

电沉积原位生长 Co_3O_4 电催化剂的构建及其析氧性能研究

崔龙溟

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年4月25日; 录用日期: 2026年5月17日; 发布日期: 2026年5月29日

摘要

开发高性价比、低过电位的酸性耐用的OER电催化剂以提高电催化整体能量转换效率的问题仍然具有挑战性。过渡金属氧化物因储量丰富、电子结构可调而备受关注。在此, 我们研究了电沉积溶液浓度、沉积时间及退火温度等关键工艺参数对 Co_3O_4 形貌演变、电子结构调控及OER性能的影响, 确立了最优的电沉积-退火合成策略。电沉积原位生长自支撑 Co_3O_4 前驱体与空气氛围退火处理诱导了纯相尖晶石 Co_3O_4 的形成。XPS与XAFS分析表明, 优化退火条件导致 Co^{3+} 位点含量增加, Co^{3+} 的含量与OER活性呈正相关。近边结构分析揭示了氧空位的生成。这些缺陷位点与优化的电子结构共同构成了提升OER本征活性的内在因素。成功构建了形貌可控、电子结构优化的 Co_3O_4 /碳布自支撑电极。优化的 Co_3O_4 电催化剂具有优异的酸性稳定性(19 h)和较低过电位(365 mV), 在钴基尖晶石材料的电催化OER应用中具有广阔的前景, 为设计高性能非贵金属电催化剂提供了重要参考。

关键词

电沉积, 改性策略, 析氧反应, 钴基催化剂

Fabrication of *in Situ* Electrodeposited Co_3O_4 Electrocatalyst and Study of Its Oxygen Evolution Performance

Longhao Cui

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: April 25, 2026; accepted: May 17, 2026; published: May 29, 2026

Abstract

The development of cost-effective, low-overpotential, and acid-stable OER electrocatalysts to enhance overall energy conversion efficiency remains a significant challenge. Transition metal oxides have attracted considerable attention due to their abundant reserves and tunable electronic structures. In this study, we systematically investigated the effects of key process parameters—such as electrodeposition solution concentration, deposition time, and annealing temperature—on the morphological evolution, electronic structure regulation, and OER performance of Co_3O_4 , establishing an optimal electrodeposition-annealing synthesis strategy. *In situ* electrodeposition growth of self-supported Co_3O_4 precursors followed by annealing in an air atmosphere induced the formation of a pure-phase spinel Co_3O_4 . XPS and XAFS analyses revealed that optimized annealing conditions led to an increased content of Co^{3+} sites, and the Co^{3+} content showed a positive correlation with OER activity. Near-edge structure analysis indicated the generation of oxygen vacancies. Through systematic optimization of synthesis parameters, a self-supported Co_3O_4 /carbon cloth electrode with controllable morphology and optimized electronic structure was successfully constructed. Consequently, the optimized Co_3O_4 electrocatalyst exhibits excellent acid stability (19 h) and a low overpotential (365 mV), demonstrating great promise for OER electrocatalysis in cobalt-based spinel materials and providing an important reference for the design of high-performance non-noble metal electrocatalysts.

Keywords

Electrodeposition, Modification Strategy, Oxygen Evolution Reaction, Cobalt-Based Catalyst

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

以化石燃料为主的能源结构引发了日益严峻的环境与气候问题，对人类社会的可持续发展构成了重大挑战[1]。提升氢能、太阳能、风能等可再生清洁能源在全球能源体系中的占比，亟需发展高效的能源转换与存储技术。无论是水分解制氢、氮还原制氨，还是二氧化碳还原，阳极的析氧反应均扮演着至关重要的角色。析氧反应作为水分解的半反应，涉及复杂的四电子-质子转移过程，其动力学极其缓慢，往往需要施加较高的过电位才能驱动反应进行，成为制约整体能量转换效率的主要瓶颈[2]。与碱性介质中的 OER 相比，这个问题在酸性中更具挑战性，因为在酸性介质中，由于活性中心上 H_2O 的吸附和解离而遭受额外的步骤和动力学障碍，而在碱性介质中，OER 可用于直接去质子化过程。尽管如此，碱性环境下会伴随着存在严重的腐蚀性和副反应问题，同时，碱性体系与新型离子交换膜兼容性差，限制了其在高电流、器件化的发展[3]。目前，析氧反应催化剂主要依赖于贵金属 Ir、Ru 氧化物。但由于贵金属稀少，导致其价格高，难以大规模应用。这些问题阻碍了其发展。因此，开发高效、稳定且适用于酸性 OER 反应的电催化剂降低过电位和成本对此类能源转换技术的大规模推广应用至关重要[4]。

近年来，过渡金属因其资源丰度高、成本低廉、组成简单、本征氧化还原能力强以及结构稳定性优异，在电催化析氧反应(OER)领域引起了广泛关注[5]。其中，尖晶石型钴基氧化物(Co_3O_4)催化剂不仅具备良好的经济性，还展现出较高的理论催化活性[6]。然而，酸性电解液中，尖晶石结构的催化剂仍然面临着巨大的挑战，如过渡金属氧化物在酸性环境下容易溶解，其本征活性较贵金属而言更低，电子传输

效率较慢[7]。这表明,为了实现尖晶石结构的 OER 电催化剂的大规模应用,有必要对其电子结构进行调整,以进一步提高其活性和稳定性。为了应对这些挑战,可以使用电沉积法将 Co_3O_4 直接生长在导电基底表面,以增强材料的电子传输效率,提升结构稳定性和耐久性[8]。碳布具有三维交织的网状结构及良好的本征导电性,不仅为催化剂的成核与生长提供了高比表面积的骨架,有效防止了纳米颗粒的团聚,更重要的是,其与活性层之间形成的紧密接触界面构筑了高速的电子传输通道。Liu 等人在碳布上原位生长了氮掺杂碳包覆的 Co_3O_4 纳米片阵列(NC- Co_3O_4 /CC),构建了三维自支撑无粘结剂电极。作为 OER 电催化剂时,在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下过电位仅 210 mV, Tafel 斜率为 $79.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。该电极在 $25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 大电流密度下循环 93 次后性能无衰减,其耐久性优于商业 Pt/C + RuO_2 催化剂[9]。这种一体化电极结构显著降低了催化剂与集流体之间的接触电阻,确保了 OER 过程中电子能够从基底快速转移至活性位点,从而大幅提升了电荷转移动力学。电沉积法可制备出纳米片、纳米线、纳米阵列等开放结构,使催化活性位点充分暴露于电解液中。Sheng 等通过电沉积在泡沫镍上构建了超薄二维纳米片形貌的非晶相 CoFe-P 薄膜,其独特的形貌和高度非晶相结构提供了低能垒,在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处过电位仅为 274.4 mV [10]。电沉积法构筑的开放结构有利于电解液的渗透和析氧反应中气泡的快速脱附,从而降低传质过电位。通过表面胺基修饰辅助电沉积制备的 FeCoNi 氢氧化物具有超亲水/超疏气表面,显著增强了传质过程,同时促进 M-OOH 活性物种的原位生成,在 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处过电位仅 270 mV [11]。由此可见,我们可以通过电沉积的合成方法直接在具有稳定、多孔、高导电性等特点的碳基底上直接原位生长 Co_3O_4 电催化剂,这将有可能改变 Co_3O_4 的形貌,并调节其电子结构,降低 OER 反应的过电位。

因此,为了增强过渡金属氧化物 Co_3O_4 在 OER 的电催化性能,本章通过电沉积在碳布基底上原位生长了 Co_3O_4 电催化剂,通过对自支撑 Co_3O_4 进行退火处理,发生热分解和固相重构,使其具有正确的尖晶石晶相和高结晶度。我们系统性地探究了电沉积的参数和退火温度等不同条件对自支撑 Co_3O_4 电催化剂的形貌、结晶度、电子结构和电催化等性能的影响。结合物相形貌表征和电子结构分析表征,我们可以确定自支撑 Co_3O_4 的尖晶石结构成功合成,并具有高比表面积形貌。由 XPS 和 XAFS 的共同结果表明,在 Co_3O_4 与其对比样品之间, Co_3O_4 的 Co 的离子价态最高, Co^{3+} 与 OER 活性呈正相关。有利于催化反应中间体的吸附。其在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度的过电位为 365 mV,并且可以在过电位下稳定运行 20 h。

2. 结果与讨论

2.1. 电沉积原位生长自支撑 Co_3O_4 电催化剂的物相和结构表征

为了探究电沉积工艺对自支撑 Co_3O_4 的形貌和物相结构,使用 SEM 对自支撑 Co_3O_4 电催化剂的形貌进行表征,并通过能谱对元素组成进行分析。

图 1 分别是 Co_3O_4 -350、自支撑 Co_3O_4 (退火温度 400°C)和 Co_3O_4 -450 样品。在改变退火温度时,所有退火温度的碳布载体上均负载了片状多孔的纳米花状结构,这为催化剂提供了更多的比表面积,提高活性位点,有利于提高催化剂的析氧性能。 Co_3O_4 -350 的微观形为片状多孔的微观结构。在低倍 SEM 图中可以看到,纳米花负载层的厚度为 $1\sim 3 \mu\text{m}$,但是在碳布纤维层上的结构出现破裂的情况。而自支撑 Co_3O_4 的纳米结构更加均匀,并且在低倍 SEM 图中无明显的断层。 Co_3O_4 -450 样品在高倍 SEM 与自支撑 Co_3O_4 的结构相似,但是在高倍 SEM 图中出现了部分破裂的结构。

为了进一步探究自支撑 Co_3O_4 的微观结构和物相组成,采用 TEM 对样品的形貌和物相进行了进一步分析,结果如图 2 所示。从 HRTEM 图像中可以清晰看到材料表面的晶格条纹。间距为 0.284 nm 的晶格条纹对应于尖晶石 Co_3O_4 的(220)晶面[12]。这证明通过电沉积-退火两步法合成的自支撑 Co_3O_4 有大量的尖晶石物相结构,有利于优化电子结构、提高本征活性。

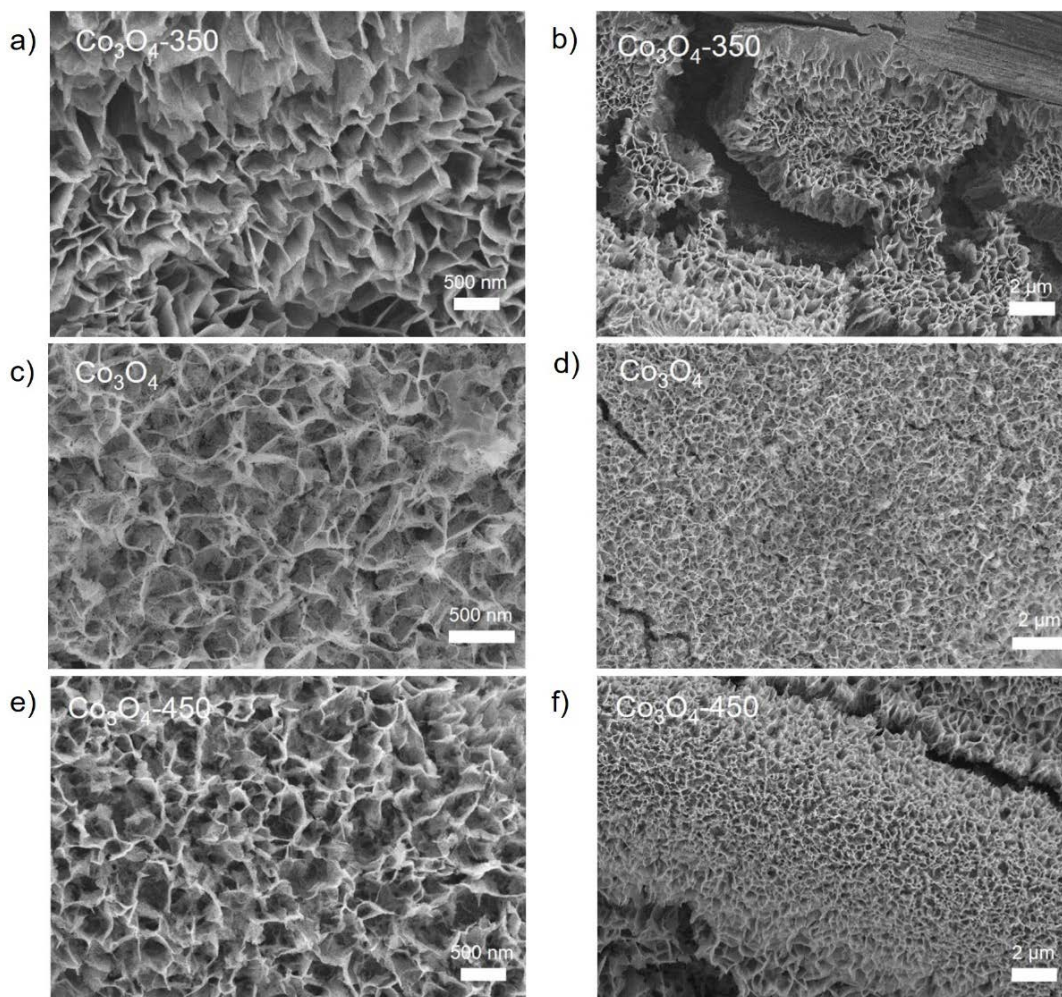


Figure 1. (a)~(f) SEM images of self-supporting Co₃O₄, Co₃O₄-350 and Co₃O₄-450

图 1. (a)~(f) 自支撑 Co₃O₄、Co₃O₄-350 和 Co₃O₄-450 的 SEM 图像

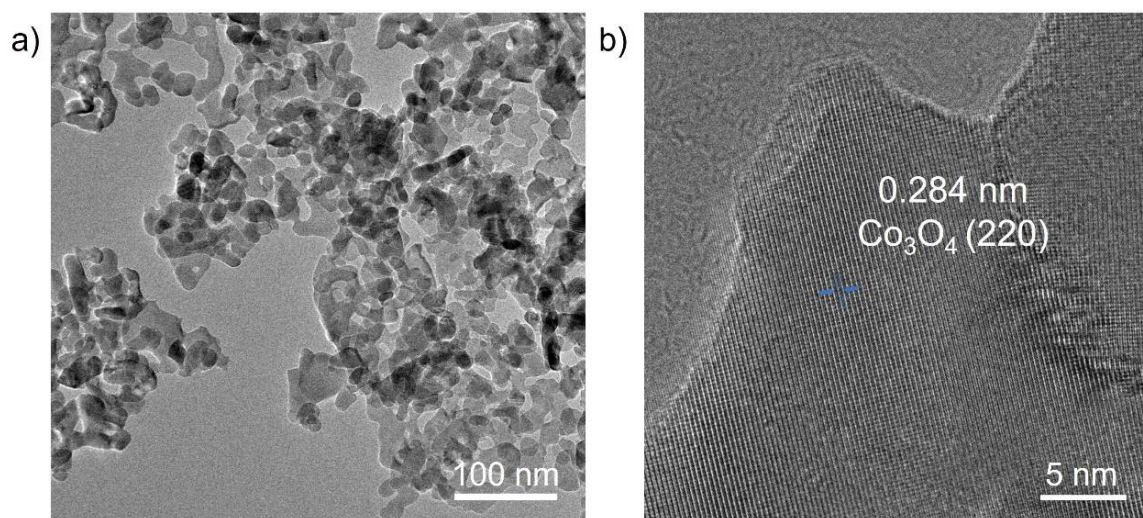


Figure 2. (a)~(b) TEM images of self-supporting Co₃O₄

图 2. (a)~(b) 自支撑 Co₃O₄ 的 TEM 图

采用 X 射线衍射分析(XRD)对自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 样品进行了物相分析。从图 3 中,我们可以看出自支撑 Co_3O_4 的结晶性良好,其衍射谱在 18.999° 、 31.270° 、 36.845° 、 38.547° 、 44.808° 、 55.653° 、 59.354° 和 65.233° 处的衍射峰与下方的立方晶系 Co_3O_4 的 PDF 卡高度重合,分别对应 Co_3O_4 的 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面,标准卡片的索引号为 74-2120,在改变退火温度时, Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 样品的结晶性有部分下降,但仍能看到尖晶石结构 Co_3O_4 的衍射峰。

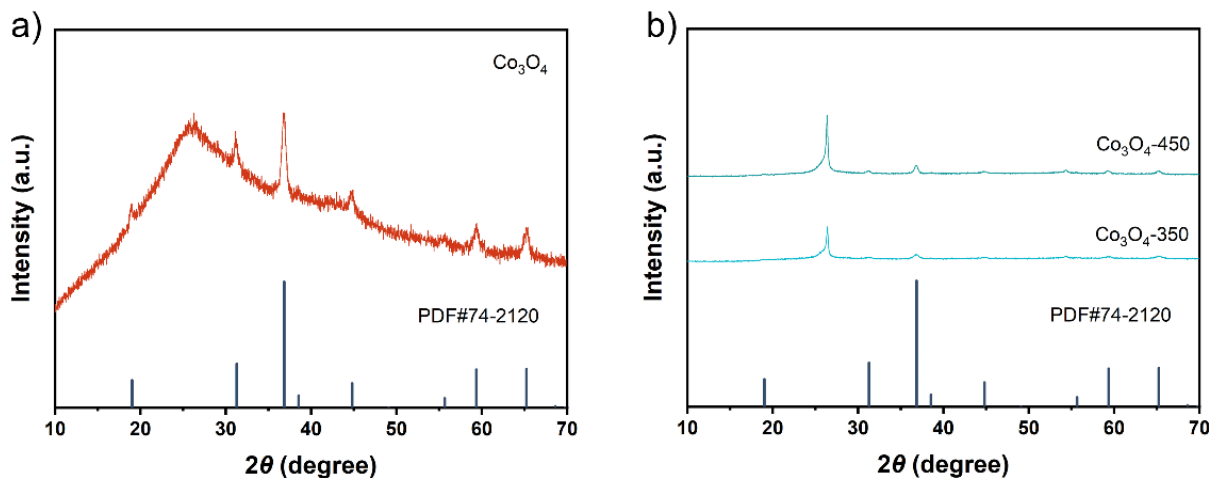


Figure 3. (a) Phase structure of self-supporting Co_3O_4 ; (b) Phase structures of Co_3O_4 -350 and Co_3O_4 -450

图 3. (a) 自支撑 Co_3O_4 的物相结构; (b) Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的物相结构

为了进一步了解样品退火对于电子结构的变化,我们对样品 XPS 高分辨图谱进行分析。图 4(a)为自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 样品的高分辨 Co 2p XPS 图谱,自支撑 Co_3O_4 的 Co^{2+} 特征峰分别出现在 797.04 eV 和 782.83 eV 处, Co^{3+} 特征峰分别出现在 795.08 eV 和 780.27 eV 处,样品中存在 Co^{2+} 和 Co^{3+} ,这是表面的 Co_3O_4 的氧化程度出现不同的变化。随着退火温度的改变,退火样品 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 在 Co $2p_{3/2}$ 处的 Co^{2+} 特征峰和 Co^{3+} 特征峰出现了左移,这表明 Co 的电子结构发生变化,原子核对内层电子的吸引力增强,结合能随之升高,这表明吸引了电负性更强的氧。自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 分别为 1.63:1、1.90:1 和 1.86:1。这表明自支撑 Co_3O_4 中 Co 的离子价态高于 350°C 和 450°C 退火样品。

对 O 1s 的高分辨图谱(图 4(b))进行分析。自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 样品中有三个拟合峰,分别对应晶格氧 O_{lat} 529.99 eV ,氧吸附物种 O_{ads} 530.86 eV ,吸附水 O_{wat} 533.05 eV [13]。自支撑 Co_3O_4 有最高的 O_{wat} 占比,材料表面具有高度的亲水性。这种亲水表面有利于电极与酸性电解质之间的充分接触,加速了传质动力学,从而提升了整体 OER 性能。

为了进一步研究自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的电子结构和配位环境,使用 XAFS 进行分析。图 5 为自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的同步辐射 X 射线吸收近边结构 XANES 分析图谱和扩展 X 射线吸收精细结构 EXAFS。图 5(a)为 Co 的 K 边吸收图谱,图中显示自支撑 Co_3O_4 中 Co 的价态要介于标样 Co_3O_4 和对比样品之间,而 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 价态低于 Co_3O_4 的价态,并且 Co_3O_4 -350 价态为最低[14]。这与 XPS 的结果一致。图 5(b)是对 K 空间数据进行傅里叶变换得到的 R 空间精细结构图谱图,自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 Co-O 键长分别为 1.59 、 1.47 和 1.53 \AA ,通常氧化态降低会导致离子半径增大、键长增加[15],但此处观测到键长随价态降低而缩短,可能与其配位环境变化有关,这表明在退火过程中出现了氧空位[16]。

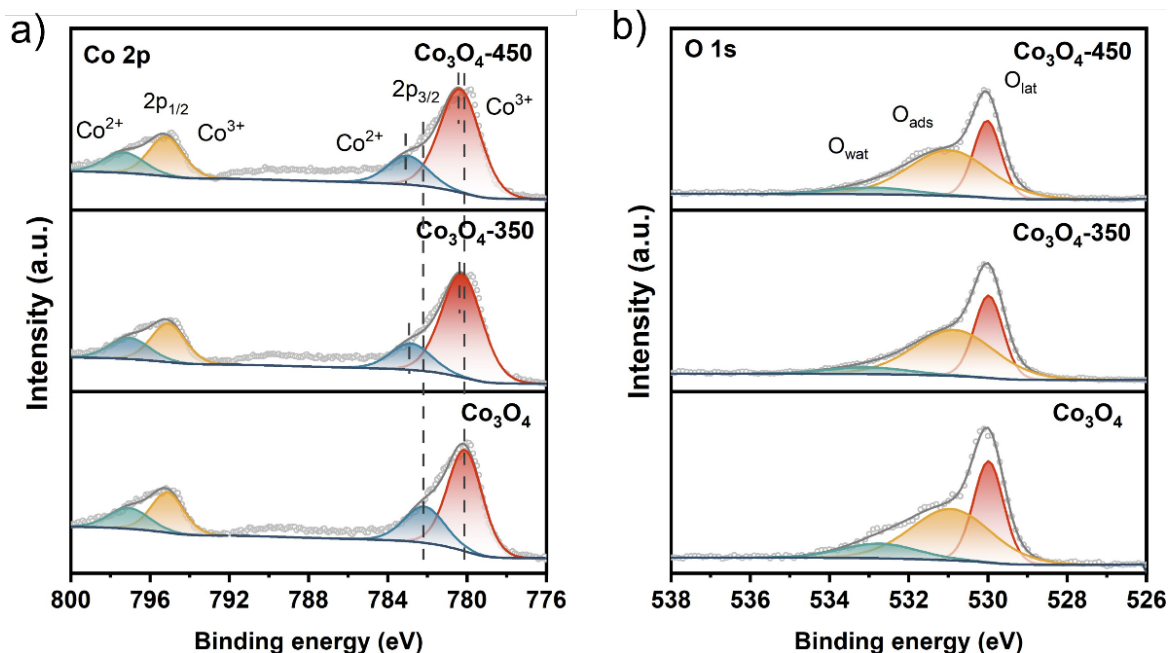


Figure 4. XPS spectra of self-supporting Co_3O_4 , Co_3O_4 -350 and Co_3O_4 -450; (a) Co 2p XPS; (b) O 1 s XPS

图 4. 自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的 XPS 图; (a) Co 2p XPS; (b) O 1 s XPS

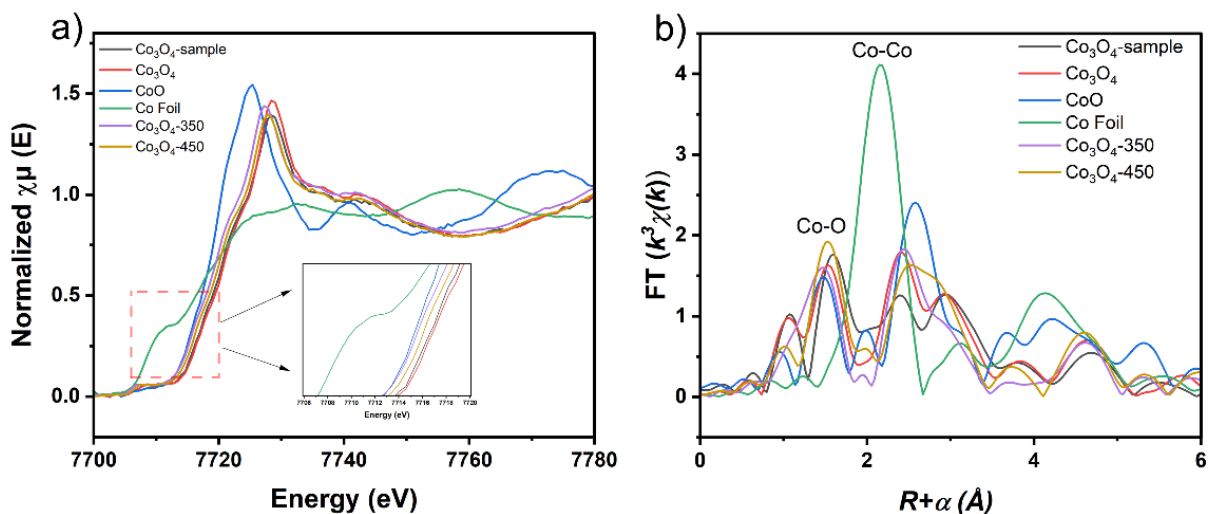


Figure 5. XAFS spectra; (a) Co K-edge XANES spectrum; (b) Co K-edge FT-EXAFS

图 5. XAFS 图谱; (a) Co K 边 XANES 光谱; (b) Co K 边 FT-EXAFS

2.2. 电沉积原位生长自支撑 Co_3O_4 电催化剂的析氧性能

上部分我们得到了不同电沉积合成参数所合成的自支撑 Co_3O_4 的形貌和电子结构。接下来，我们分别进行电化学性能的测试，并分析形貌和电子构型对 OER 性能的影响。首先进行了对于不同电沉积溶液浓度的电化学性能测试。这里使用三电极体系， Ag/AgCl 参比电极，碳棒作为对电极。在 $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ 电解质中，对样品进行 LSV 测试。首先，采用循环伏安法对样品活化，使电极趋于稳定。然后进行线性扫描伏安法测试，扫描速率为 $5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ，结果如图 6 所示。从过电位的角度来说，自支撑 Co_3O_4 有最优的 OER 性能。 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -0.08 和 Co_3O_4 -0.125 的极化曲线与其在 $10\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处的过电位分别为 365 mV、

375 mV 和 381 mV。较低的电沉积溶液浓度将导致碳布所生长的材料负载较少，表面积不能充分利用。而较高浓度，可能会使催化剂层过度堆积，从而使催化剂的转移电子速率下降。

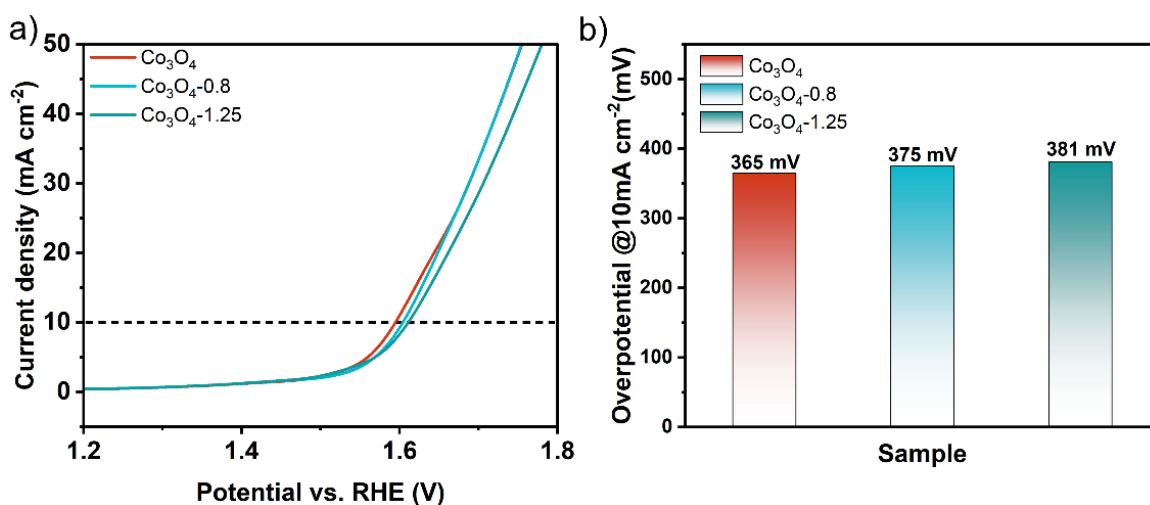


Figure 6. OER catalytic performance of self-supporting Co₃O₄, Co₃O₄-0.08 and Co₃O₄-0.125 in acidic electrolytes; (a) LSV polarisation curves; (b) overpotential

图 6. 自支撑 Co₃O₄、Co₃O₄-0.08 和 Co₃O₄-0.125 在酸性电解液的 OER 催化性能；(a) LSV 极化曲线；(b) 过电位

同样的，图 7 显示了对电沉积不同时间 Co₃O₄、Co₃O₄-5 min 和 Co₃O₄-15 min 样品的 LSV 曲线。其中，自支撑 Co₃O₄ 有三个样品中最低的过电位，Co₃O₄-5 min 和 Co₃O₄-15 min 过电位分别为 391 mV 和 389 mV。电沉积时间与上部分的电沉积电解液浓度都影响着前驱体的负载含量。通过这两部分测试我们可以得到最优的电化学沉积参数。

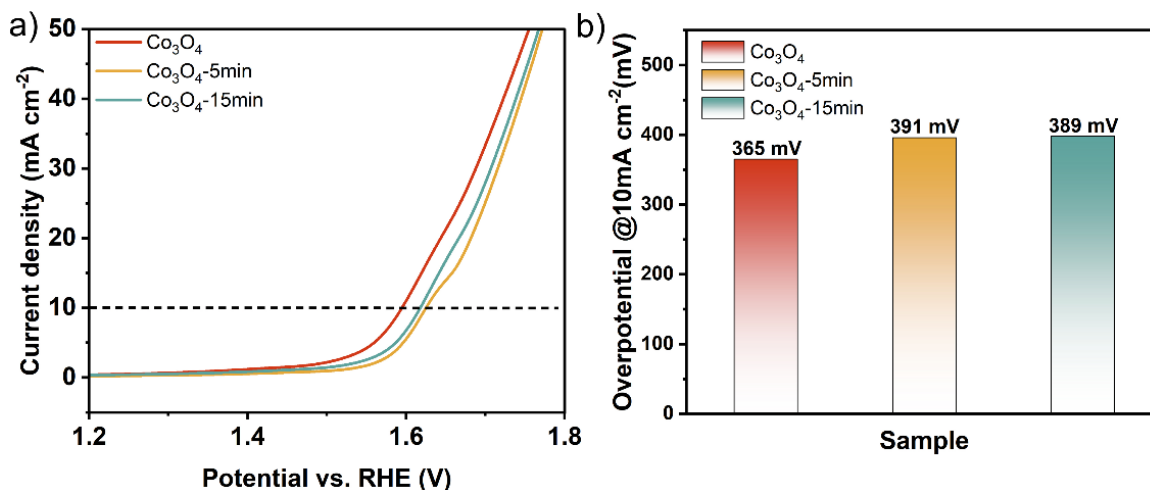


Figure 7. OER catalytic performance of self-supporting Co₃O₄, Co₃O₄-5 min and Co₃O₄-15 min in acidic electrolytes; (a) LSV polarisation curves; (b) overpotential

图 7. 自支撑 Co₃O₄、Co₃O₄-5 min 和 Co₃O₄-15 min 在酸性电解液的 OER 催化性能；(a) LSV 极化曲线；(b) 过电位

最后对在不同温度退火的样品 Co₃O₄、Co₃O₄-350 和 Co₃O₄-450 进行 LSV 测试，结果如图 8 所示。自支撑 Co₃O₄ 有三个样品中最低的过电位，Co₃O₄-350 和 Co₃O₄-450 的过电位分别为 395 mV 和 401 mV。

表明催化剂在不同温度的退火过程对其电催化的性能影响最大, 不同的退火温度将改变自支撑 Co_3O_4 的结晶度和电子构型, 从 XPS 和 XAFS 的分析结果来看, Co^{3+} 与 OER 活性呈正相关, 有利于形成导电性更好的中间相。这是由于 Co^{3+} 占据了八面体的中心位点, 从而作为真正的活性中心参与氧中间体的吸附与脱附[17]。

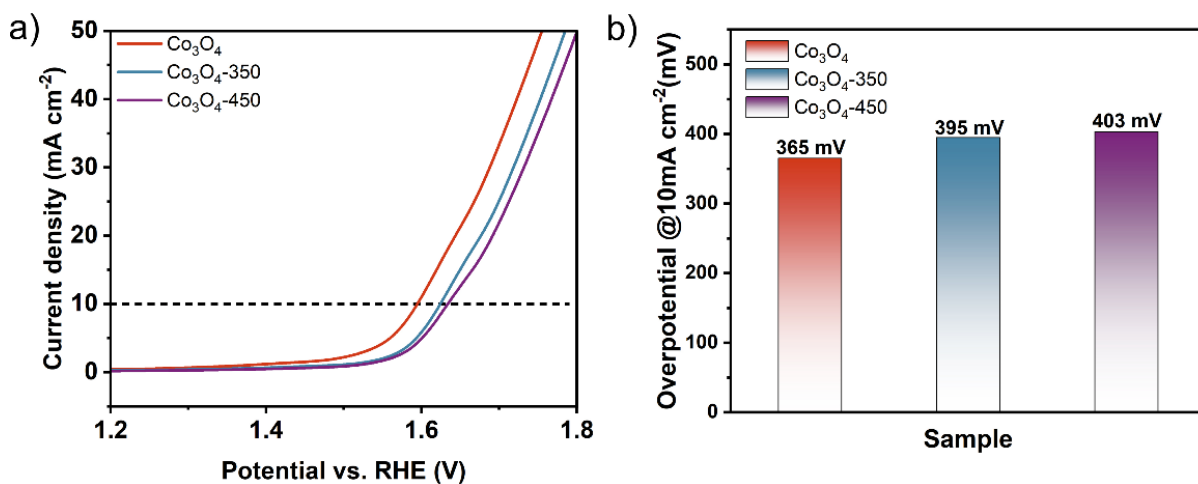


Figure 8. OER catalytic performance of self-supporting Co_3O_4 , Co_3O_4 -350 and Co_3O_4 -450 in acidic electrolytes; (a) LSV polarisation curves; (b) overpotential

图 8. 自支撑 Co_3O_4 、 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 在酸性电解液的 OER 催化性能; (a) LSV 极化曲线; (b) 过电位

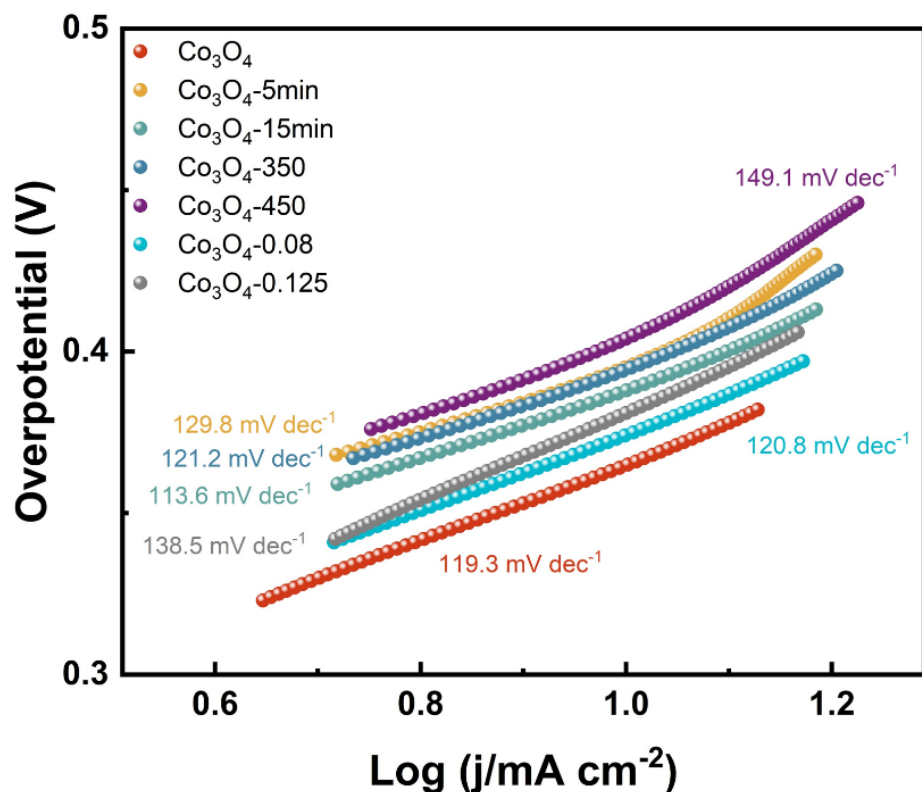


Figure 9. Tafel slope

图 9. Tafel 斜率

图 9 为上述几种催化剂的 Tafel 斜率图, Tafel 图显示出几种催化剂的斜率十分接近, 表明其动力学过程相差不大。其中, 自支撑 Co_3O_4 样品的析氧 Tafel 斜率为 $119.3 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 对于不同电沉积时间样品 Co_3O_4 -5 min 和 Co_3O_4 -15 min, Tafel 分别为 $129.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $113.6 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 这表明更长的电沉积时间将会加速其 OER 的动力学过程, 但因其数量接近, 并不能说反应路径或者活性位点有所变化。不同退火温度样品 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 中, Tafel 斜率分别为 $121.2 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $149.1 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。动力学过程均慢于自支撑 Co_3O_4 样品, 其中 Co_3O_4 -450 样品的 Tafel 斜率和自支撑 Co_3O_4 样品的 Tafel 斜率有较大差异, 这有可能是由于 Co 的离子价态变低。在不同电沉积溶液浓度样品 Co_3O_4 -0.08 和 Co_3O_4 -0.125 中, Tafel 斜率分别为 $120.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 和 $138.5 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。

稳定性是评价样品在析氧性能中的另一个重要标准, 也是过渡金属氧化物能否真正应用的关键。在这里, 本文使用了计时电流法测试了上述几种催化剂在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下的长期稳定性。由图 10 中可以看出, Co_3O_4 -0.08 和 Co_3O_4 -0.125 的稳定性约为 20 h, 略优于自支撑 Co_3O_4 的 19 h。而 Co_3O_4 -5 min 和 Co_3O_4 -15 min 的稳定性为 15 h 和 16 h, 相比于自支撑 Co_3O_4 较差。然而, 在退火样品 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 中, Co_3O_4 -350 能保持近 20 h 的稳定性, Co_3O_4 -450 仅能维持 5 h, 这有可能源于退火温度过高, 导致 Co_3O_4 结构变化, 在酸性 OER 中更容易溶解。

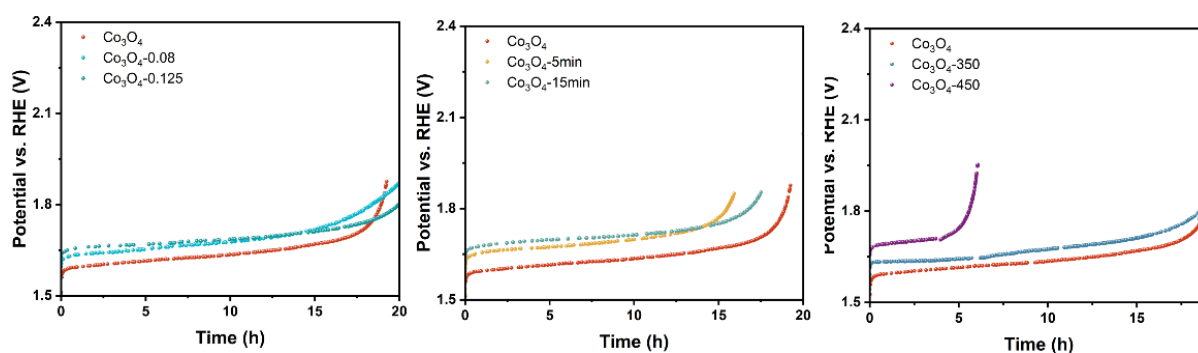


Figure 10. Stability performance
图 10. 稳定性性能

3. 结论

综上所述, 我们探究了电沉积溶液浓度、沉积时间及退火温度三个关键工艺参数对自支撑 Co_3O_4 的形貌演变、电子结构调控及析氧反应(OER)电催化性能的影响, 并据此确立了最优的电沉积-退火合成策略。研究重点揭示了退火温度对自支撑 Co_3O_4 电子结构的调制机制及其对提升 OER 性能的积极作用。

利用 SEM、TEM 和 XRD 对系列样品进行了详细的物相与形貌表征, 明确了合成参数对纳米片形貌演化的影响规律, 并确认了尖晶石结构的成功转化。XPS 分析进一步揭示了退火程度对自支撑 Co_3O_4 电子结构的影响, 400°C 退火温度的样品将有最高的 Co 离子价态, 大量的 Co^{3+} 提供了 OER 的活性位点, 两个相邻的 Co^{3+} 位点分别稳定 $^*\text{O}$ 和 $^*\text{OH}$ 中间体形成 O-O 键。 Co^{3+} 的高氧化态增强了亲电性, 有利于 $^*\text{O}$ 进攻另一个 $^*\text{OH}$ 。增强了样品的 OER 性能, 并且有利于催化反应中间体的吸附。XAFS 近边结构分析不仅验证了 XPS 关于电子结构的结论, 还进一步揭示了氧空位可能随着退火过程的优化而生成。通过改变表面电荷分布和配位场, 氧空位能优化中间体结合能, 降低决速步骤。这些缺陷位点与优化的电子结构共同构成了提升 OER 本征活性的内在因素。综上, 本文通过系统优化合成参数, 成功构建了形貌可控、电子结构优化的 Co_3O_4 碳布自支撑电极, 并深入理解了退火温度引发的电子态变化与催化性能之间的构效关系, 为高性价比尖晶石电催化剂研究奠定了坚实的基础。

4. 实验部分

4.1. 电催化剂的制备方法

碳布上的前驱体采用典型电沉积法与煅烧法制备。电沉积过程通过三电极体系进行，电极系统安装于电化学工作站(CHI 760E, 上海辰华)上, 以处理后的碳布作为工作电极, 碳棒作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极。沉积溶液为 0.1 mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液。电沉积过程在 -1 V (相对于 Ag/AgCl) 的恒定电压下进行 600 秒的电沉积。所得前驱体用去离子水和无水乙醇仔细洗涤, 随后在 60°C 真空烘箱中干燥 6 小时。最后在管式炉中以 5°C/min 升温速率于 400°C 煅烧 2 小时, 所得催化剂命名为 Co_3O_4 。

Co_3O_4 -0.08 和 Co_3O_4 -0.125 的制备方法与上述方法相同, 只是将沉积溶液为 0.1 mol/L 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液浓度改变成 0.08 mol/L 和 0.125 mol/L, 所得催化剂样品分别定义为 Co_3O_4 -0.08 和 Co_3O_4 -0.125。

Co_3O_4 -5 min 和 Co_3O_4 -15 min 的制备方法与上述方法相同, 只是将电沉积时间从 10 min 变为 5 min 和 15 min, 所得催化剂样品分别定义为 Co_3O_4 -5 min 和 Co_3O_4 -15 min。

Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450 的制备方法与上述方法相同, 只是将退火温度从 400°C 变为 350°C 和 450°C, 所得催化剂样品分别定义为 Co_3O_4 -350 和 Co_3O_4 -450。

4.2. 表征方法

使用日本理学株式会社(Rigaku)生产的 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD)进行材料物相结构检测。该设备采用 Cu K α 靶。使用德国蔡司(ZEISS)生产的 Sigma 360 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和日本电子株式会社(JEOL)生产的型号为 JEM-F200 的多功能透射电子显微镜(HRTEM)对钴基材料的微观结构和晶体学特征进行深入分析进行材料微观形貌表征。使用美国赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪进行材料表面化学态分析。使用 Rapid XAFS 2M (安徽吸收谱仪器设备有限公司)仪器, 均在透射模式下进行 X 射线吸收精细结构(XAFS)光谱测量, 其中, Co 元素使用曲率半径为 500 mm 的 Si (533)球面弯曲晶体分析仪, 高压为 20 kV, 电流为 20 mA, 对于 Ce 元素, 在 30 kV 和 40 mA 的条件下, 进行了化学结构和电子结构的研究。

4.3. 电化学测试方法

电化学析氧测试均为常温状态下(25°C)进行测试, 使用三电极体系, 在 CHI760E 电化学工作站上进行测试。其中, 工作电极(WE)使用铂电极夹, 将预处理过的亲水碳布置于铂电极夹上, 工作电极的面积为 1 cm²。参比电极使用 Ag/AgCl 电极(RE), 对电极(CE)使用石墨棒。电解液使用 0.5 M 硫酸溶液。

参考文献

- [1] Zhou, Y., Zhu, Y., Chen, X., Dong, B., Li, Q. and Chai, Y. (2021) Carbon-Based Transition Metal Sulfides/Selenides Nanostructures for Electrocatalytic Water Splitting. *Journal of Alloys and Compounds*, **852**, Article ID: 156810. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156810>
- [2] Liang, T., Wang, A., Ma, D., Mao, Z., Wang, J. and Xie, J. (2022) Low-Dimensional Transition Metal Sulfide-Based Electrocatalysts for Water Electrolysis: Overview and Perspectives. *Nanoscale*, **14**, 17841-17861. <https://doi.org/10.1039/d2nr05205a>
- [3] Gong, Y., Yao, J., Wang, P., Li, Z., Zhou, H. and Xu, C. (2022) Perspective of Hydrogen Energy and Recent Progress in Electrocatalytic Water Splitting. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **43**, 282-296. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.02.010>
- [4] Fan, Y., Zhang, X., Zhang, M., Yue, X., Du, W. and Xia, H. (2023) Realization of Au₈₁Pd₂Pt₉-S₈^{B4.6A3.4} Aerogels as Superior Catalysts toward HER and ORR by Synergism of Coarse and Fine Tuning D-Band Center of PT. *Chemical Engineering Journal*, **470**, Article ID: 144149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144149>

- [5] Zubaid, S., Khan, J. and Sherazi, T.A. (2024) The Influence of Nanostructure and Electrolyte Concentration on the Performance of Nickel Sulfide (Ni_3S_2) Catalyst for Electrochemical Overall Water Splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, **660**, 502-512. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.01.118>
- [6] Yu, Z., Shang, S., Ahn, K., Marty, D.T., Feng, R., Engelhard, M.H., *et al.* (2022) Enhancing Moisture Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes by Reversible Amphiphilic Molecular Coating. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **14**, 32035-32042. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c07388>
- [7] 卢晓英. 过渡金属基催化剂的合成及电催化性能研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2022.
- [8] Wang, H., Li, J., Li, K., Lin, Y., Chen, J., Gao, L., *et al.* (2021) Transition Metal Nitrides for Electrochemical Energy Applications. *Chemical Society Reviews*, **50**, 1354-1390. <https://doi.org/10.1039/d0cs00415d>
- [9] Liu, Q., Wang, L., Liu, X., Yu, P., Tian, C. and Fu, H. (2019) N-Doped Carbon-Coated Co_3O_4 Nanosheet Array/Carbon Cloth for Stable Rechargeable Zn-Air Batteries. *Science China Materials*, **62**, 624-632. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9359-7>
- [10] 盛子鸣, 陶友荣, 许路路, 等. 简易电沉积法制备 CoFe-P 催化剂用于高效析氧反应[J]. 无机化学学报, 2023, 39(7): 1325-1337.
- [11] Chen, Q., Wang, K., Li, S., Wang, Y., Lei, L., Zhu, M., *et al.* (2025) Interfacial Amine-Assisted Electrodeposition of Superhydrophilic/Superaerophobic Metal Hydroxides for Robust Oxygen Evolution Catalysis. *Science China Chemistry*, **68**, 2188-2195. <https://doi.org/10.1007/s11426-024-2483-8>
- [12] Zhou, Y., Li, Z., Wang, X., *et al.* (2020) Fe-Induced Lattice Contraction and Electronic Modulation in Co_3O_4 for Enhanced Oxygen Evolution. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 12091-12099.
- [13] Dai, J., Zhu, Y., Yin, Y., *et al.* (2021) Bridging the Ir-O-Co Interface for Efficient Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, **11**, 9545-9553.
- [14] Haase, F.T., Bergmann, A., Jones, T.E., Timoshenko, J., Herzog, A., Jeon, H.S., *et al.* (2022) Size Effects and Active State Formation of Cobalt Oxide Nanoparticles during the Oxygen Evolution Reaction. *Nature Energy*, **7**, 765-773. <https://doi.org/10.1038/s41560-022-01083-w>
- [15] Bergmann, A., Martinez-Moreno, E., Teschner, D., Chernev, P., Gliech, M., de Araújo, J.F., *et al.* (2015) Reversible Amorphization and the Catalytically Active State of Crystalline Co_3O_4 during Oxygen Evolution. *Nature Communications*, **6**, Article No. 8625. <https://doi.org/10.1038/ncomms9625>
- [16] Li, X., Ge, L., Du, Y., Huang, H., Ha, Y., Fu, Z., *et al.* (2023) Highly Oxidized Oxide Surface toward Optimum Oxygen Evolution Reaction by Termination Engineering. *ACS Nano*, **17**, 6811-6821. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.3c00387>
- [17] Wang, Y., Zhou, T., Jiang, K., *et al.* (2020) Surface Engineering of Co_3O_4 with Enriched Co^{3+} Sites for Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article ID: 1903956.