

钴铁双金属氧化物多孔纳米棒的制备及其电解水析氧性能

高旭升 刘 光 史沁芳 王开放 许丽娟 贺冬莹 李晋平*

(太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024)

摘要: 通过简单的钴铁前驱体热分解法制备了系列一维 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) 多孔纳米材料, 并在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中研究了其电解水析氧催化性能。研究发现不同 Fe 掺杂量对材料的结构与电解水析氧催化性能有较大的影响, 其中 16%(n/n)Fe 掺杂量的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 具有最优的析氧催化性能。在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下其析氧过电位为 345 mV, 塔菲尔斜率为 $54 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 并表现出优异的析氧稳定性能。廉价、高效的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 多孔纳米棒材料有望成为优良的析氧催化剂用于电解水制氢。

关键词: 电解水; 析氧反应; 钴铁氧化物; 纳米棒

中图分类号: TQ116.2+1; O614.81+1; O614.81+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0623-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.080

Porous Cobalt-Iron Binary Metal Oxides Nanorods as Efficient Oxygen Evolving Catalysts for Water Splitting

GAO Xu-Sheng LIU Guang SHI Qin-Fang WANG Kai-Fang XU Li-Juan HE Dong-Ying LI Jin-Ping*

(Research Institute of Fine Chemicals, Tai Yuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A series of porous $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) nanorods were fabricated by a simple thermal decomposed of CoFe-NTA precursors and were served as oxygen evolving catalysts for water electrolysis in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH solution. It was found that different Fe doping amounts have dramatically effects on the structure and electrocatalytic water oxidation activities and the 16% (n/n) Fe-doping sample exhibited the most excellent oxygen evolving activity. A lowered overpotential of 345 mV was achieved at a current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ with a Tafel slope of $54 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ for the 16% Fe-doping sample, which suggest that it can be applied as low cost and efficient oxygen catalyst for water splitting.

Keywords: water splitting; oxygen evolving reaction; cobalt-iron metal oxides; nanorods

0 引 言

氢能由于燃烧值高、来源丰富、绿色无污染使其成为最为理想的绿色二次能源之一^[1], 通过光驱动或直接电解水制氢是将太阳能、风能等非并网绿色能源转化为化学能最有前途的一种手段^[2-4]。作为电催化分解水的半反应, 发生在阳极的析氧催化过程涉及 4 个电子的转移, 其较差的析氧动力学反应及

较高的析氧过电位导致的水解制氢效率降低, 并且贵金属析氧催化剂(RuO_2 和 IrO_2)的使用限制了其大规模应用^[5]。因此, 新型、高效、廉价易得的析氧催化剂的研发是实现规模化水解制氢的关键。近年来, 人们广泛研究了第一过渡金属及其氧化物作为廉价易得析氧催化剂的性能, 如 Ni 基、Co 基、Fe 基、Mn 基等析氧催化剂^[6-12]。这些过渡金属基催化剂中尖晶石结构的 Co_3O_4 材料具有低成本、高活性等优点, 受到

收稿日期: 2016-11-14。收修改稿日期: 2017-01-06。

国家自然科学基金(No.51402205)和山西省基础研究计划(No.2015021058)资助项目。

*通信联系人。E-mail: jpli211@hotmail.com

广大研究者的关注^[13-15],但是其导电性差、活性表面积受限以及催化稳定性差等问题限制其替代 RuO_2 和 IrO_2 等贵金属催化剂从而实现商业化应用。研究证明,通过化学改性和结构改性可以进一步提高过渡金属氧化物催化剂的析氧性能;其中化学改性是通过元素掺杂合成二元或三元金属化合物^[16-17],结构改性是通过改变催化剂的纳米结构改变其导电性、亲水性、表面粗糙等物理性质,从而增加催化剂的催化活性位点^[13,15]。目前已有报道大部分从其中一方面进行改性去提高 Co_3O_4 材料的析氧催化活性,通过化学改性和结构改性耦合来提升 Co_3O_4 材料的催化性能的报道还较少。

基于此,我们采用简单的前驱体热解法制备了一系列一维 Fe 掺杂的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) 多孔纳米棒材料,并在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中测试了其电解水析氧催化性能,研究发现通过 Fe 掺杂和构筑一维纳米结构可以有效提升 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 材料的水解制氢性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化钴、七水合硫酸亚铁、氨三乙酸、乙醇均为分析纯,购于国药集团化学制药有限公司。异丙醇为分析纯,购于北京化工厂。氢氧化钾为分析纯,购于阿拉丁。全氟磺酸为分析纯,购于阿法埃莎(天津)化学有限公司。实验用水全为实验室自制的超纯水。

Hitachi SU8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM),IXRF SDD 2610 型能谱仪(EDS)工作电压为 15 kV;JEOL 2100F 型场发射高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM),工作电压为 200 kV;Rigaku MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪(XRD),石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$ 射线,波长 0.154 056 nm,管电压 30 kV,管电流 15 mA,样品的扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;Netzsch STA 449 F5 型同步热分析仪(TGA),空气气氛,升温速率 $2^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;Micromeritics Tristar II 3020 型 N_2 吸附仪;Thermo VG ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS);上海辰华 CHI660E 电化学工作站。

1.2 催化剂前驱体的制备

在烧杯中加入 6 mmol 不同物质的量之比的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 混合物以及 3 mmol 的氨三乙酸(NTA),再加入 60 mL 的异丙醇和 20 mL 的水($V_{\text{异丙醇}}:V_{\text{水}}=3:1$)。充分搅拌后将溶液转移到

100 mL 的水热反应釜中,在程序升温烘箱中以 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热到 180°C 并恒温 12 h。待其冷却到室温后对产物进行过滤,水洗、醇洗各 3 次后将产物在 80°C 真空烘箱中放置 12 h 烘干。

1.3 催化剂的制备

烘干的催化剂前驱体置于马弗炉中,以 $2^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率加热到 350°C 并恒温 3 h,得到的二元金属氧化物催化剂备用。

1.4 电极的制备

将 4 mg 催化剂加入 400 μL 超纯水、100 μL 和 20 μL 的萘酚的混合溶液中,超声均匀混合 40 min 得到墨水状催化剂悬浊液。移液枪量取 10 μL 催化剂浆料均匀滴涂到玻碳电极上(0.196 cm^2),自然晾干,得到一层均匀的催化剂薄膜(催化剂沉积密度为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

1.5 电化学测试

测试采用三电极体系,饱和 Ag/AgCl 电极为参比电极,铂网电极($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$)为对电极,所制玻碳电极作为工作电极,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液。循环伏安曲线测试的扫描速度为 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,极化曲线测试的扫描速度为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电压扫描范围均为 $0 \sim 0.8 \text{ V}(\text{vs Ag}/\text{AgCl})$ 。交流阻抗测试(EIS)在电压为 $0.63 \text{ V}(\text{vs Ag}/\text{AgCl})$ 下进行,频率为 $10^5 \sim 1 \text{ Hz}$ 。析氧稳定性测试分别测试了电流为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的计时电位曲线和电压为 $0.58 \text{ V}(\text{vs Ag}/\text{AgCl})$ 计时电流曲线,测试时间分别为 11 000 s。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

将制得的催化剂前驱体在空气气氛下进行了热解特性分析,如图 1 所示。由热重分析曲线可知随着 Fe 元素的掺杂,CoFe-NTA 前驱体的热失重开始温度降低,并且所有的催化剂前驱体在 350°C 下热失重完全,且所有前驱体热失重损失大约在 55%(w/w)左右,由此可知 CoFe-NTA 前驱体的分子式可以定义为 $(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{NTA}_2$ 。

为进一步研究所制得的催化剂的结构与组成,我们对其进行了 EDS、XRD 和 N_2 吸附测试。由图 2a 的 EDS 图谱和表 1 中 EDS 分析结果可知,从样品 a~f 的 Fe 含量依次增加,依次为 0%Fe,16%Fe,33%Fe,46%Fe,66%Fe 和 100%Fe,并且 Co 元素和 Fe 元素的比例与原始投料相一致。XRD 图(图 2b)显示,未掺杂 Fe 元素的样品的 XRD 图为纯相的

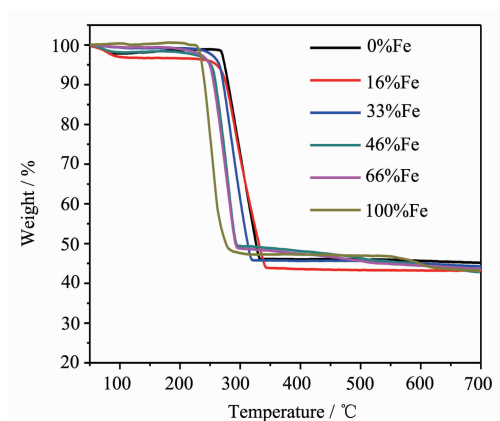


图1 不同铁含量催化剂前躯体的热重分析曲线

Fig.1 Variation of TG characteristics on the Fe-doping amounts

Co_3O_4 , 100%Fe 的样品为纯相的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。随着 Fe 含量的增加,其 XRD 衍射峰整体向小角度偏移,并且衍射峰逐渐变宽、变矮,说明随着 Fe 掺杂量的增加, Co_3O_4 中 Co^{2+} 离子逐渐被 Fe^{3+} 离子所取代形成 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米材料,随之造成晶胞体积变大,并且纳米材料的粒径逐渐变小。我们采用谢乐公式对各个催化剂材料 XRD 图中的最强峰进行了分析,得到的晶体粒径结果如图 2d 和表 1 所示,表明随着 Fe 掺杂量的增加可以明显降低 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米材料的晶体粒径。有相关研究表明,较小的晶粒尺寸可以具有更高的比表面积,从而具有更优异的催化性能。为验证这一点,我们对所制得的催化剂进行了 N_2 吸附测试,如图 2c 所示。所有材料的 N_2 吸附曲线均呈现

表 1 对比 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒催化剂的水氧化性能Table 1 Comparison of water oxidation properties for $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ nanorods catalysts

Samples	EDS composition	Crystalline size / nm	BET surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Overpotential / mV	Tafel slope / ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	R_{ct} / Ω
0%Fe	$\text{Co}_{0.74}\text{O}_{0.26}$	20.9	38	415	59	35.8
16%Fe	$\text{Co}_{0.64}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{0.24}$	10.6	89	345	54	10.7
33%Fe	$\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_{0.24}\text{O}_{0.26}$	8.3	141	384	55.5	17.5
46%Fe	$\text{Co}_{0.40}\text{Fe}_{0.34}\text{O}_{0.26}$	7.1	167	420	60.5	38.6
66%Fe	$\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.47}\text{O}_{0.28}$	5.9	195	435	63	40.2
100%Fe	$\text{Fe}_{0.69}\text{O}_{0.31}$	14.7	138	—	121	871

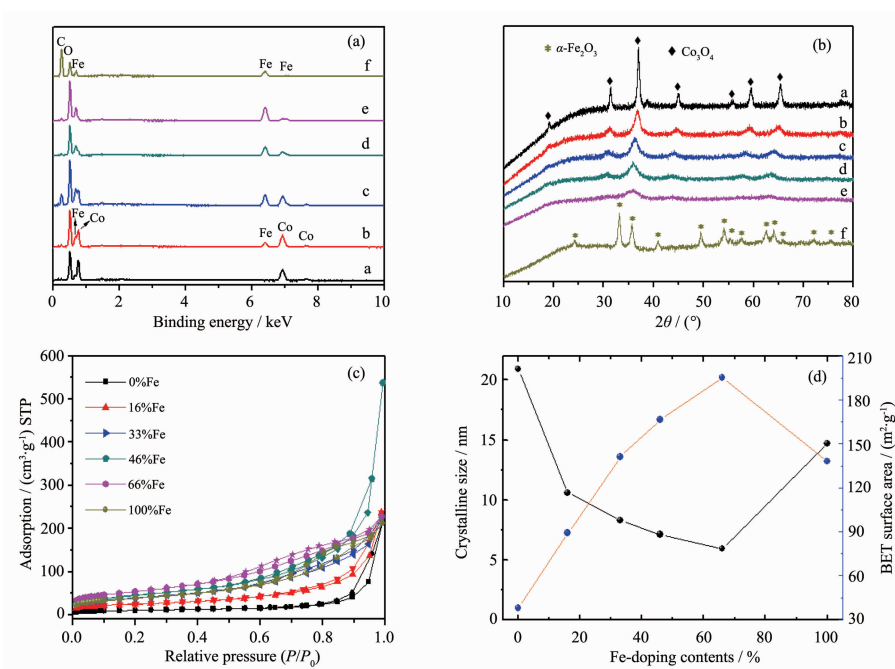


图2 不同铁含量催化剂(a)EDS;(b)XRD;(c)氮吸附曲线;(d)比表面积与晶粒尺寸随 Fe 含量的变化曲线

Fig.2 (a) EDS analysis of these $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ nanorods; (b) Powder XRD patterns of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ nanorods; (c) N_2 adsorption-desorption isotherm of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ nanorods; (d) Variation of crystalline size and BET surface area on the Fe-doping amounts

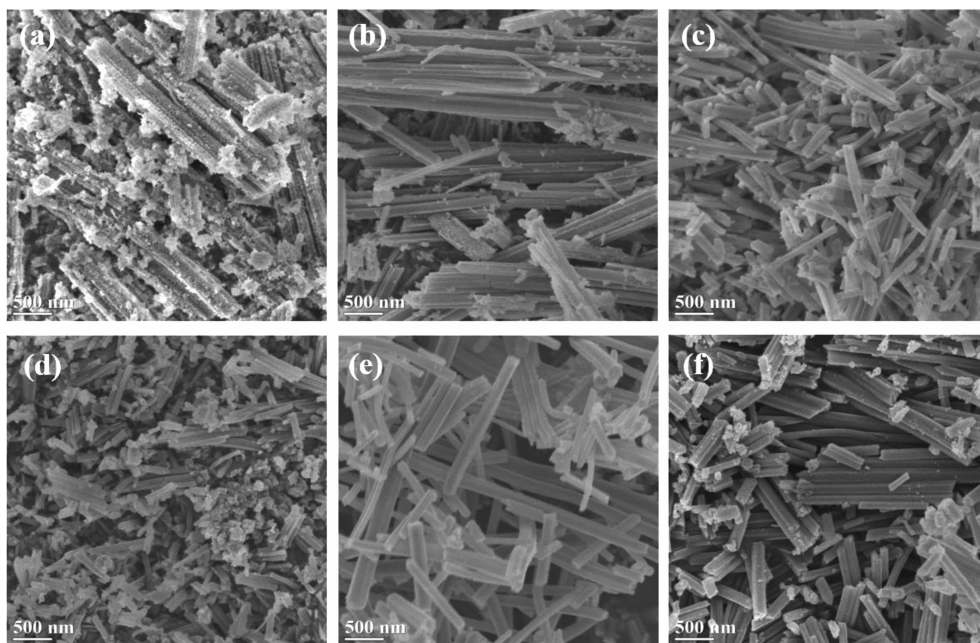
出典型的 IV 型吸脱附曲线,表明所制备的催化剂为多孔纳米材料。相关 BET 计算得到的比表面积结果(图 2d 和表 1)与晶粒尺寸结果呈正相关,即随着 Fe 掺杂量的增加,催化剂的比表面积明显增大。

将不同 Fe 掺杂量的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米材料进行 SEM 分析,如图 3 所示。由图可知,不同 Fe 掺杂量的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米材料均呈现为直径在 150 nm 左右的纳米棒形貌,而且这些纳米棒由更细小的小颗粒堆积而成。同时我们对 16%Fe 掺杂的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒进行了 TEM 和选区电子衍射(SAED)测试。从图 4a 可以看出,16%Fe 掺杂的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒的直径在 150 nm 左右,并且由大量直径 10 nm 左右的小颗粒组成,同时这些小颗粒之间的间隙形成了 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒的介孔结构,这与 SEM 的观测、XRD 和 BET 计算的结果是相一致的。样品的高分辨照片(HR-TEM,图 4b)显示材料的晶粒尺寸在 10 nm 左右,并且晶粒的边缘具有较多的缺陷。由图中的晶格条纹测量得到的晶面间距为 0.244 nm,对应为 Co_3O_4 的(311)晶面。同时,该材料的 SAED 图片(图 4c)可以观测到明显的连续的衍射环,由内到外分别对应着 Co_3O_4 的(311),(400)和(440)晶面,与 XRD 分析得到的结果相一致。进一步的研究 16%Fe 掺杂的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒的元素价态和组成,我们对其进行了 XPS 测试,结果如图 4d~f 所示。由图我们

可以明显的观测到 $\text{Co}2p_{1/2}$ 、 $\text{Co}2p_{3/2}$ (图 4d) 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 、 $\text{Fe}2p_{3/2}$ (图 4e)XPS 特征峰,说明 Fe^{3+} 离子部分取代 Co^{2+} 掺杂进入 Co_3O_4 。同时,拟合得到的 $\text{O}1s$ 高分辨谱(图 4f)显示对应的 $\text{O}_1\sim\text{O}_4$ 谱分别为晶格氧、表面-OH,-OOH 和吸附的水,说明材料的表面具有更多亲水性的-OH,-OOH 等基团,这些被证明是更有利于析氧催化过程的^[18]。

2.2 催化剂的析氧催化性能

为了验证不同 Fe 掺杂量的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒的催化性能,我们在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中测试了其电解水析氧性能。如图 5 循环伏安测试曲线所示,电极在循环过程中均表现出闭合的曲线,说明制得的材料具有较好的电化学可逆性。Fe 元素的掺杂能够明显提升 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒的析氧电流密度,材料的析氧电流密度随着 Fe 含量的增加呈现出先升高后降低的趋势,16%Fe 掺杂的材料具有最大的析氧电流密度,其析氧电流在 400 mV 过电位下即可达到 $150\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。极化曲线测试(图 6a)进一步验证了循环伏安的测试结果,材料的析氧过电位随着 Fe 掺杂量的增加先降低而后升高,16%Fe 的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的析氧过电位为 345 mV,远远低于其他 Fe 掺杂的材料和纯 Co_3O_4 ,进一步说明 Fe 掺杂能够明显促进材料的电催化析氧性能。Tafel 曲线(图 6b)显示,16%Fe 掺杂的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$



(a)0%Fe; (b)16%Fe; (c)33%Fe; (d)33%Fe; (e)46%Fe; (f)66%Fe

图 3 不同铁含量催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM images of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ nanorods

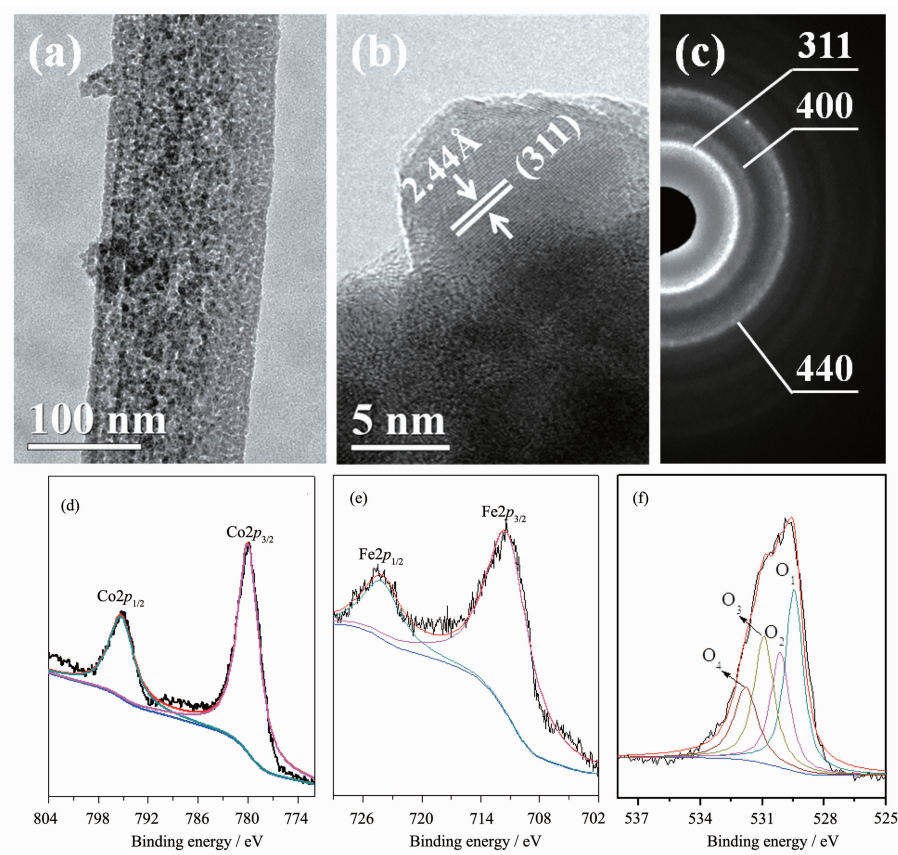


图4 16%Fe 催化剂的表征: (a) TEM 图; (b) HR-TEM 图; 插图:FFT 模式; (c) SAED 模式, 高分辨的 XPS 能谱; (d) Co2p; (e) Fe2p; (f) O1s

Fig.4 Characterization of 16%Fe catalyst (a) TEM image; (b) HR-TEM image, inset: corresponding FFT pattern; (c) SAED pattern, High-resolution XPS spectrum; (d) Co2p; (e) Fe2p; (f) O1s

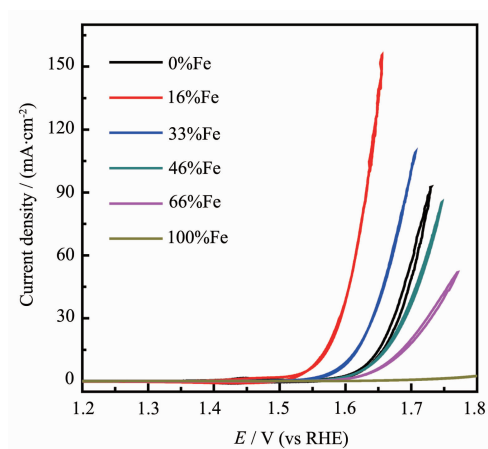


图5 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 催化剂的 CV 曲线
Fig.5 CV curves of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ catalysts

纳米棒同样具有最低的 Tafel 斜率 ($54 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 表 1), 说明其具有最快的析氧催化动力学性能, 并且与已报道的 Co 基析氧催化材料相比, 本实验制备的 16%Fe 掺杂的多孔纳米棒具有更优异的析氧催化性能(表 2)。

材料的循环伏安曲线、极化曲线和 Tafel 曲线都显示 16%Fe 掺杂的材料具有最优的析氧催化性能, 但是 XRD 和 BET 结果显示该材料不具有最小的晶粒尺寸和最大的比表面积, 这说明材料的晶粒尺寸和比表面积不是影响材料析氧催化性能的主要因素。这些材料的析氧性能与其晶粒尺寸、比表面积的趋势差异可能与材料的不同导电性能、亲水性等有关。为验证这一点, 我们对不同 Fe 掺杂量的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒电极进行了 EIS 测试。如图 7 所示, 所有电极材料的 EIS 曲线由溶液电阻和电荷传递电阻组成。所有电极的溶液内阻均为 $\sim 4 \Omega$, 而电荷传递电阻 R_{ct} 随着 Fe 掺杂量的增加而减小(表 1), 其中 16%Fe 掺杂样品具有最低的电荷传递电阻 (10.7Ω), 说明 Fe 掺杂能够提升材料的电荷传递能力, 从而促进其析氧催化性能, 这也是 16% Fe 掺杂样品具有最优的析氧催化性能的直接原因。当 Fe 掺杂量(46%Fe)进一步增大, 材料的电荷传递电阻反而增大, 从而不利于其析氧过程中的电荷传递, 这与

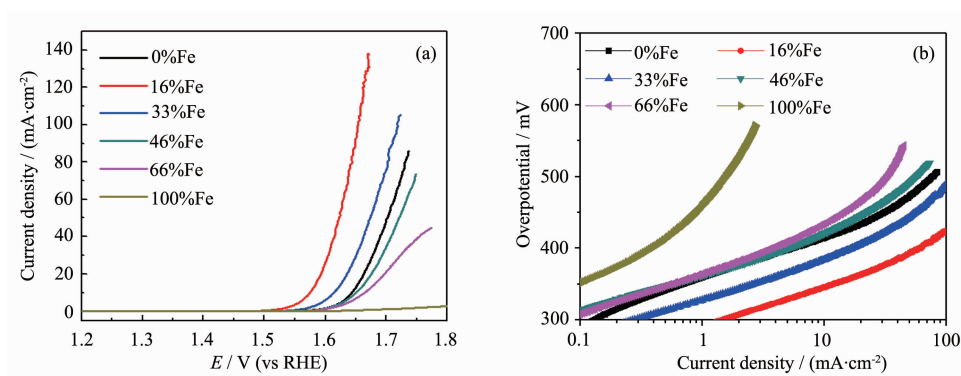
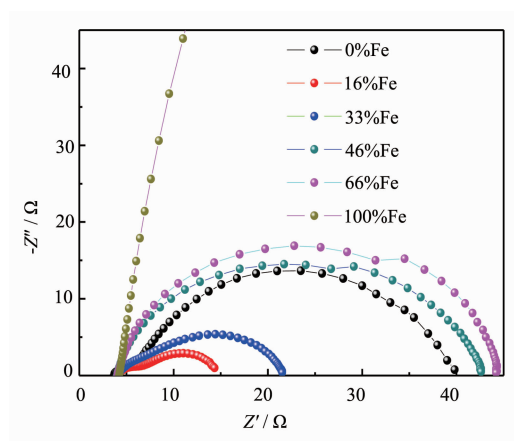
图 6 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 催化剂(a) 稳态极化曲线和(b) 塔菲尔曲线Fig.6 (a) Polarization curves and (b)Tafel plots of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ catalysts

表 2 各种催化剂水氧化性能的对比

Table 2 Comparison of water oxidation performances

Catalyst	Substrate	Overpotential@10 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ / mV(vs RHE)	Tafel slope / ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	Electrolyte	Reference
Co_3O_4 nanosheets	Ti	540	234	0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH	[13]
Co_3O_4 nanoparticles	GC*	420	82	1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH	[19]
$\text{Fe}/\text{mCo}_3\text{O}_4$	GC	380	40	1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH	[20]
$\text{FeNi}/\text{mCo}_3\text{O}_4$	GC	410	87.2	1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH	[21]
NiCo-LDH	CP*	367	40	1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH	[22]
NiCo-LDH	Ni foam	420	113	0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH	[23]
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{C}$	CP	370	82	0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4	[23]



*GC=glassy carbon electrode, CP=carbon paper.

图 7 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 的 EIS 曲线Fig.7 EIS curves of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ catalysts

循环伏安、极化曲线测试等结果是相一致。说明影响这些材料电催化析氧性能的主要因素不是材料的晶粒尺寸和比表面积,而是材料的导电性能。

催化材料在电解水过程中的稳定性对其实用化具有重要的影响,为此我们测试了 16%Fe 掺杂样品的析氧测试稳定性能。如图 8 所示,所制备电极在电

流为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 计时电位曲线显示测试 11 000 s 后电压没有明显上升,而在过电位 350 mV 下测试的计时电流除了开始阶段由于气泡脱附造成的锯齿

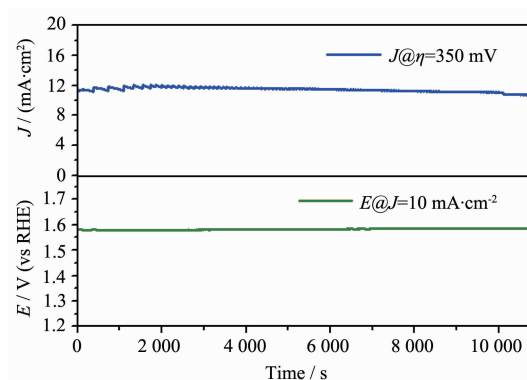
图 8 16%Fe 的催化剂的(a)过电位为 350 mV 的计时电流曲线和(b)电流密度为 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的计时电位曲线

Fig.8 Chronoamperometric response at a constant overpotential of 350 mV and chronopotentiometric curve at a constant current of $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ for $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ nanorods (16% Fe)

状曲线外,在 11 000 s 内测试得到的电流密度也保持了较好的稳定性,说明这种一维 Fe 掺杂的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) 多孔纳米棒材料是一种高效、稳定的水解制氢用析氧催化剂。

3 结 论

我们通过简单的热分解 CoFe 基配位聚合物前驱体制备了不同 Fe 掺杂量的一维 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ ($0 \leq x \leq 1$) 多孔纳米棒并将其作为析氧催化剂用于电解水制氢。研究发现 Fe 掺杂能够明显降低材料的晶粒尺寸、提升材料的比表面积,其中 16%Fe 掺杂的材料具有最优的电催化析氧性能,其在电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 下过电位为 345 mV, Tafel 斜率为 $54 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, 并且显示出良好的析氧催化稳定性。廉价易得、稳定高效的 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$ 纳米棒有可能成为潜在的电解水制氢用催化剂。

参考文献:

- [1] XU Wei (许伟), TAO Zhan-Liang (陶占良), CHEN Jun (陈军). *Progress in Chemistry*(化学进展), **2006**,**18**(2/3):200-210
- [2] WEN Fu-Yu(温福宇), YANG Jin-Hui(杨金辉), ZONG Xu (宗旭), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展), **2009**,**21**(11):2285-2302
- [3] Joya K S, Joya Y F, Ocakoglu K, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**(40):10426-10437
- [4] LI Cao-Long(李曹龙), WANG Fei(王飞), TANG Yuan-Yuan (唐媛媛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**,**32**(8):1375-1382
- [5] HE Yang-Hua(何杨华), XU Jin-Ming(徐金铭), WANG Fa-Nan(王发楠), et al. *Progress in Chemistry*(化学进展), **2016**,**35**(7):2057-2062
- [6] SHI Hua-Yun(施华韵), LU Tong-Bu(鲁统部). *Chin. Sci. Bull.* (科学通报中文版), **2014**,**59**(17):1603-1616
- [7] Singh A, Spiccia L. *Coord. Chem. Rev.*, **2013**,**257**(17/18):2607-2622
- [8] Xu K, Chen P, Li X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(12):4119-4125
- [9] Huang J, Chen J, Yao T, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, **54**(30):8722-8727
- [10] Liu X, Jia H, Sun Z, et al. *Electrochem. Commun.*, **2014**,**46**:1-4
- [11] Zhao Q, Yu Z, Yuan W, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, **37**(18):13249-13255
- [12] Jiao F, Frei H. *ChemInform*, **2010**,**3**(8):1018-1027
- [13] Xu L, Jiang Q, Xiao Z, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(17):5277-5281
- [14] Li L, Tian T, Jiang J, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**294**:103-111
- [15] Du S, Ren Z, Zhang J, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(38):8066-8069
- [16] Burke M S, Kast M G, Trotochaud L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(10):3638-3648
- [17] Zhang B, Zheng X, Voznyy O, et al. *Science*, **2016**,**352**(6283):333-337
- [18] Friebe D, Louie M W, Bajdich M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(3):1305-1313
- [19] Wang Y, Zhou T, Jiang K, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2014**, **4**(16):1400696
- [20] Xiao C, LU X, Zhao C. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(70):10122-10125
- [21] Liang H, Meng F, Caban-Acevedo M, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**(2):1421-1427
- [22] Jiang J, Zhang A, Li L, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**278**:445-451
- [23] Yang X, Li H, Lu A Y, et al. *Nano Energy*, **2016**,**25**:42-50