
NiCo ₂ O ₄ / 石墨烯	150 °C 水热	0.28	1.0 mol/L KOH	308	文献[21]
NiCo ₂ O ₄ /MXene	150 °C 水热	0.255	0.1 mol/L KOH	310	文献[22]
多孔 NiCo ₂ O ₄	150 °C 水热, 350 °C 退火	0.708	1.0 mol/L KOH	325	文献[23]
NiCo ₂ O ₄ 纳米片	共沉淀, 350 °C 退火	0.28	0.1 mol/L KOH	340	文献[24]
花状 NiCo ₂ O ₄	120 °C 水热, 350 °C 退火	—	1.0 mol/L NaOH	350	文献[25]
NiCo ₂ O ₄ /GNs	180 °C 水热, 350 °C 退火	0.255	1.0 mol/L KOH	383	文献[26]
NiCo ₂ O ₄ -400	180 °C 溶剂热, 400 °C 退火	0.5	1.0 mol/L KOH	312	本文

为了深入理解退火温度影响材料催化性能的机制,对电极材料的电化活性面积进行了测试分析.电化活性面积和电极材料的电化双电层电容(Electrochemical double-layer capacitance, C_{dl})成正比例关系,因此可以通过对比 3 个电极的双电层电容大小关系来分析材料的催化性能不同的原因^[28].图 6(a-c)是在非法拉第电势范围内测试的不同电压扫速下的循环伏安特性曲线.测试的电势是相对可逆氢电极的,电压范围为 1.2~1.3 V,通过取电势为 1.25 V 处的电流密度值,拟合得到如图 6(d)的“电流密度-扫速”的线性关系,其中直线的斜率为 $2C_{dl}$.从图 6(d)中可以得出, NiCo-400 的线性斜率明显大于其他温度退火的催化剂,说明 NiCo-400 电极材料具有最高的电化活性表面积.高的电化活性表面积是 NiCo-400 催化性能优于其他电极材料的重要原因之一.同时,图 6(d)中也可以看出,随着退火温度的升高, C_{dl} 出现先增加后减小的变化,这一结果与前面 XRD, SEM 和性能表征的结果是一致的,表明退火温度高于 400 °C 时,催化剂材料的暴露的表面活性位点减小,导致其催化性能变差.

为了进一步理解电催化反应前后材料化学组分的变化,对电催化析氧测试后的电极材料进行了 Raman 表征(图 7).结果中可以看出拉曼峰有两组,即波数 $>1000 \text{ cm}^{-1}$ 的两个峰,分别位于 1332 和 1578 cm^{-1} 两个较强的振动峰,对应碳的 D 峰和 G 峰,这两个振动峰主要来源于导电基底碳布^[6,29].另一组是波数 $<1000 \text{ cm}^{-1}$ 的一组振动峰对应 NiCo₂O₄ 的振动峰,显示了 Co—O 和 Ni—O 的不同振动模式,其中心峰位大致在 $467, 514$ 和 669 cm^{-1} , 分别对应 NiCo₂O₄ 的 E_g, F_{2g} 和 A_{1g} 3 个振动模式^[17].对比 OER 反应前后 3 个电极材料的 E_g 振动峰位蓝移 10 cm^{-1} , A_{1g} 振动峰位蓝移 15 cm^{-1} , 185 cm^{-1} 处的 F_{2g} 的振动峰消失, 514 cm^{-1} 处的 F_{2g} 振动模式峰位几乎不变.这一结果与之前文献报道结果一致, E_{2g} 和 A_{1g} 振动峰位的蓝移可以归因为 NiCo₂O₄ 纳米颗粒的纳米尺寸效应^[19,30].对比析氧催化测试后 3 个电极材料的拉曼峰可以发现 NiCo-400 的相对振动峰强最弱说明催化反应后材料的结晶度下降.

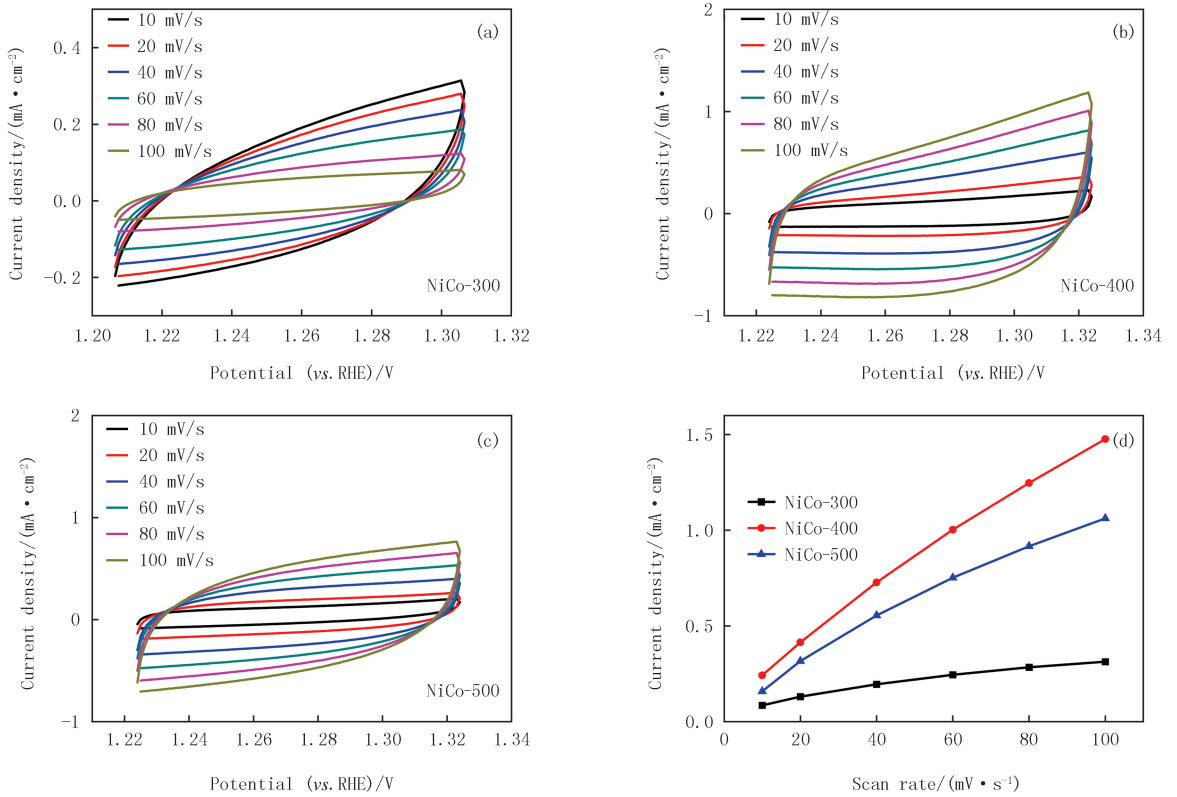


图6 样品NiCo-300(a), NiCo-400(b), NiCo-500(c)在不同扫速下的CV曲线和扫速-电流密度的线性拟合曲线(d)
Fig. 6 CV curves of NiCo-300(a), NiCo-400(b), NiCo-500(c) at different scan rates and linear fitting curves of current density at different scan rates(d)

3 结论

通过简单的溶剂热和后续高温处理的方法,得到了不同结晶度、不同形貌的NiCo₂O₄纳米结构.400℃退火的材料结晶度较高,粒径相对较小,纳米颗粒连通,形成了大量交联的孔道结构,利于离子传输,表现出相对较优的催化性能,10 mA/cm²的电流密度下,其过电势仅为312 mV.同时,400℃退火处理的NiCo₂O₄纳米催化剂具有较高的催化稳定性,可以保持30 h的稳定析氧催化.

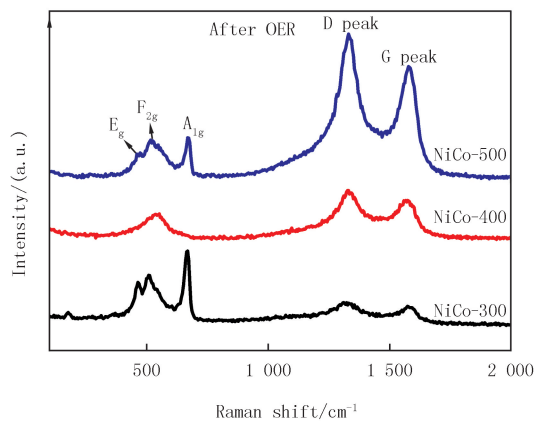


图7 电极材料在OER反应后的拉曼图谱
Fig. 7 The Raman spectra of electrodes materials after OER test

参 考 文 献

- [1] JI X Q, REN X, HAO S, et al. Remarkable enhancement of the alkaline oxygen evolution reaction activity of NiCo₂O₄ by an amorphous borate shell[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4(9): 1546-1550.

- [2] ZHOU L L, PAN D S, GUO Z H, et al. Simple construction of amorphous monometallic cobalt-based selenite nanoparticles using ball milling for highly efficient oxygen evolution reaction[J]. *ChemCatChem*, 2021, 13(11): 2719-2725.
- [3] ZHAO X M, LIU X, HUANG B Y, et al. Hydroxyl group modification improves the electrocatalytic ORR and OER activity of graphene supported single and bi-metal atomic catalysts (Ni, Co, and Fe) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(42): 24583-24593.
- [4] ANANTHARAJ S, KUNDU S, NODA S. "The Fe Effect": a review unveiling the critical roles of Fe in enhancing OER activity of Ni and Co based catalysts [J]. *Nano Energy*, 2021, 80: 105514.
- [5] GAO L F, GUO C Y, SUN X, et al. CoFeO_x(OH)_y/CoO_x(OH)_y core/shell structure with amorphous interface as an advanced catalyst for electrocatalytic water splitting [J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 341: 136038.
- [6] LI Y, CHENG G, ZHOU Z H, et al. Shape-controlled synthesis of NiCo₂O₄-rGO as bifunctional electrocatalyst for Zn-air battery [J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(17): 4429-4436.
- [7] HE X, HUANG Y D, SUN X T, et al. Boosting the electrochemical performance of mesoporous NiCo₂O₄ oxygen evolution catalysts by facile surface modifying [J]. *Applied Physics A*, 2020, 126(11): 1-5.
- [8] GAO X H, ZHANG H X, LI Q G, et al. Hierarchical NiCo₂O₄ hollow microcuboids as bifunctional electrocatalysts for overall water-splitting [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(21): 6290-6294.
- [9] ZHAO R D, CUI D, DAI J Q, et al. Morphology controllable NiCo₂O₄ nanostructure for excellent energy storage device and overall water splitting [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 24: e00151.
- [10] BABAR P T, PAWAR B S, LOKHANDE A C, et al. Annealing temperature dependent catalytic water oxidation activity of iron oxyhydroxide thin films [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(4): 757-761.
- [11] KIM G H, PARK Y S, YANG J C, et al. Effects of annealing temperature on the oxygen evolution reaction activity of copper-cobalt oxide nanosheets [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(3): 657.
- [12] DANG T, ZHANG G Q, LI Q G, et al. Ultrathin hetero-nanosheets assembled hollow Ni-Co-P/C for hybrid supercapacitors with enhanced rate capability and cyclic stability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577: 368-378.
- [13] WANG M, JIANG J, AI L H. Layered bimetallic iron-nickel alkoxide microspheres as high-performance electrocatalysts for oxygen evolution reaction in alkaline media [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(5): 6117-6125.
- [14] JIANG J H, SHI W D, SONG S Y, et al. Solvothermal synthesis and electrochemical performance in super-capacitors of Co₃O₄/C flower-like nanostructures [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 1281-1289.
- [15] JIN S L, DENG H G, LONG D H, et al. Facile synthesis of hierarchically structured Fe₃O₄/carbon micro-flowers and their application to lithium-ion battery anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(8): 3887-3893.
- [16] PALIWAL M K, MEHER S K. Co₃O₄/NiCo₂O₄ perforated nanosheets for high-energy-density all-solid-state asymmetric supercapacitors with extended cyclic stability [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(5): 4241-4252.
- [17] SALARIZADEH P, ASKARI M B, SEIFI M, et al. Pristine NiCo₂O₄ nanorods loaded rGO electrode as a remarkable electrode material for asymmetric supercapacitors [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, 114: 105078.
- [18] ZHU Y R, WANG J F, WU Z B, et al. An electrochemical exploration of hollow NiCo₂O₄ submicrospheres and its capacitive performances [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 287: 307-315.
- [19] UMESHBABU E, RAJESHKHANNA G, JUSTIN P, et al. Magnetic, optical and electrocatalytic properties of urchin and sheaf-like NiCo₂O₄ nanostructures [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 165: 235-244.
- [20] AHMAD M, XI B J, GU Y, et al. N-Doped carbon coated NiCo₂O₄ nanorods for efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2021, 8(15): 3740-3747.
- [21] WU D, HUANG H, ZHOU Y J, et al. N doped carbon dots modified needle-like NiCo₂O₄ supported on graphene as efficient dual-functional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 855: 113617.
- [22] LEI H, TAN S Z, MA L J, et al. Strongly coupled NiCo₂O₄ nanocrystal/MXene hybrid through in situ Ni/Co-F bonds for efficient wearable Zn-air batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(40): 44639-44647.
- [23] YAO S Z, WEI H S, ZHANG Y, et al. Controlled growth of porous oxygen-deficient NiCo₂O₄ nanobelts as high-efficiency electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(1): 264-271.
- [24] LIU W J, BAO J, XU L, et al. NiCo₂O₄ ultrathin nanosheets with oxygen vacancies as bifunctional electrocatalysts for Zn-air battery [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 552-559.
- [25] DEVAGUPTAPU S V, HWANG S, KARAKALOS S, et al. Morphology control of carbon-free spinel NiCo₂O₄ catalysts for enhanced bifunctional oxygen reduction and evolution in alkaline media [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(51): 44567-44578.
- [26] LI Z S, LI B L, CHEN J M, et al. Spinel NiCo₂O₄ 3-D nanoflowers supported on graphene nanosheets as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(31): 16120-16131.
- [27] TACHIKAWA T, BENIYA A, SHIGETO H, et al. Relationship between OER activity and annealing temperature of sputter-deposited flat IrO₂ thin films [J]. *Catalysis Letters*, 2020, 150(7): 1976-1984.

- [28] ANANTHARAJ S, EDE S R, KARTHICK K, et al. Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: revisiting activity parameters with a critical assessment[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 744-771.
- [29] MA L B, SHEN X P, JI Z Y, et al. Porous NiCo₂O₄ nanosheets/reduced graphene oxide composite: Facile synthesis and excellent capacitive performance for supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 440: 211-218.
- [30] YANG X Y, YU X J, YANG Q, et al. Controllable synthesis and magnetic properties of hydrothermally synthesized NiCo₂O₄ nanospheres[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(12): 8585-8589.

Effect of annealing temperature on oxygen evolution properties of NiCo₂O₄ nanomaterials

An Xiuyun, Chen Linfeng, Hu Qiubo, Zhu Weili

(Department of Mathematics and Physics, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: In the process of electrocatalysis, the anodic oxygen evolution reaction with slow kinetically impedes the efficiency of hydrogen evolution by overall water splitting. Therefore, it is necessary to prepare efficient and stable oxygen evolution catalysts. NiCo₂O₄ nanoparticles were synthesized via a facile solvothermal method with subsequent annealing process, and the effect of annealing temperature on oxygen evolution properties of NiCo₂O₄ nanomaterials were investigated. The structures, morphologies, and electrochemical properties of the samples annealed at different temperatures were investigated by XRD, Raman, SEM, TEM and polarization curve tests. With the increase of annealing temperature, the crystallinity and particle size of the samples are increased, while the electrochemical performance appears a trend of increasing firstly and then decreasing. The material annealed at 400 °C affords a small overpotential of 321 mV to deliver the current density of 10 mA/cm², which exhibits a higher catalytic activity than the samples annealed at 300 °C (422 mV) and 500 °C (450 mV). Besides, the oxygen evolution reaction performance of the sample annealed at 400 °C is stable for more than 30 h in 1.0 mol/L KOH. NiCo₂O₄ annealed at 400 °C has relatively optimal performance mainly due to the crosslinked nanoparticles structure and high electrochemical surface area, which can provide channels for mass transfer and rich active sites for redox reaction.

Keywords: NiCo₂O₄; electrocatalyst; oxygen evolution reaction; annealing temperature

[责任编辑 赵晓华 陈留院]