

高效一维豆荚状 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 异质结构电催化剂的制备及析氧反应性能

陈红¹, 张杭¹, 付思雨¹, 张鑫², 牟佳佳¹

(1. 北华大学理学院, 2. 材料科学与工程学院, 吉林 132013)

摘要 针对析氧反应(OER)催化剂活性低、反应速率差的问题, 构建纳米异质结催化剂是提升析氧反应动力学性能的高效方法. 本文通过静电纺丝结合硫化煅烧两步法, 设计并制备了一种一维豆荚状 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 异质结构. 通过调控硫化温度(350~550 °C), 优化了 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 的异质界面结构与组分协同效应. 结果显示, 在450 °C的硫化样品($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$)中, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 纳米片均匀负载于 NiFe_2O_4 纳米棒表面, 形成稳定的异质界面, 并伴随 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 多价态共存及氧空位富集. 电化学测试结果表明, 该材料在1 mol/L KOH中展现出优异的析氧性能: 在10和50 mA/cm²电流密度下的过电位分别为344和396 mV, Tafel斜率低至40.7 mV/dec, 同时电化学活性面积有所提升. 该材料性能提升的主要机制为: 异质界面处的电子再分布促进了活性位点暴露, 氧空位加速了电荷转移, 而一维豆荚结构增强了传质效率与结构稳定性.

关键词 析氧反应; 异质界面; 电荷转移; 一维豆荚结构

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250156

Fabrication of Highly Efficient 1D Pod-like $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ Heterogeneous Electrocatalysts for Enhanced Oxygen Evolution

CHEN Hong¹, ZHANG Hang¹, FU Siyu¹, ZHANG Xin², MU Jiajia^{1*}

(1. College of Science, 2. School of Materials Science and Engineering,
Beihua University, Jilin 132013, China)

Abstract To address the challenges of insufficient activity and sluggish kinetics in oxygen evolution reaction (OER) catalysts, this study innovatively designed and synthesized a one-dimensional pod-like $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ heterojunction material *via* a two-step method combining electrospinning and sulfurization calcination. By regulating the sulfurization temperature (350—550 °C), the interfacial heterostructure and component synergy were optimized. Characterization results revealed that the sample sulfurized at 450 °C ($\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$) exhibited that $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ nanosheets uniformly anchored on NiFe_2O_4 nanorods, forming a stable heterointerface with coexisting $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ multivalent states, along with enriched oxygen vacancies. Electrochemical tests demonstrated outstanding OER performance in 1 mol/L KOH, achieving low overpotentials of 344 and 396 mV at current densities of 10 and 50 mA/cm², respectively, and a Tafel slope of 40.7 mV/dec. The Electronic redistribution at the heterointerface enhanced exposed active sites and oxygen vacancies accelerated charge transfer. The one-dimensional pod-like structure improved mass transport efficiency and structural stability. This work provides a new paradigm for

收稿日期: 2025-06-05. 网络首发日期: 2025-07-07.

联系人简介: 牟佳佳, 女, 博士, 副教授, 主要从事半导体发光催化气敏方面的研究. E-mail: allthat2010@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51602006)、吉林省科技厅项目(批准号: YDZJ202401389ZYTS, YDZJ202301ZYTS276)、吉林省教育厅项目(批准号: JJKH20230056KJ)和北华大学大学生创新训练项目(批准号: S202410201092)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.51602006), the Foundation of Science and Technology Department of Jilin Province, China(Nos.YDZJ202401389ZYTS, YDZJ202301ZYTS276), the Foundation of the Department of Education of Jilin Province, China (No.JJKH20230056KJ) and the College Student Innovation Training Program of Beihua University, China(No.S202410201092).

the rational design of transition metal-based heterojunction catalysts through structure-performance synergy, offering valuable insights for advancing efficient water-splitting technologies.

Keywords Oxygen evolution reaction; Heterointerface; Charge transfer; One-dimensional pod-like structure

随着对清洁能源需求的日益增长,水分解技术受到广泛关注.然而,析氧反应(OER)的缓慢动力学严重限制了其大规模应用^[1-3].贵金属基催化剂虽表现出优异的水分解活性,但其稀缺性和不稳定性阻碍了实际应用^[4-6].因此,开发高效、低成本的电催化剂以提升OER性能,对推动水分解技术的实用化进程至关重要^[7,8].过渡金属氧化物纳米材料(如尖晶石型NiFe₂O₄)因其具备本征催化活性、结构可调性和低成本等优势,被视为替代贵金属的潜力材料^[9,10].然而,NiFe₂O₄的较高过电势和较差的导电性严重制约其OER性能.据报道,异质界面的构建被认为是促进内部电荷迁移和转移的最有效策略之一^[11].通过异质边界,可以在界面处自发产生一个局部内置电场,从而促进电荷迁移和传导.此外,异质结构中的相界面往往会引起晶格失配和畸变,从而导致催化剂中产生空位^[12].如,He等^[13]通过制备嵌入含有异质结构和硒空位的晶体状Co/Fe-CNT(碳纳米管)的纳米棒,异质结构自发形成的内部电场强烈促进了电荷传输,并显著增强了光催化性能.Na等^[14]制备N,S共掺杂CNT(NiCo/NiCo₂S₄@NSCNT)包裹的NiCo/NiCo₂S₄纳米颗粒,其NiCo/NiCo₂S₄异质结构改善了氧化还原性能和电荷转移能力.他们通过形貌调控、纳米化设计及与活性材料复合等策略[如构建NiFe₂O₄/FeNi₂S₄,P-FeNiO/CNS,NiFe₂O₄/CNTs和S-NiFe₂O₄/NF(纳米纤维)等复合材料],显著提升了其导电性和催化性能^[15-18].尽管如此,NiFe₂O₄基催化剂仍面临动力学迟滞和过电势偏高的问题,且其OER活性不足进一步限制了水解效率.因此,设计兼具高OER催化活性的NiFe₂O₄基材料仍是当前研究的关键问题^[19,20].

硫基过渡金属化合物(TMDs,如NiS,FeS)因其储藏资源丰富、成本低廉及独特的二维结构特性,在OER催化领域展现出广阔的前景^[21,22].如Tong等^[23]在泡沫镍上生长NiFe PBA-S/NF,促进了衬底与催化剂之间的有效电子传导,在具有较高浓度Cl⁻的碱性模拟海水中表现出较高的OER活性.Gao等^[24]报道了一种新型富含Vo的镍铁层状双氢氧化物纳米片包裹的镍钴杂化硫化物(Ni₃S₂-Co₉S₈@NiFe LDH-Vo)在泡沫镍上原位生长,作为高效的电催化剂来提高OER性能.然而,TMDs的本征不稳定性及其与NiFe₂O₄的界面失配问题,导致NiFe₂O₄/TMDs异质结构的可控合成与性能优化面临瓶颈.尽管过渡金属氧化物与TMDs的协同效应已被广泛探讨,但异质界面处的电子转移机制、几何构效关系及其对催化动力学的调控作用仍缺乏直接实验证据.因此,开发高性能NiFe₂O₄/TMDs复合催化剂并深入揭示其异质结构协同增强机制,对指导高效OER催化剂的设计具有重要意义.

本文通过两步法成功构建了一种新型一维NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S电催化剂.该异质结构呈现独特的豆荚状纳米结构,其中,Ni_xFe_{1-x}S纳米片原位生长于NiFe₂O₄表面.通过NiFe₂O₄与Ni_xFe_{1-x}S的协同效应,在OER中表现出显著优于传统NiFe₂O₄基催化剂的电催化活性.为设计高效异质结构电催化剂提供了新的理论指导,扩展了OER材料体系的可能性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙酰丙酮铁(C₁₅H₂₁FeO₆,分析纯)、醋酸镍[Ni(CH₃COO)₂·4H₂O,分析纯]、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,分析纯)、聚丙烯腈(分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、硫化亚铁(FeS,分析纯)、硫酸(H₂SO₄,纯度70%)和氢氧化钾(KOH,纯度≥85.0%),国药集团化学试剂有限公司;去离子水(电阻率≥18.25 MΩ·cm).

Hitachi S-4800场发射扫描电子显微镜(FESEM,工作电压10 kV),日本日立公司;JEOL JEM-2100F透射电子显微镜(TEM,工作电压200 kV),日本电子株式会社;Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪(XRD,辐射源Cu Kα),荷兰帕纳克公司;KRATOS Axis Ultra D1d型X射线光电子能谱仪(XPS,hν=1486 eV),日本岛津集团;CHI 760E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 一维 NiFe_2O_4 纳米纤维的合成 采用静电纺丝法制备一维 NiFe_2O_4 纳米纤维. 首先, 将 0.67 g 乙酰丙酮铁和 0.33 g 醋酸镍溶解于 16.6 g N,N -二甲基甲酰胺与 2.4 g 聚丙烯腈的混合溶液中. 随后, 对溶液进行周期性超声处理, 程序设置为 10 s 超声工作与 5 s 间歇交替循环, 持续 10 min, 之后继续磁力搅拌 1 h 以获得均匀分散的溶液. 将所得悬浮液转移至静电纺丝装置中, 使用内径 1 mm 的注射器装载溶液. 在距针头 20 cm 处放置镍网收集器, 并通过高压电源为喷丝头施加 20 kV 电压. 最终将收集的纤维产物在空气中于 500 °C 下煅烧 2 h, 得到一维 NiFe_2O_4 纳米纤维.

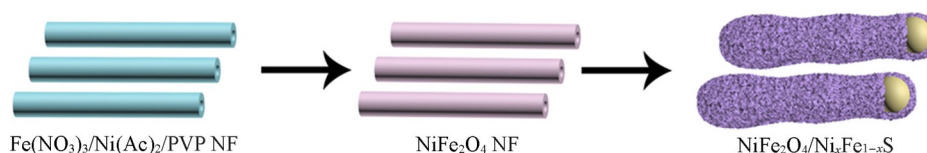
1.2.2 一维 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 异质结构的合成 采用煅烧法制备一维 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 异质结构. 在 N_2 与 H_2S 的混合气氛中对合成的一维 NiFe_2O_4 纳米纤维进行硫化处理: 将上述制备的 NiFe_2O_4 纳米纤维置于管式炉中, 在 N_2 与 H_2S 的混合气氛下进行反应. 其中, 通过向 FeS 中加入 H_2SO_4 , 反应生成 H_2S 气体, 并与 N_2 气一同通入反应体系. 硫化过程: 以 2 °C/min 的升温速率将温度升至目标温度 (350, 450 和 550 °C), 并在该温度下恒温保持 2 h, 反应完成后在 N_2 气氛下自然冷却至室温. 所得样品依据其硫化温度分别命名为 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-350}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-550}$.

1.2.3 电化学性能测试 所有电化学测试均采用三电极系统在电化学工作站上进行. 电解液为 1 mol/L N_2 饱和 KOH 溶液, 以碳棒作为对电极, Hg/HgO 电极作为参比电极, 负载 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 催化剂的玻碳电极 (GC) 作为工作电极. 测试前, 向电解液中通入 N_2 气 30 min 以去除溶解氧. 根据能斯特方程 $E(\text{RHE})=E(\text{Hg/HgO})+0.098+0.0592\text{pH}$, 将所有电位校准至可逆氢电极电势 (RHE), 并对极化曲线进行内阻 (IR) 校正. 在 5 mV/s 扫描速率下采用线性扫描伏安法 (LSV) 测量材料的极化曲线^[25]. 在 0~0.1 V (OER) 电势下, 用循环伏安 (CV) 曲线测量材料的电化学活性面积.

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 合成流程如 Scheme 1 所示. 将乙酰丙酮铁与醋酸镍溶解于 N,N -二甲基甲酰胺中形成均一溶液, 经静电纺丝并在 400 °C 煅烧 5 h 后制得中空 NiFe_2O_4 纤维 (直径约 200 nm, 图 S1, 见本文支持信息), 其内部中空区域清晰可见 [图 S1(B)]; 该纤维在 $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 气体 (体积比 5:95) 中以 2 °C/min 的速率升温至目标温度 (350/450/550 °C) 并硫化 2 h, 经 N_2 气冷却后得到样品 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-350}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-550}$.



Scheme 1 Synthesis process of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$

$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 的形貌如图 1 所示. 在 H_2S 气氛中煅烧后, 大量纳米片附着于 NiFe_2O_4 表面 [图 1(A)~(C)], 表明 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 的形成. 通过 TEM 进一步解析异质结构 [图 1(D)~(F)], NiFe_2O_4 纳米纤维转变为豌豆荚状纳米棒, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 纳米片生长于其表面 [图 1(D)和(E)].

NiFe_2O_4 纳米棒直径 (100~200 nm) 与原始纳米纤维相近, 显著小于传统的尖晶石氧化物材料, 从而暴露出更多活性位点. 通过图 1(F) 可以看到样品表面存在明显的异质界面, 测量晶格条纹间距为 0.191 nm, 与 NiFe_2O_4 的 (331) 晶面相符, 表面的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 纳米片呈显出多晶形貌. 由于其较低的焙烧温度, $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 结晶度较低, 选区电子衍射 [SAED, 图 1(F) 插图] 证实了这一特征. 较低的结晶度有利于在 OER 反应中实现活性位氢氧化物的原位转化, 加速其吸脱附动力学, 提升催化性能.

对比样品 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-350}$ (图 S2, 见本文支持信息) 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-550}$ (图 S3, 见本文支持信息) 的形貌可见, 低温 (350 °C) 煅烧时, 样品呈棒状结构但结晶度低、晶粒尺寸小, 导致导电性差且催化性能受限; 而高温 (550 °C) 煅烧时, 表面的 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 纳米片消失 (图 S3). 高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (STEM) 照片 [图 2(A)] 和元素分布图 [图 2(B)~(E)] 表明, Fe, Ni, S, O 元素在

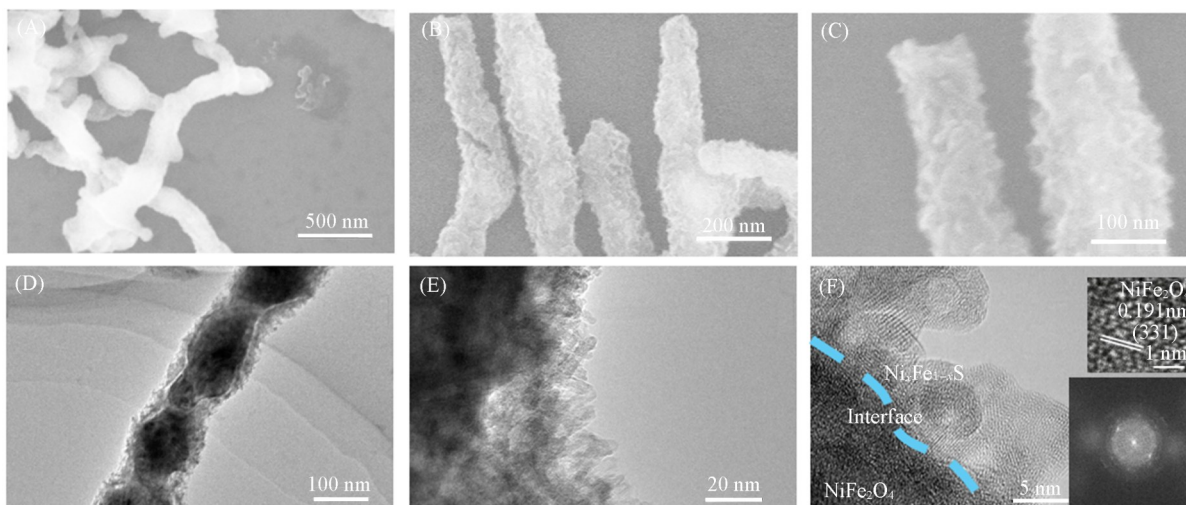


Fig. 1 SEM(A—C) and TEM images(D—F) of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$
Above inset of (F): the lattice spacing of NiFe_2O_4 ; below inset of (F): SAED.

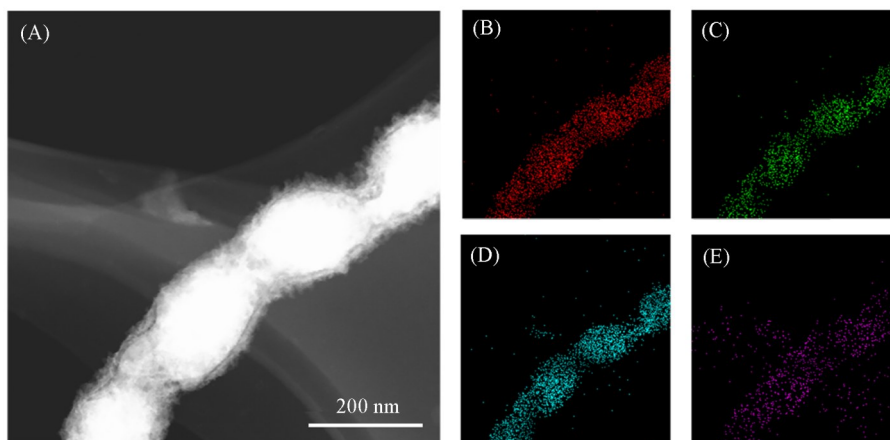


Fig. 2 STEM image(A), elemental mappings of Fe(B), Ni(C), S(D) and O(E) of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$

$\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 中均匀分布, 证实其成功合成. 综上, 通过精确调控煅烧温度, 成功制备出由豌豆荚状 NiFe_2O_4 纳米棒与 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 纳米片构成的异质结构.

图3为在 H_2S 氛围下不同温度焙烧 2 h 的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 的 XRD 谱图. 可见, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-350}$ 的衍射峰与 NiFe_2O_4 (JCPDS No. 74-2081) 相匹配, 说明在 350°C 下没有形成 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 异质结构, 这一结果与 SEM 和 TEM 照片一致. 当碳化温度升高时, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-550}$ 的所有衍射峰与 FeSO_4 (JCPDS No. 17-0873), NiFe_2O_4 (JCPDS No. 74-2081) 和 Ni, Fe 硫化物 (JCPDS No. 44-1418) 的衍射峰匹配良好, 但是 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 的衍射峰强度比 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-550}$ 有所下降^[26,27]. FeSO_4 衍射峰的出现可以归因于样品表面被部分氧化.

通过 XPS 对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 的化学态及表面组成进行表征(图4). 宽扫描 XPS 谱证实材料中仅存在 Ni, Fe, O 和 S 4 种元素, 且无杂质峰, 表明样品具有较高纯度[图 4(A)]. 进一步分峰拟合显示, Fe_{2p} XPS 光谱在结合能为 711.4 eV ($\text{Fe}_{2p_{3/2}}^{2+}$),

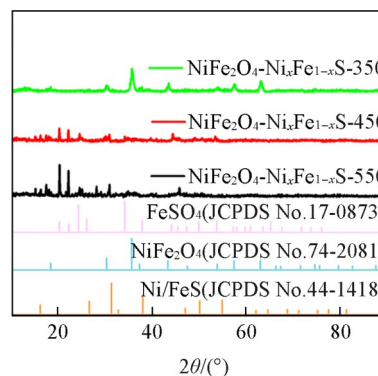


Fig. 3 XRD patterns of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$

713.7 eV($\text{Fe}^{3+}_{2p_{3/2}}$), 721.1 eV($\text{Fe}^{2+}_{2p_{1/2}}$)和725.5 eV($\text{Fe}^{3+}_{2p_{1/2}}$)处呈现4个特征峰[图4(B)],表明 Fe^{2+} (来源于 FeS 相)与 Fe^{3+} (来源于 NiFe_2O_4 相)共存,这与SEM和TEM观测到的异质结构一致^[28].在 Ni_{2p} XPS光谱中,873.95和856.35 eV处的峰分别归属于 Ni^{2+} 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 轨道,而880.22和861.20 eV处的卫星峰则证实 Ni^{3+} 的存在[图4(C)],表明异质界面处存在显著的电子相互作用^[29].此外, S_{2p} XPS光谱在163.0 eV($\text{S}_{2p_{3/2}}$)和168.1 eV($\text{S}_{2p_{1/2}}$)处的双峰进一步验证了硫化物相的形成[图4(E)].值得注意的是, O_{1s} XPS光谱在533.5 eV处的特征峰可归属为氧空位[图4(F)],其强度表明硫化过程诱导了大量氧空位缺陷^[30].结合 C_{1s} XPS光谱中284.8 eV处的C—C键信号[图4(D)],源自表面吸附碳,可推断氧空位与高价态金属离子($\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{3+}$)的协同作用有效优化了材料电子结构:一方面,氧空位作为活性位点促进了 H_2O 分子的吸附与解离;另一方面,高价态金属离子加速了电荷转移过程,从而显著提升了OER电催化性能^[31].

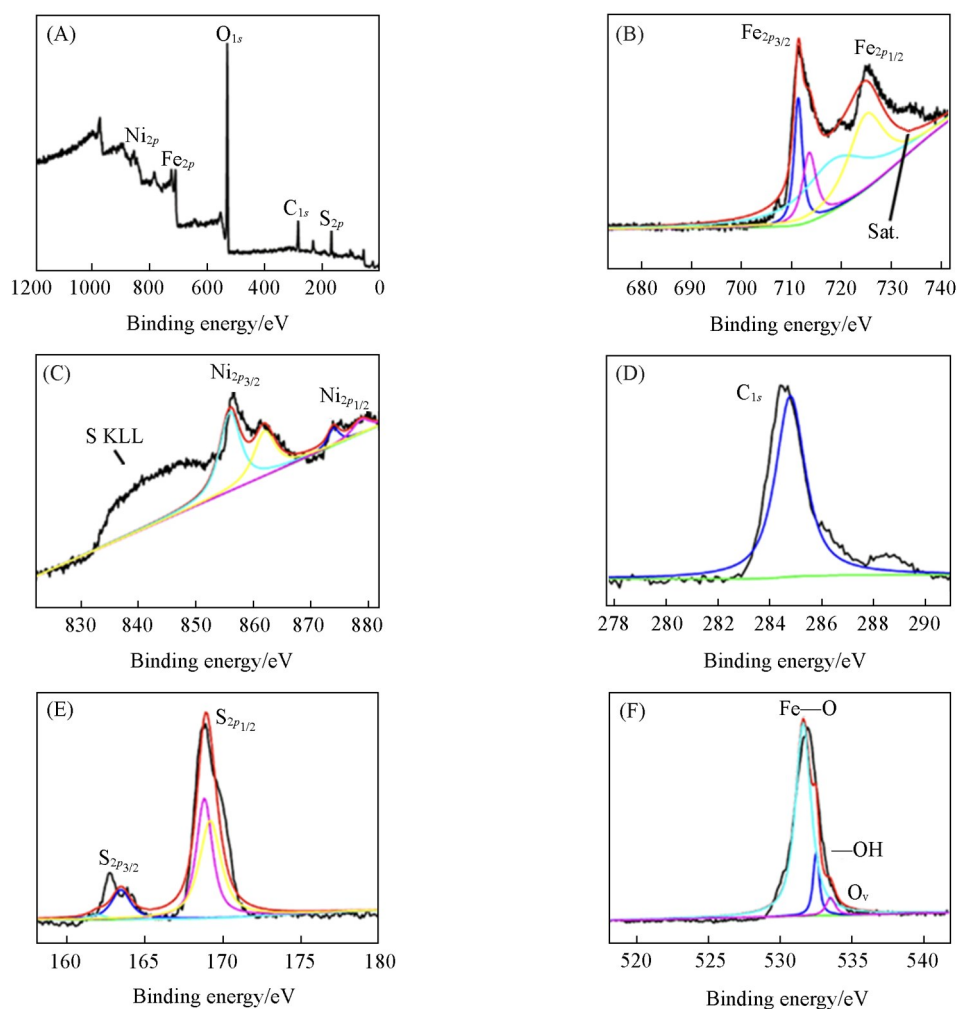


Fig. 4 Survey(A), Fe_{2p} (B), Ni_{2p} (C), C_{1s} (D), S_{2p} (E) and O_{1s} (F) XPS spectra of $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$

2.2 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 析氧反应催化性能

采用三电极体系在1 mol/L N_2 气饱和KOH溶液中对 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 系列催化剂进行OER性能测试.在350 °C下制备得到的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-350}$ 并没有形成异质结构,同时,由于初始的 NiFe_2O_4 纤维未经焙烧,几乎没有电化学性能,因此在性能测试中,将 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-350}$ 视作单一成分 NiFe_2O_4 进行比较.图5(A)为通过LSV(扫描速率5 mV/s)获得的极化曲线,可见,当电流密度为10 mA/cm^2 时, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-350}$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-550}$ 的过电位分别为355, 344和353 mV;当电流密度提升至50 mA/cm^2 时,过电位进一步分别升高至467, 396和404 mV.其中,

NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 表现出最优的 OER 活性, 其性能显著优于未形成异质结构的 NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-350. 为了进一步探究反应动力学机制, 通过 LSV 曲线计算得到 Tafel 斜率[图 5(B)]. NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-350, NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 和 NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-550 的 Tafel 斜率分别为 69.32, 40.70 和 57.23 mV/dec. NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 的 Tafel 斜率最小, 表明其具备最快的 OER 反应动力学过程^[32,33], 这与过电位的测试结果一致^[34]. 此外, 通过电化学双电层电容(C_{dl})测定评估催化剂的电化学活性面积(ECSA). 结果显示, NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-350 与 NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 的 C_{dl} 值相近, 而 NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-550 的 C_{dl} 值显著降低[图 5(C)]. 结合 ECSA 分析可知, NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S 异质结构的形成在保留了高活性面积的前提下提升了其本征催化活性[图 5(D)], 从而提升了催化效率, 其中, NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 因兼具高活性位点密度与快速电荷传输特性, 展现出最佳的综合性能. 为了验证 NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 催化剂的稳定性, 在 1.58 V 的电位下进行了计时电流测试[图 5(E)]. 可见, 在 1 mol/L KOH 中连续运行 100000 s(约 27.8 h)后, NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 的电流密度下降约 10.1%, 这一轻微的衰减主要可归因于长时间强碱性 OER 条件下电极表面发生的轻微重构与钝化. 在此过程中, 材料表面动态演化形成了一层薄而稳定的氧氢氧化物活性层, 该层在有效保护材料体相结构免受进一步腐蚀的同时, 可能对电荷转移过程或活性位点的暴露产生微小的限制作用. 此外, 活性位点的轻微损失或导电网络的微小调整也可能是影响因素之一. 尽管如此, 这种程度的衰减显著低于许多已报道的非贵金属 OER 催化剂^[32,33], 充分证明了 NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 复合材料在苛刻条件下的结构强健性和稳定性优势.

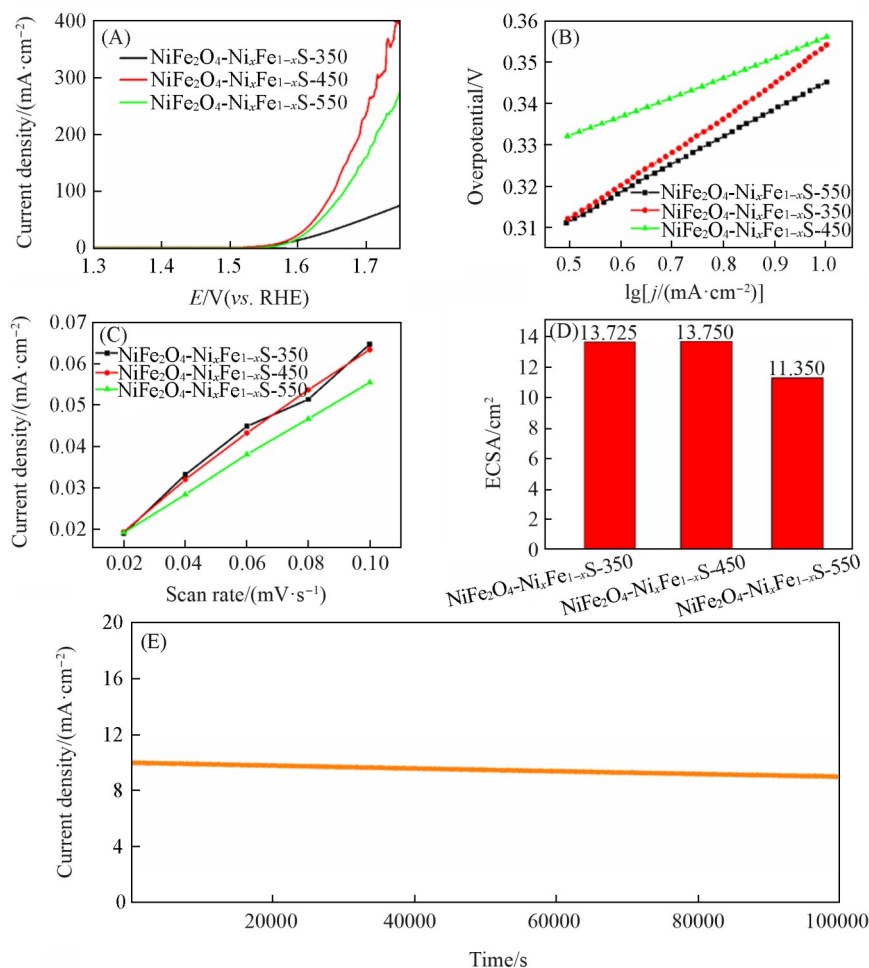


Fig. 5 OER polarization curves(A), Tafel plots(B), double-layer capacitance(C) and electrochemically active surface area(D) of the samples, chronoamperometry measurement of NiFe₂O₄-Ni_xFe_{1-x}S-450 for 100000 s(E)

2.3 密度泛函理论计算

为了深入探究性能的增强机制,开展了密度泛函理论(DFT)计算. 构建了3种模型: NiFe_2O_4 , NiFeOS 和 NiFeS , 其中, NiFe_2O_4 与 NiFeS 为单一组分, NiFeOS 代表二者形成的异质界面结构. 通过计算 $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiFeS}$ 界面的电荷密度差[图6(A)], 并结合 $\text{NiFeOS}(001)$ 晶面的二维电子密度差映射分析, 直接观察到异质界面处因原子相互作用引发的电荷重分布现象, 且电荷由 NiFeS 流向 NiFe_2O_4 . 进一步计算分波态密度(PDOS)[图6(B)~(D)], 可以看到, 在形成异质结构之后, Fe 的 $3d$ 轨道明显向费米能级移动, 其在费米能级处的态密度达到了 39.45 states/eV , d 带中心相比于形成异质结构前(-0.399 eV)明显左移(-1.2216 eV), 证明了其对于中间体的有效吸附, 有利于促进界面电荷迁移效率, 从而提升催化性能.

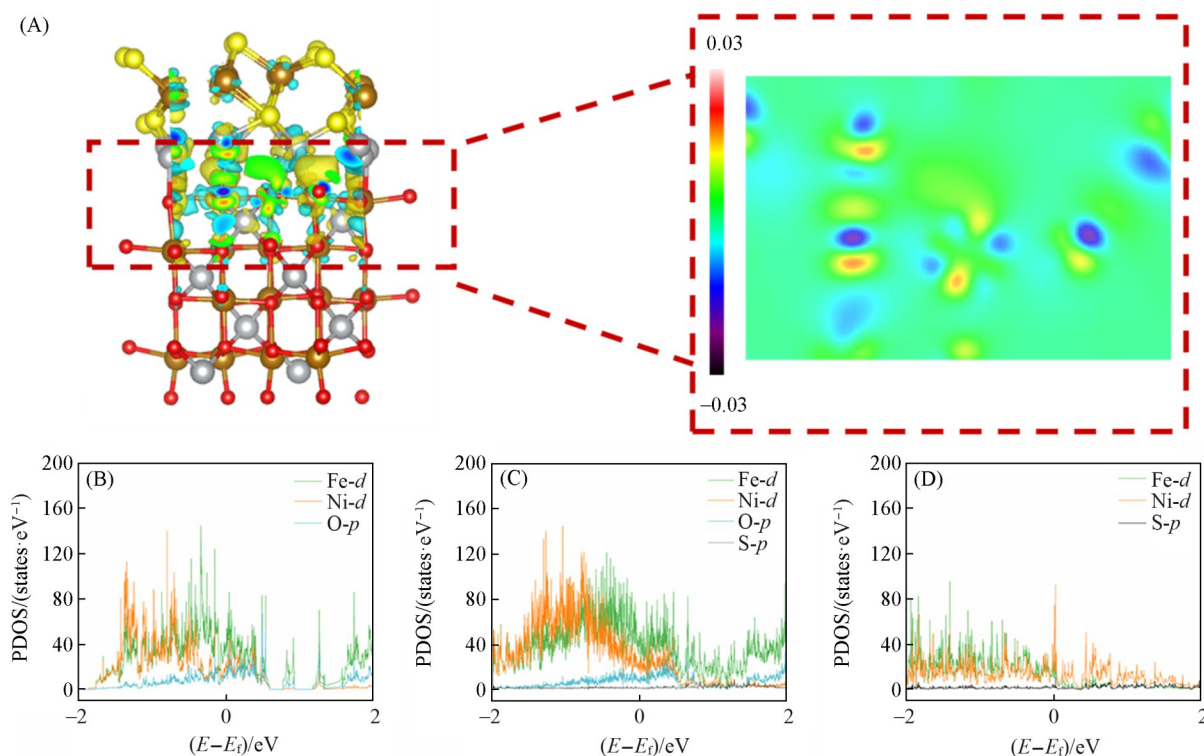


Fig. 6 Charge density difference of NiFeOS (A), PDOSs of NiFe_2O_4 (B), NiFeOS (C) and NiFeS (D)

3 结论

通过两步法策略构建了一维 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 异质结构, 结合结构设计与界面调控, 显著提升了其析氧反应(OER)催化性能. 通过硫化温度优化发现, 在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下制备的 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S-450}$ 具有独特的豆荚状纳米结构, 其中, 多晶 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 纳米片均匀负载于一维 NiFe_2O_4 表面, 形成高稳定性的异质界面. 电化学测试结果表明, 该材料在 10 和 50 mA/cm^2 电流密度下的过电位分别低至 344 和 396 mV , Tafel斜率仅为 40.7 mV/dec , 展现出优异的催化活性和稳定性. XPS与XRD分析结果证实, 异质界面处氧空位和高价态金属位点的形成, 协同促进了电子转移并优化了反应路径. 此外, 对比实验揭示了硫化温度对材料结构-性能的调控规律: 在低温($350 \text{ }^\circ\text{C}$)下硫化无法形成 $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 异质结构; 而在更高温度($550 \text{ }^\circ\text{C}$)下, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 完全结晶而无法形成纳米片状结构负载, 均不利于催化活性. 研究不仅阐明了尖晶石氧化物异质结构中电子耦合与几何效应对催化动力学的协同增强机制, 还为非贵金属基催化剂的理性设计提供了新的结构范式与实验依据, 对推动高效析氧反应催化剂的发展具有重要参考价值.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250156>.

参 考 文 献

- [1] Zhang X., Zhang J., Ma Z., Wang L., Yu K., Wang Z., Wang J., Zhao B., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *665*, 313—322
- [2] Wang F. L., Zhang Y. X., Zhou J. C., Shi Z. N., Dong B., Xie J. Y., Dong Y. W., Yu J. F., Chai Y. M., *Inorg. Chem. Front.*, **2022**, *9*, 2068—2080
- [3] Sarfraz B., Bashir I., Rauf A., *Fuel*, **2023**, *337*, 127253
- [4] Zheng J., Meng D., Guo J., Zhang A., Wang Z., *Small*, **2024**, *20*, 2407177
- [5] Qiao Y., Pan Y., Zhang J., Wang B., Wu T., Fan W., Cao Y., Mehmood R., Zhang F., Zhang F., *Chinese J. Catal.*, **2022**, *43*, 2354—2362
- [6] Wei C., Feng Z., Scherer G. G., Barber J., Shao Horn Y., Xu Z. J., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*, 1606800
- [7] Lu Z., Wang J., Zhang P., Guo W., Shen Y., Liu P., Ji J., Du H., Zhao M., Liang H., Guo J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2024**, *353*, 124073
- [8] Fang M., Gao X., Liang J., Guo B., Zou L., Lu J., Gao Y., Tse E. C. M., Liu J., *Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 7013—7019
- [9] Krishnan A. A., Harikumar S., AneeshKumar M. A., Nair R. B., Kurian S., Ameen Sha M., Arun P. S., *Catal. Sci. Technol.*, **2024**, *14*, 6155—6175
- [10] Zhang D., Chen P., Qin R., Li H., Pu X., Zou J. P., Liu J., Zhang D., Ji X. Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2025**, *361*, 124690
- [11] Chen F., Shi D., Yang M., Jiang H., Shao Y., Wang S., Zhang B., Shen J., Wu Y., Hao X., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, *31*, 2007132
- [12] Cao L., Liang X., Ou X., Yang X., Li Y., Yang C., Lin Z., Liu M., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, *30*, 1910732
- [13] He Y., Qian J., Wang P., Xie T., Dionysiou D. D., Lu B., Tang S., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2023**, *330*, 122620
- [14] Na R., Min K., Kim H., Son Y., Shim S. E., Baeck S. H., *J. Energy Chem.*, **2023**, *84*, 140—152
- [15] Xu N., Zhang Y., Zhang T., Liu Y., Qiao J., *Nano Energy*, **2019**, *57*, 176—185
- [16] Yang H., Liu Y., Luo S., Zhao Z., Wang X., Luo Y., Wang Z., Jin J., Ma J., *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 5557—5567
- [17] Zhao X., Pachfule P., Li S., Simke J. R. J., Schmidt J., Thomas A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2018**, *57*, 8921—8926
- [18] An L., Zhang Z., Feng J., Lv F., Li Y., Wang R., Lu M., Gupta R. B., Xi P., Zhang S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17624—17631
- [19] Zhou P., Wu L., Ji Z., Fan C., Shen X., Zhu G., Xu L., *J. Colloid Interface Sci.*, **2023**, *646*, 98—106
- [20] Ma J., Tian Y., Li J., Wang R., Liu J., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2024**, *88*, 190—198
- [21] Hong L., Jing C., Zhang Y., Huang H., Jiang Q., Tang J., *Environ. Chem. Eng.*, **2025**, *13*, 115224
- [22] He R., Huang X., Feng L., *Energy & Fuels*, **2022**, *36*, 6675—6694
- [23] Tong X., Xu H., Wei S., Sun D., Lin S., Zhou H., Ji X., Yang Y., Zhang L., *Mater. Sci. Semicond. Process*, **2025**, *192*, 109396
- [24] Gao Y., Cui P., Gu T., Miao F., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2025**, *109*, 287—294
- [25] Liu W. H., Wang K. K., Dou J. Y., Zhang T. C., Dong S. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(4), 20240005(刘文欢, 王康康, 窦嘉阳, 张彤琛, 董社英. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(4), 20240005)
- [26] Yuan J., Huang B., Lu Y., Xu H., Qiao Y., Xu H., He G., Chen H., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, *610*, 155480
- [27] Wang Z., Wang S., Xu X., Shi H., Cui S., Liu W., Tang T., *J. Colloid Interface Sci.*, **2025**, *677*, 11—24
- [28] Shen K., Tang Y., Zhou Q., Zhang Y., Ge W., Shai X., Deng S., Yang P., Deng S., Wang J., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *471*, 144827
- [29] Xu L., AliShah S., Khan H., Sayyar R., Shen X., Khan I., Yuan A., Yaseen W., AliGhazi Z., Naeem A., Ullah H., Li X., Wang C., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *617*, 1—10
- [30] Fu Z., Liu S., Mai Z., Tang Z., Qin D. D., Tian Y., Wang X., *Chem-Asian J.*, **2020**, *15*, 3568—3574
- [31] Xu H., Sun X., Ding L., Liu J., Zhang D., Liu M., Wang X., Zhang Q., Zhang J., *Small*, **2025**, *21*, 2406071
- [32] Liu Z. Z., Yao Y. F., Fang K., Lyu Y. R., Ye Y., Liu H. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(5), 20240529(刘兆镇, 姚燕芳, 房坤, 吕昀睿, 叶勇, 刘海洋. 高等学校化学学报, **2025**, *46*(5), 20240529)
- [33] Chen X., Liu J. Y., Yu J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(6), 20240042(陈鑫, 刘婧媛, 于静. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(6), 20240042)
- [34] He G. Y., Wang Y. T., Chen X. M., Zhou Y., Meng C., Li F. T., *Electrochimica Acta*, **2022**, *411*, 140073

(Ed.: Y, K, S)