文章编号:1674-2974(2025)08-0193-13 DOI:10.16339/j.cnki.hdxbzkb.2025306

磁场对 MFe_2O_4(M=Fe,Co,Ni 或 Zn)铁氧体 OER 性能的作用机制研究

高朋召†,景帅齐,王垣力,胡天隆,孟悦欣,李长泉,周锋,刘小磐,肖汉宁
(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要:以炭纸为载体,通过原位水热法合成了一系列炭纸负载的尖晶石结构铁氧体 MFe_2O_4微球催化剂(M^{2+}=Fe^{2+},Co^{2+},Ni^{2+}和Zn^{2+}),研究了铁氧体中M^{2+}的种类和外磁场特性 对催化剂OER性能的影响.结果表明:炭纸负载的$NiFe_2O_4$(NFO-Ms/C)具有优异的OER 性能,在10 mA·cm^{-2}时的过电位为409 mV、Tafel斜率为78.9 mV·dec^{-1}、电化学活性表面积为1.6 mF·cm^{-2},这主要是因为$NiFe_2O_4$中存在较多的高价态M^{3+}和较低的导电率、丰富的氧空位,有利于加快OER反应的速率.稳定性测试表明,60 h后NFO-Ms/C的过电位仅升高5%左右,这主要是由于催化剂不断由Ni^{2+}转变为高活性的N^{3+},保持着较好的催化活性.外界交变磁场能提高NFO-Ms/C的OER性能,当交变磁场强度为4.320 mT,NFO-Ms/C的过电位由455 mV下降到了315 mV(10 mA·cm^{-2}),降低了30.8%,这是由于交变磁场生成的感生电场使电极表面活性物质OH^-增多提升了电极电势,磁热效应提供额外能量加速电荷传输.

关键词:析氧反应;原位负载;铁氧体;外场增效
中图分类号:O643.36 **文献标志码**:A

Study on Mechanism of Magnetic Field on Ferrite MFe_2O_4(M=Fe,Co,Ni or Zn) OER Performance

GAO Pengzhao†,JING Shuaiqi,WANG Yuanli,HU Tianlong,MENG Yuexin,LI Changquan,ZHOU Feng,LIU Xiaopan,XIAO Hanning
(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: A series of carbon paper-supported spinel structure ferrite MFe_2O_4 microsphere catalysts (M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, and Zn^{2+}) were synthesized via an in-situ hydrothermal method using carbon paper as the substrate. The influence of the type of M^{2+} in the ferrite and the characteristics of an external magnetic field on the catalyst's oxygen evolution reaction (OER) performance was investigated. Results indicate that carbon paper-supported $NiFe_2O_4$ (NFO-Ms/C) exhibits excellent OER performance, with an overpotential of 409 mV at 10 mA·cm^{-2}, a Tafel slope of 78.9 mV·dec^{-1}, and an electrochemically active surface area of 1.6 mF·cm^{-2}. This superior performance is primarily attributed to the abundance of higher-valent M^{3+} ions in $NiFe_2O_4$, coupled with its lower conductivity and abundant oxygen vacancies, which collectively facilitate the OER process. Stability tests reveal that the overpotential of the catalyst increases by only approximately 5% after 60 hours, mainly due to surface

* 收稿日期:2024-12-20
作者简介:高朋召(1976—),男,陕西兴平人,湖南大学教授,博士
† 通信联系人,E-mail:gaopengzhao7602@hnu.edu.cn

reconstruction of the catalyst. An external alternating magnetic field can enhance the OER performance of NFO-Ms/C. When the intensity of the alternating magnetic field is 4.320 mT, the overpotential of NFO-Ms/C decreases from 455 mV to 315 mV at 10 mA·cm^{-2}, representing a 30.8% reduction. This is due to the induced electric field generated by the alternating magnetic field, which increases the concentration of active surface species OH^- on the electrode, thereby enhancing the electrode potential, and the magnetocaloric effect provides additional energy to accelerate charge transfer.

Key words: oxygen evolution reaction; in-situ loading; ferrite; external field enhancement effect

能源危机和环境污染是当今社会发展面临的两大挑战,其主要原因之一是化石燃料的过度使用[1].因此,设计并开发高效清洁的可持续能源制备技术意义重大[2].目前已知的可持续清洁能源制备技术包括光伏、风力、地热、潮汐发电等[2-6].然而,这些能源存在空间及地域分布不均衡,所发的电能也存在稳定性较差等不足,严重限制了它们的大规模应用[2-6].同时,随着我国光伏技术的大规模推广,光伏发电量呈爆炸式增加,且风力发电规模日益扩大,如何有效利用这些技术发电波峰阶段的过剩电能成为亟待解决的问题[2-6].一个解决思路是大力发展储电技术,将过剩电能存储起来再利用,但受制于储能电池质量一致性不足,性能受环境影响较大及接踵而至的废旧电池处理等问题,该技术的全生命周期尺度上存在较多安全隐患和环保风险[2-6];另一个解决思路是利用过剩电能,通过电催化反应制备绿色氢气、氨气、甲酸、甲醛和甲醇等有机物[7].相比储电技术,利用过剩电能的电催化技术具有工艺简单、不产生废弃物、产物可直接利用等一系列优势而备受关注[3].其中氢(H_2)燃烧热值高达33.6 kW·h·kg^{-1},约为汽油的3倍(12.8 kW·h·kg^{-1})、且零碳排放,被认为是理想的化石燃料替代能源之一而备受关注[8].电催化反应制备氢气(即电解水)包括析氢(HER)、析氧(OER)两个半反应,其中OER是四电子过程,动力学缓慢,导致该反应的能耗高、效率低[9].因此开发高活性催化剂或通过外场辅助来降低能耗,提高电解水效率,实现可持续的大规模制氢至关重要[9-10]

目前电解水的催化剂主要包括:贵金属类,如IrO_2和RuO_2等,这类催化剂的OER性能优异,如稳定性良好,但存在储量有限、价格昂贵等不足,限制其大规模应用,目前多作为OER的基准电催化剂[11];碳基催化剂,如纤维素和木质素等,这类催化剂自然储量丰富,价格低廉,但催化活性较低[12-14];过渡金属基催化剂,以Fe、Co、Ni基材料为代表的,在自然界有较高的储量且在碱性环境中活性较好,但其催化活性和贵金属催化剂相比还存在一定差距[11].

尖晶石结构铁氧体因具有电催化性能良好、价格低廉、组成和形貌(粒状、纤维、二维布、三维结构)可调[15],且易于通过简单工艺制备纳米尺寸的粉体等优势,在电催化领域得到广泛的关注[15-16].同时通过外部场效应提高催化剂的OER性能也是研究者关注的热点之一,目前研究较多的外场主要包括磁场、光场、热场、应力场等[9-10,17-18].电催化过程中施加磁场,会产生洛伦兹力、磁阻效应、电子自旋效应、磁热效应、法拉第电磁感应效应等.磁流体动力学效应促进了物质的传输与气泡的有效释放;自旋极化效应有助于优化化学反应路径,减少反应所需的能垒.特别是在交流磁场下,磁热效应能够局部加热催化剂,从而加快反应速率;法拉第电磁感应效应则导致催化剂表面活性离子的富集,进一步加速了反应进程.这些效应共同证明了外加磁场在调控电催化过程中具有巨大的发展潜力[14].

综上所述,本文通过设计具有尖晶石结构MFe_2O_4系列铁氧体微球,研究了过渡金属离子的组成对其电子结构及OER活性的影响,进而探究了交变磁场对催化剂OER性能的作用机制.

1 实验

1.1 试剂

九水硝酸铁(Ⅲ)[$Fe(NO_3)_3·9H_2O$]、六水硝酸镍(Ⅱ)[$Ni(NO_3)_2·6H_2O$]、六水硝酸钴[$Co(NO_3)_2·6H_2O$]、五水硝酸锌[$Zn(NO_3)_2·5H_2O$]、六水氯化铁($FeCl_3·6H_2O$),聚丙烯酰胺(PAM)、尿素[$CO(NH_2)_2$]、二水合柠檬酸三钠($C_6H_5Na_3O_7·2H_2O$)均购自国药集团化学试剂有限公司.氢氧化钾(KOH)购自上海阿

拉丁生化科技股份有限公司、乙醇（C_2H_5OH）购自国药集团化学试剂有限公司，亲水性炭纸（HCP030N）购自上海河森电气有限公司．本研究使用的去离子水是在实验室用 Hitech Basic-Q15 获得．所有试剂购买后直接使用，无进一步纯化．

1.2　催化剂的制备

催化剂的制备流程如图 1 所示．

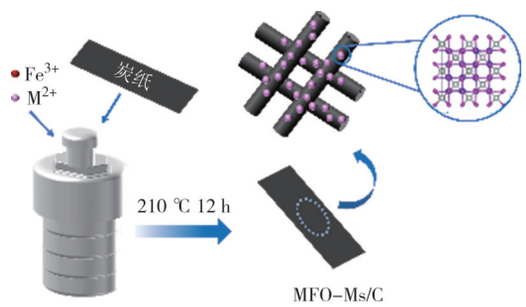


图 1　炭纸原位负载 MFe_2O_4 微球制备的工艺图

Fig.1　Schematic of catalyst synthesis process

炭纸预处理：参考文献[19]对炭纸进行预处理，将炭纸浸泡在酒精中，超声 20 min 后，再放置在烘箱中 80 ℃干燥．

炭纸负载铁氧体微球制备：参考文献[19]制备不同组成的炭纸负载铁氧体，将 0.071 1 g 的 PAM、3.500 0 g 的 $Na_3C_6H_5O_7·2H_2O$、0.600 0 g 的 $CO(NH_2)_2$ 加入 35 mL 的水中，获得溶液 A；将 0.404 0 g(1.0 mmol) 的 $Fe(NO_3)_3·9H_2O$ 和 0.174 5 g(0.6 mmol) 的 $Ni(NO_3)_2·6H_2O$，加入 35 mL 去离子水，得到澄清溶液 B；将 B 溶液缓慢倒入 A 溶液中，并搅拌 30 min 后转移至 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜内衬中，并放入炭纸，密封反应釜，并在 210 ℃的电热鼓风干燥箱中保温 12 h，自然冷却至室温．将反应釜中的炭纸用去离子水洗涤三次后，再用酒精洗涤三次，烘干后获得炭纸上原位负载的 $NiFe_2O_4$ 微球（编号为 NFO-Ms/C）．剩余的沉淀经过相同的洗涤过程，获得 $NiFe_2O_4$ 微球粉末（编号为 NFO-Ms）．与 $NiFe_2O_4$ 微球的制备过程类似，将 0.174 5 g (0.6 mmol) $Ni(NO_3)_2·6H_2O$ 替换为同摩尔数的 $Co(NO_3)_2·6H_2O$ (0.174 6 g)、$Zn(NO_3)_2·5H_2O$ (0.178 5 g)、$FeCl_3·6H_2O$(0.436 g)，获得的材料为 CFO-Ms/C、ZFO-Ms/C 及 FFO-Ms/C，相应粉料分别标记为 CFO-Ms、ZFO-Ms 及 FFO-Ms．

1.3　催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪（XRD，Rigaku D/max2200）对催化剂进行物相分析，射线源为 Cu 靶，扫描范围为 5°~80°，步长 0.02，扫描速率为 10(°)·min^{-1}．

采用场发射扫描电子显微镜（Hitachi S-4800）对催化剂进行微观形貌观察，测试条件：加速电压 15 kV．

通过 XPS（K-Alpha+，American）对催化剂的元素组成及价态进行表征．测试条件：Al Kα 激发源，靶电压为 1 486.6 eV，并通过 284.8 eV 的 C 1s 峰校准结合能进行校准．

1.4　催化剂的 OER 性能测试

在 CHI760E 电化学工作站上完成所有电化学测试，其中以原位负载铁氧体的炭纸作为工作电极，Hg/HgO/KOH（1 M）电极作为参比电极，铂片作对电极，电解液为 1 M KOH 溶液．过电位（η）的计算如式（1）所示[20]：

$$\eta = E_{Hg/HgO} + 0.059 \times pH - 1.32 \quad (1)$$

式中：η 为过电位；$E_{Hg/HgO}$ 为电化学测试中施加的电势；pH 为溶液的 pH 值．

通过循环伏安法（CV）激活电极，扫描速率为 100 mV·s^{-1}．采用线性扫描伏安法（LSV）曲线（红外校正，补偿水平 95%）在 5 mV·s^{-1} 扫描速率下测试过电位和 Tafel 斜率．Tafel 斜率由公式（2）计算[17]：

$$\text{Overpotential} = a + b \times \log|j| \quad (2)$$

式中：j 为 LSV 曲线中的电流密度；b 为 LSV 曲线中的 Tafel 斜率；a 为 LSV 曲线中的常数．

利用电化学阻抗谱（EIS）分析 10 mA·cm^{-2} 电位下的电化学电阻，测试频率范围为 0.01~105 Hz，振幅为 5 mV．

在不同扫描速率（20 mV·s^{-1}、40 mV·s^{-1}、60 mV·s^{-1}、80 mV·s^{-1}、100 mV·s^{-1}）下，通过 CV 曲线计算 0~0.1 V 电位范围（vs Hg/HgO）的双层电容（C_{dl}）[17]．最大电位和最小电位的中间值的电流值差值的一半对扫描速率作图，测试循环伏安曲线，然后在-254 mV 处的过电位（最大电位和最小电位的中间值）的电流值差值的一半对扫描速率作图，其斜率即为双电层电容（C_{dl}）．

电化学活性表面积（ECSA）可通过式（3）计算[18]：

$$\text{ESCA} = \frac{C_{dl}}{C_s} \quad (3)$$

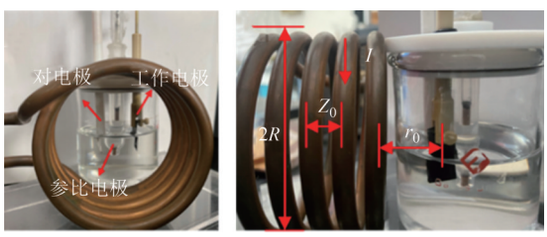
式中：C_{dl} 为双层电容；C_s 为光滑平面的电容；在 1 M KOH 溶液下为 0.04 mF·cm^{-2}．

1.5　交变磁场下催化剂的 OER 性能测试

以 EASYHEAT 0112 FF CE 为交变磁场发生装置，如图 2(a) 所示放置工作电极，研究交变磁场对催化剂 OER 性能的影响．采用式（4）计算交变磁场作用于电极附近的磁场强度[18]：

$$B=\frac{\mu_0 R^2 I}{2}\sum_{i=1}^{n}\left\{R^2+\left[(i-1)Z_0+r_0\right]\right\}^{-\frac{3}{2}} \tag{4}$$

式中:B为磁场强度;R为线圈组成的圆的半径;i为设置的电流;Z_0为两线圈的距离;r_0为交变磁场线圈与电极片的距离;μ_0在1 M KOH溶液下为0.04 mF·cm^{-2}.I为通过线圈的电流.



(a)主视图 (b)左视图

图2 交变磁场及电解池摆放位置实物图

Fig.2 Position of coil and electrolytic cell

2 结果与讨论

2.1 催化剂的组成和微观结构表征

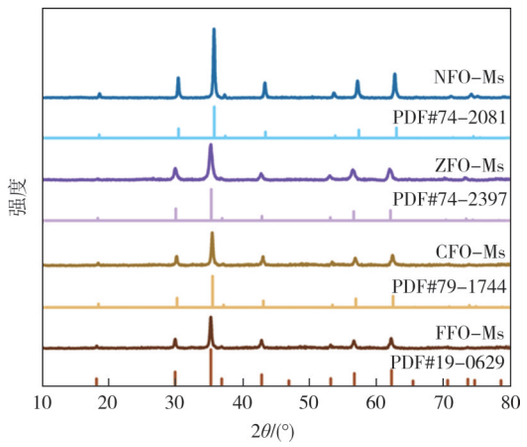
2.1.1 MFe_2O_4(M= Fe, Co, Ni ,或Zn)的组成表征(XRD及XPS)

所制备的四种MFe_2O_4催化剂(MFO-Ms)的XRD图谱如图3所示.从图3(a)中可以看出,NFO-Ms在30.30°、35.69°、63.02°存在衍射峰,对应$NiFe_2O_4$的(220)、(311)和(440)晶面,且无明显杂峰,说明所得材料的成分为$NiFe_2O_4$(PDF#74-2081)[21];其余样品均在$NiFe_2O_4$特征峰附近出现衍射峰,且无杂质峰,由于Fe^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}和Zn^{2+}等离子的半径相近[22],表明四种催化剂均为尖晶石结构的铁氧体[21].从图3(b)可以看出,材料中的尖晶石最强峰(311)向高角度轻微位移,这意味着晶格常数随金属离子半径的不同发生了改变.不同组成铁氧体的晶胞参数可以利用XRD数据,使用式(5)计算[23].

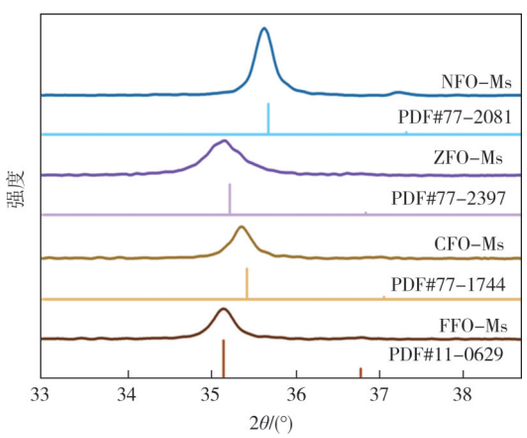
$$a=\frac{\lambda}{2}\frac{\sqrt{h^2+l^2+k^2}}{\sin\theta} \tag{5}$$

式中:λ为波长;a为晶格常数;h、k、l为相应晶面的米勒指数.材料的晶格常数和晶胞体积(V=a^3)的计算值已列于表1.从表1可以看出,不同的离子进入催化剂晶格使材料的晶格常数发生变化,由于Fe^{2+}(0.075 nm)>Zn^{2+}(0.074 nm)>Co^{2+}(0.072 nm)>Ni^{2+}(0.069 nm)[23],随着离子半径减小,铁氧体的晶格参数变小,(311)峰向高角度位置偏移[23].

图4(a)为四种催化剂的XPS全谱图,从图中可



(a)XRD图谱



(b)XRD局部放大图

图3 四种催化剂的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of four catalysts

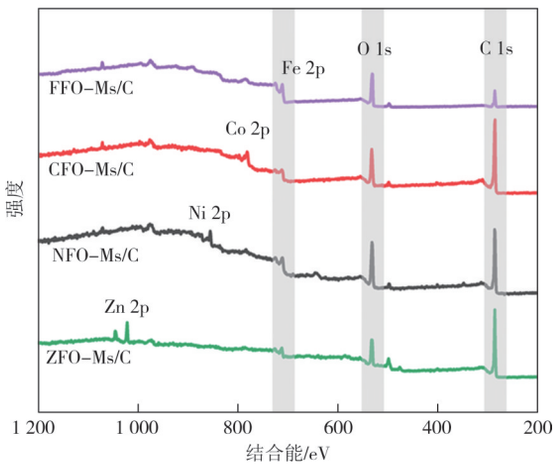
表1 四种催化剂的晶胞参数

Tab.1 The unit cell parameters of four catalysts

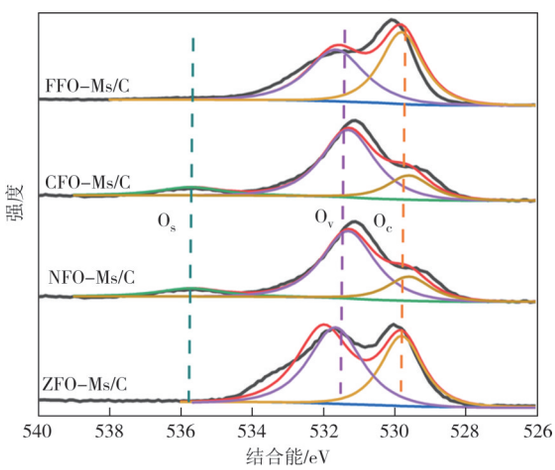
参数	FFO-Ms	ZFO-Ms	CFO-Ms	NFO-Ms
A/nm	0.848 4	0.846 0	0.841 9	0.835 0
V/nm^3	0.610 6	0.605 6	0.596 7	0.582 2

以看出,四种催化剂(MFO-Ms)均在约531 eV(O^{2-} 1s)和712 eV(Fe^{3+} 2p)的结合能处出现峰值,表明材料中存在O和Fe元素[21];此外,四种材料还分别存在位于711.1 eV(Fe^{2+} 2p)、855 eV(Ni^{2+} 2p)、782 eV(Co^{2+} 2p)和1 022 eV(Zn^{2+} 2p)结合能的谱峰,证明材料中存在相应价态的金属离子.

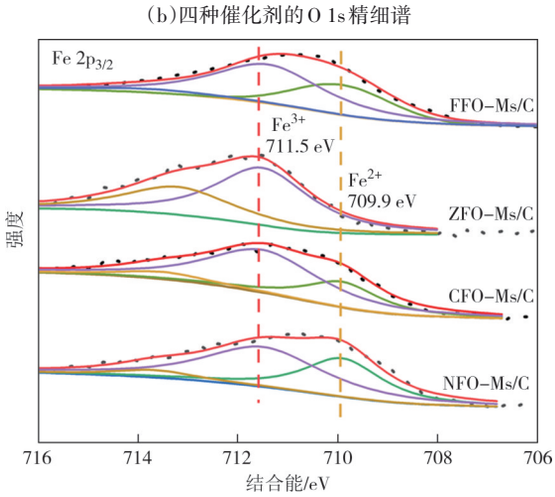
MFe_2O_4-Ms(M=Fe,Co,Ni和Zn)中O元素的XPS精细谱如图4(b)所示(其中晶格氧、空位氧及吸附氧分别用O_c、O_v和O_s表示).从图中可以看出,在FFO-Ms中存在两类氧的结合能数据,分别为O_c对应的529.8 eV和O_s对应的531.5 eV[23];在CFO-Ms中存在三类氧的结合能数据,分别为O_c(529.6 eV)、O_v(531.4 eV)和O_s(535.7 eV)[10];在NFO-Ms中存在三



（a）四种催化剂的 XPS 全谱



（b）四种催化剂的 O 1s 精细谱



（c）四种催化剂的 Fe $2p_{3/2}$ 精细谱

图 4　四种催化剂的 XPS 能谱曲线

Fig.4　XPS spectrum curves of four catalysts

类氧的结合能数据，分别为 O_c（529.6 eV）、O_v（531.4 eV）和 O_s（535.7 eV）[23]；在 ZFO-Ms 中存在两类氧的结合能数据，分别为 O_c（528.9 eV）和 O_v（531.6 eV）[23]. 表 2 为 XPS 能谱所得四种催化剂中三种类型氧的相对含量. 研究表明：氧空位能显著促进 OER 过程催化剂对 OH^- 的吸附，改变含氧中间体的吸附自由能，从而促进 OER 反应进行[23-24]. 从表 2 得出，CFO-Ms 和 NFO-Ms 的 O_v 含量较高，与其 OER 性能优异相吻合.

对四种材料的 Fe $2p_{3/2}$ 的高分辨光谱进行分析，如图 4（c）所示. 709.9 eV 和 711.5 eV 的结合能均归因于 $NiFe_2O_4$ 中 Fe^{3+} 的特征吸收[18]，这进一步证明了 XRD 的结果，确实合成了相应的铁氧体材料.

表 2　XPS 能谱所得四种催化剂中三种 O 的相对含量

Tab.2　Relative content of three types of O among the four samples

样品	FFO-Ms	CFO-Ms	NFO-Ms	ZFO-Ms
O_c（529.7 eV）	0.66	0.16	0.43	0.37
O_v（531.5 eV）	0.34	0.77	0.55	0.63
O_s（535.7 eV）	—	0.07	0.02	—

在 NFO-Ms 中，855.1 eV 和 858 eV 的结合能分别对应于 $NiFe_2O_4$ 中的 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 特征吸收峰[14]；在 CFO-Ms 中，观察到 781.1 eV（Co^{3+}）和 783.4 eV（Co^{2+}）的特征吸收峰[23]；ZFO-Ms 中，1 021.6 eV 和 1 022.2 eV 处的结合能均是 Zn^{2+} 的特征吸收峰[25-26].

NFO-Ms、CFO-Ms 和 FFO-Ms 样品存在 M^{3+} 离子的特征峰. 高价态的离子具有更强的氧化能力，对阴离子具有更强的吸附能力. 另外，高价态的 M^{3+} 提高催化剂的电导率，电荷通过导电载体传输到催化剂表面的效率更高，能量降低幅度更小，因此是 OER 的高活性相，有利于 OER 反应的进行[27].

2.1.2　MFe_2O_4（M=Fe，Co，Ni，或 Zn）的微观结构表征

图 5 为炭纸负载铁氧体微球（MFe_2O_4-Ms/C）催化剂的 SEM 图. 从图中可以看出，四种铁氧体颗粒为球状颗粒，较好附着在炭纸纤维的表面上，其中 FFO-Ms、NFO-Ms、CFO-Ms、ZFO-Ms 的平均颗粒尺寸分别为 1.50 μm、1.71 μm、0.87 μm 和 1.03 μm.

2.2　催化剂的 OER 性能研究

2.2.1　MFe_2O_4（M=Fe，Co，Ni，或 Zn）的 OER 性能测试

经过 iR 校正后，MFe_2O_4 系列样品在 10 mA·cm^{-2} 电流密度下的过电位分别为 443 mV（FFO-Ms/C）、416 mV（CFO-Ms/C）、409 mV（NFO-Ms/C）、565 mV（ZFO-Ms/C）和 837 mV（CP）. 其中，NFO-Ms/C、FFO-Ms/C 和 CFO-Ms/C 过电位较低，展现出优越的反应热力学特性. 基于线性扫描伏安（LSV）曲线数据［图 6（a）］拟合得到的图 6（b）显示，NFO-Ms/C 的 Tafel 斜率为 78.9 mV·dec^{-1}，CFO-Ms/C 的 Tafel 斜率

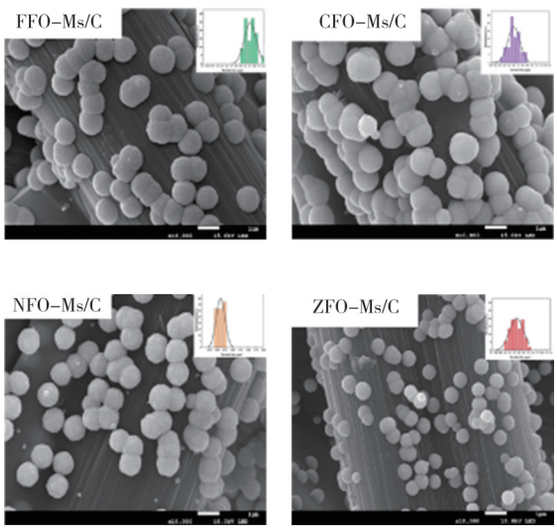


图5 四种催化剂的SEM及粒径分布图

Fig5 SEM images and particle size distribution graphs of four catalysts

为51.9 mV·dec^{-1},均低于ZFO-Ms/C的107.9 mV·dec^{-1}和基底炭纸的369.9 mV·dec^{-1},表明NFO-Ms/C和CFO-Ms/C具备良好的反应动力学.

电化学阻抗谱(EIS)可以很好评估催化剂传输电荷的能力,有助于理解电解水反应的动力学[23].如图6(c)所示,插图为EIS的等效电路图.图中列出了不同材料的电阻值:2.741 Ω(FFO-Ms/C)、2.863 Ω(CFO-Ms/C)、2.605 Ω(NFO-Ms/C)、2.167 Ω(ZFO-Ms/C)和2.111 Ω,说明NFO-Ms/C的系统内阻(R_s)相对较小,且在中高频段,其对应的半圆直径显著较小.这表明NFO-Ms/C具有出色的OER动力学性能和高效的电荷转移能力,这与它较小的Tafel斜率相吻合.

通过循环伏安法估算的电化学活性表面积(ECSA)进一步揭示了影响催化剂OER性能的因素[25].图6(d)显示,FFO-Ms/C、CFO-Ms/C、NFO-Ms/C、ZFO-Ms/C和炭纸的电化学活性表面积分别为4.2 mF·cm^{-2}、1.6 mF·cm^{-2}、1.8 mF·cm^{-2}、3.0 mF·cm^{-2}和2.8 mF·cm^{-2}.这表明NFO-Ms/C和CFO-Ms/C催化剂具有更出色的本征活性.

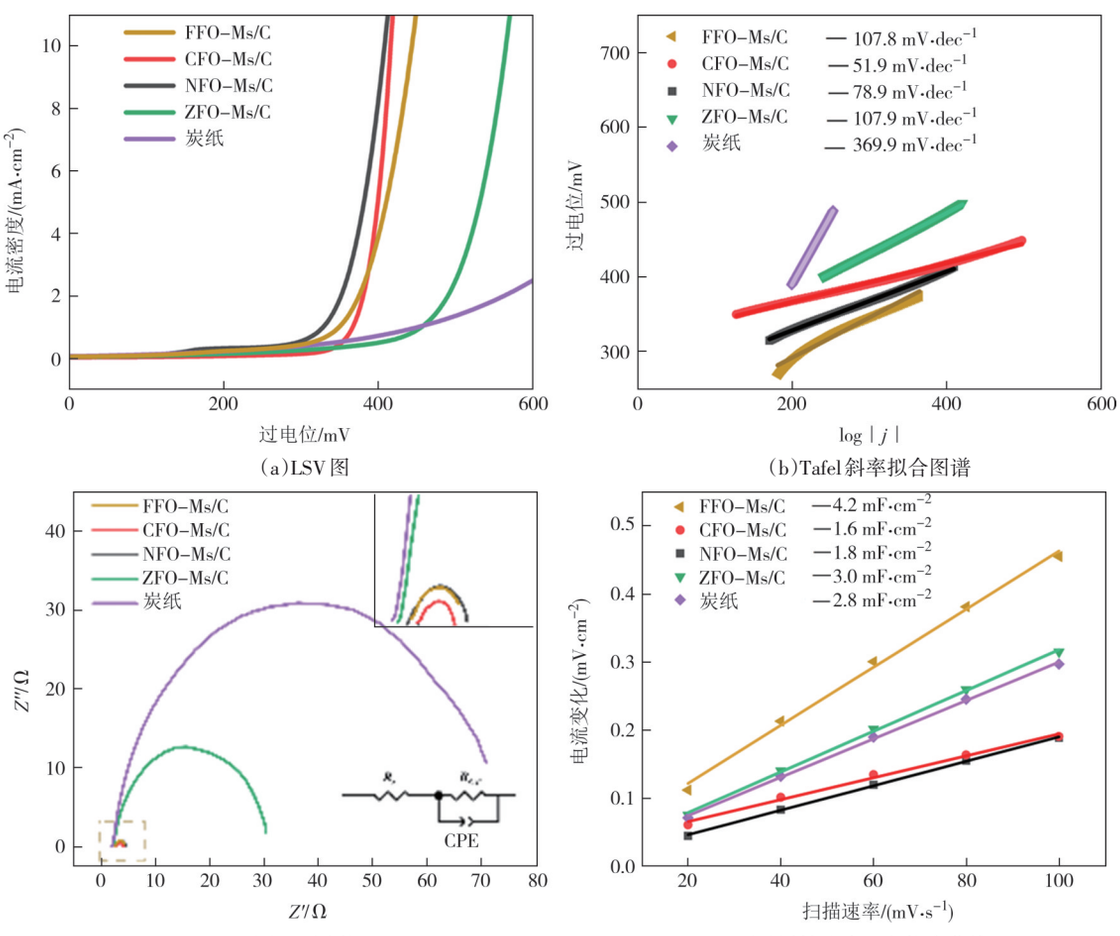


图6 MFO-Ms/C及炭纸的OER性能曲线

Fig.6 OER curves of MFO-Ms/C and carbon paper

如表 3 所示，NFO-Ms 和 CFO-Ms 样品中检测到 M^{3+} 离子的特征峰．高价态的 M^{3+} 离子不仅氧化能力更强，对阴离子的吸附也更为有效．此外，M^{3+} 离子能提升催化剂的电导率，加速电荷从导电载体向催化剂表面的传输，减小能量损失，从而成为促进 OER 反应的高活性相[27]，与 EIS 图谱［图 6(c)］的结果相吻合，说明 NFO-Ms 和 CFO-Ms 具备更出色的电荷传输能力和较低的电阻．

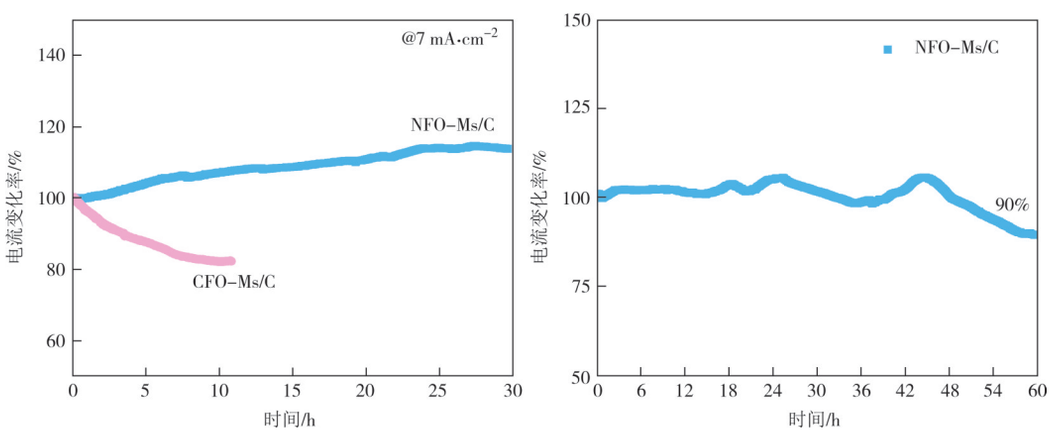
2.1.2　MFe_2O_4（M=Co 或 Ni）的稳定性测试

NFO-Ms/C 和 CFO-Ms/C 在 7 $mA\cdot cm^{-2}$ 附近进行电流-时间（i-t）测试，如图 7(a)所示．可以观察到 CFO-Ms/C 材料的电流密度随着时间的延长而下降，经历 10 h 后下降为原来的 82.1%．而 NFO-Ms/C 的电流密度随着反应的进行，反而得到了提高，经过 30 h 后提高到了 113.8%．进一步延长测试时间［图 7(b)］可以发现：NFO-Ms/C 在 60 h 后，保持着较好的稳定性（90%）．测试了 15 h、30 h、45 h 和 60 h 后样品和原始样品的 XPS 的 Ni $2p_{3/2}$ 高分辨图谱［图 7(c)］，发现随着时间的延长，样品的 Ni^{3+} 离子含量不断提高，这反映了 NFO-Ms/C 中存在催化剂表面重构的现象，其中一部分的 Ni^{2+} 转变为更具活性的 Ni^{3+}[28]，且随着测试时间的延长，Ni^{3+} 含量不断升高［图 7(d)］，说明随着反应的进行，催化剂一直在进行表面重构，保持着较强的 OER 活性．有大量研究工作证明了，表面重构生成的 M—OOH（M^{3+}）是 OER 的活性物种[24]．

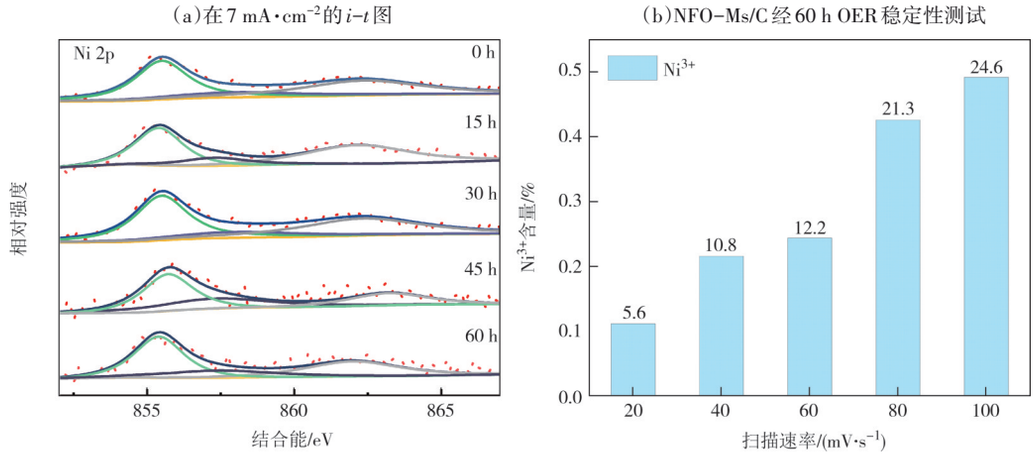
表 3　四种催化剂表面各种不同价位金属离子的比值

Tab.3　Ratios of different valence states of metal ions on the surfaces of four catalysts

样品	FFO-Ms	CFO-Ms	NFO-Ms	ZFO-Ms
M^{2+} $2p_{3/2}$	709.7	781.1	855.1	1 021.6
M^{3+} $2p_{3/2}$	711.4	783.4	858.0	—
M^{2+}:M^{3+}(ratio)	0.57:0.42	0.40:060	0.32:0.68	—



(a)在 7 $mA\cdot cm^{-2}$ 的 i-t 图　　(b)NFO-Ms/C 经 60 h OER 稳定性测试



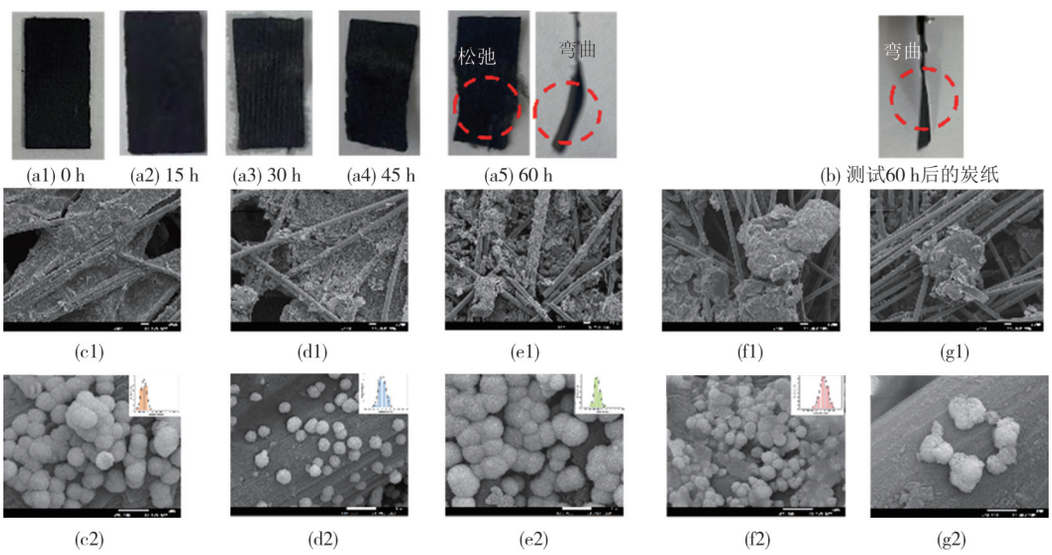
(c)不同时间稳定性测试后 Ni $2p_{3/2}$ 高分辨 XPS 图谱　　(d)不同时间稳定性测试后 Ni^{3+} 含量柱状图

图 7　NFO-Ms/C 和 CFO-Ms/C 稳定性测试

Fig.7　Stability tests of NFO-Ms/C and CFO-Ms/C

图 8(a)展示了稳定性测试前后的 NFO-Ms/C 的实物照片，观察炭纸载体在 60 h 后［图 8(a5)］，强度显著下降，在受力时，炭纸可以弯曲．图 8(b)展示了基体炭纸在 60 h 稳定性测试后的实物照片，炭纸强

度下降,受力可弯曲,由此说明选用的基体材料力学性能较差,无法在长时间的稳定性测试后保持强度,长时间测试后,依附在破损炭纸纤维网络部分催化剂粉末掉落.图8(c)~(g)提供了0 h、15 h、30 h、45 h、60 h后催化剂的SEM图,碳纤维上附着破碎的催化剂[图8(f)~(g)],催化剂的形貌随着测试时间的延长发生改变,30 h后催化剂颗粒开始团聚,仍然保持着较好的球形形貌,催化剂颗粒大小并未发生明显改变.由此证明了长时间测试后,性能下降的主要原因是基体炭纸纤维网络被显著破坏,铁氧体颗粒脱附、团聚导致催化剂活性位点丧失[2].



(a) 催化剂实物照片;(b) 长时间测试后炭纸实物照片;NFO-Ms/C 经 (c) 0 h,(d) 15 h,(e)30 h,(f) 45 h,(g) 60 h测试后的 SEM 及粒径分布图

图8 稳定性测试前后 NFO-Ms/C 的实物照片和 SEM 照片

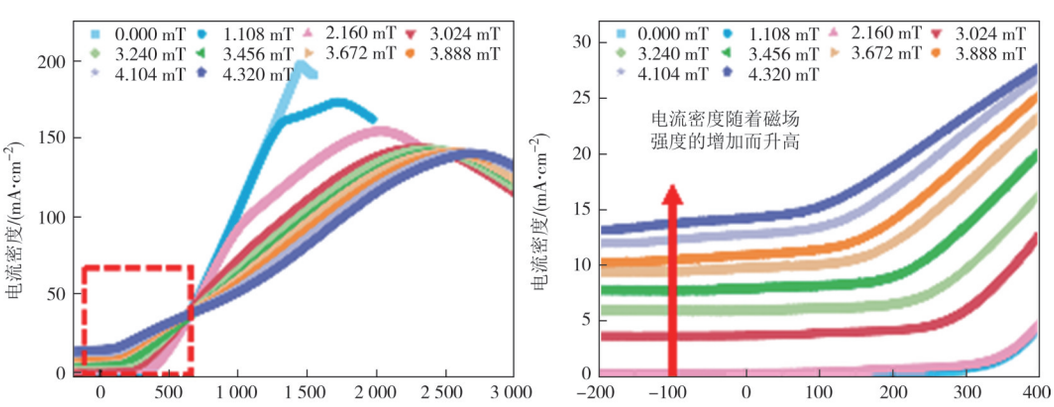
Fig.8 Photographs and SEM images of NFO-Ms/C before and after stability testing

总之,一方面,随着测试时间的延长,催化剂不断进行表面重构,保持着优异的催化活性;另一方面,长时间的测试使得基体炭纸被严重腐蚀,碳纤维断裂和铁氧体颗粒脱落是失活的主要原因.

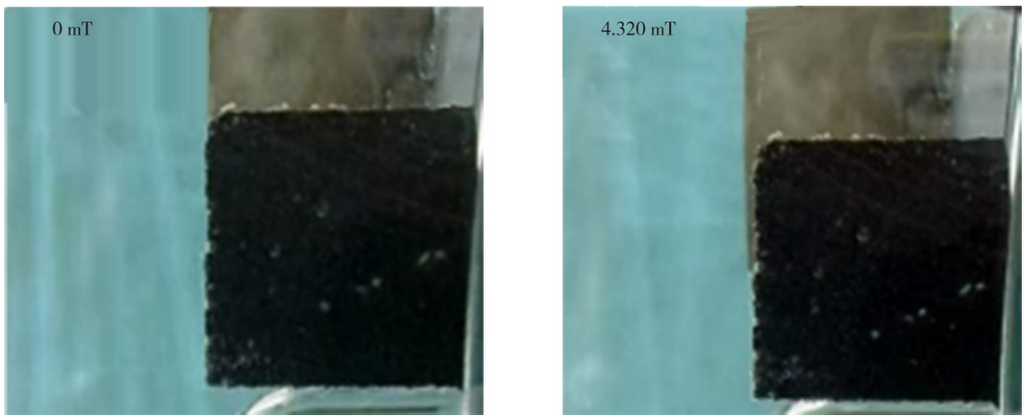
2.3 交变磁场对MFO-Ms/C催化剂OER性能的影响及机制研究

2.3.1 交变磁场强度对MFO-Ms/C析氧行为的影响

在NFO-Ms/C的OER测试中引入交变磁场后,图9(a)展示了不同磁场强度下的LSV曲线.结果表明:在0 mV处,电流密度随磁场强度的增加而显著增大,如图9(b)所示.根据Butler-Volmer公式[14],氧化还原电流随电位增大呈指数增长.然而,在-200 mV至0 mV的电位区间内,电流保持稳定,说明此区间不发生氧化还原反应,此非氧化还原电流可能源于法拉第电磁感应定律导致的电极电位变化所引发的额外电流.对比0 mV无磁场与4.320 mT磁场强度下的电解水实物照片[图9(c)和(d)],尽管4.320 mT磁场下电流显著,但体系中未见明显气泡产生,与无磁场情况相似,进一步证实了该电流为不参与OER的非法拉第电流.



(a)不同磁场强度下LSV曲线 (b)LSV曲线局部放大图

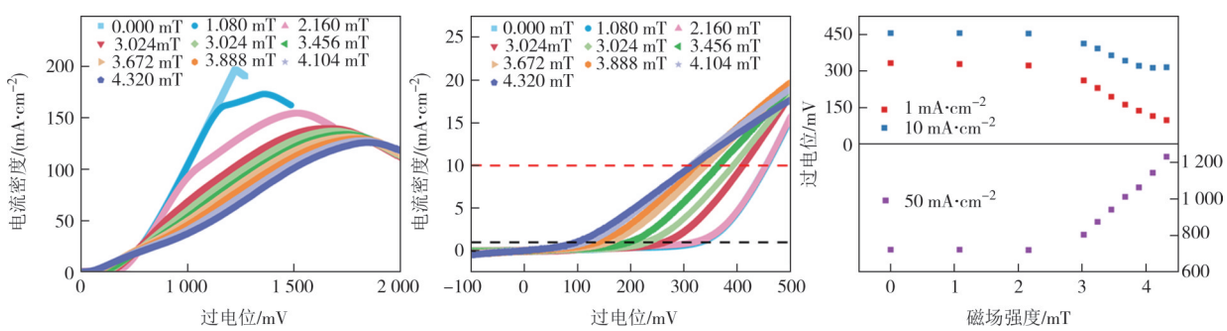


(c)0 mV下电解水实物照片　　(d)4.320 mT下电解水实物照片

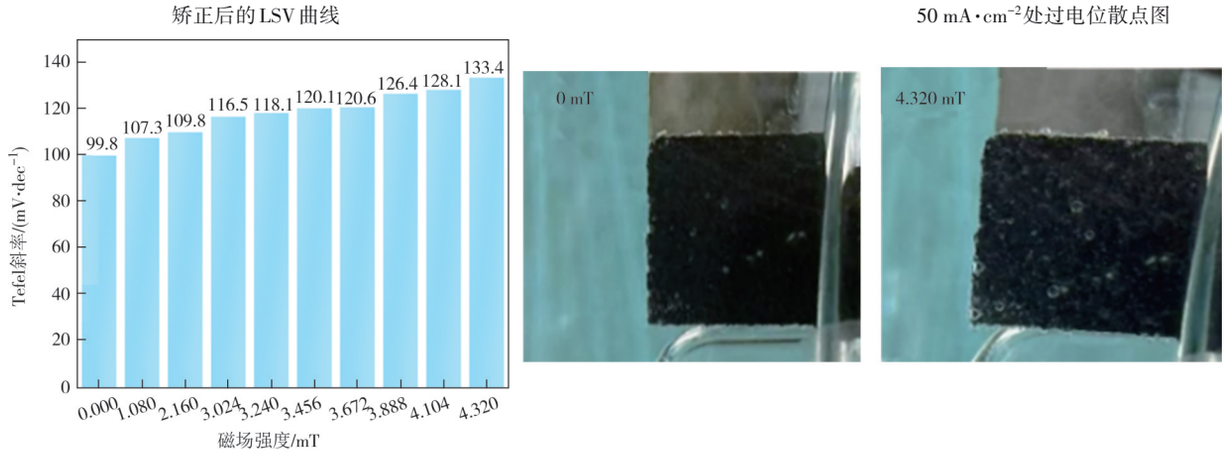
图9　NFO-Ms/C在交变磁场下的OER性能测试

Fig.9　OER of NFO-Ms/C under an alternating magnetic field

因此，为了精确比较加载交变磁场前后材料OER性能的变化趋势，对基于法拉第电磁感应定律所产生的初始额外电流值(@0 mV)进行了校正，使其归至0 mA，进而获得了校正后的NFO-Ms/C的LSV曲线，如图10(a)和(b)所示．基于校正后的LSV曲线，计算了在各磁场强度下的过电位(分别在1 mA·cm^{-2}、10 mA·cm^{-2}、50 mA·cm^{-2}电流密度下)以及Tafel斜率，结果详见图10(c)和(d)．在低电流密度条件下，NFO-Ms/C的过电位显著降低：在1 mA·cm^{-2}时，过电位从332 mV下降至98 mV(4.320 mT)，降幅达70.5%；在10 mA·cm^{-2}时，过电位由455 mV降低至315 mV(4.320 mT)，降低了30.8%．此外，图10(e)和(f)展示了催化剂在交变磁场中进行OER测试的实际照片．在未施加磁场前，Pt片表面未见明显气泡产生；而施加磁场后，Pt片边缘则可观察到大量气泡溢出，直观证明了交变磁场对OER的显著促进作用．



(a)不同磁场强度下经0 mV处电流矫正后的LSV曲线　(b)矫正后的LSV曲线局部放大图　(c)交变磁场下，1 mA·cm^{-2}、10 mA·cm^{-2}、50 mA·cm^{-2}处过电位散点图



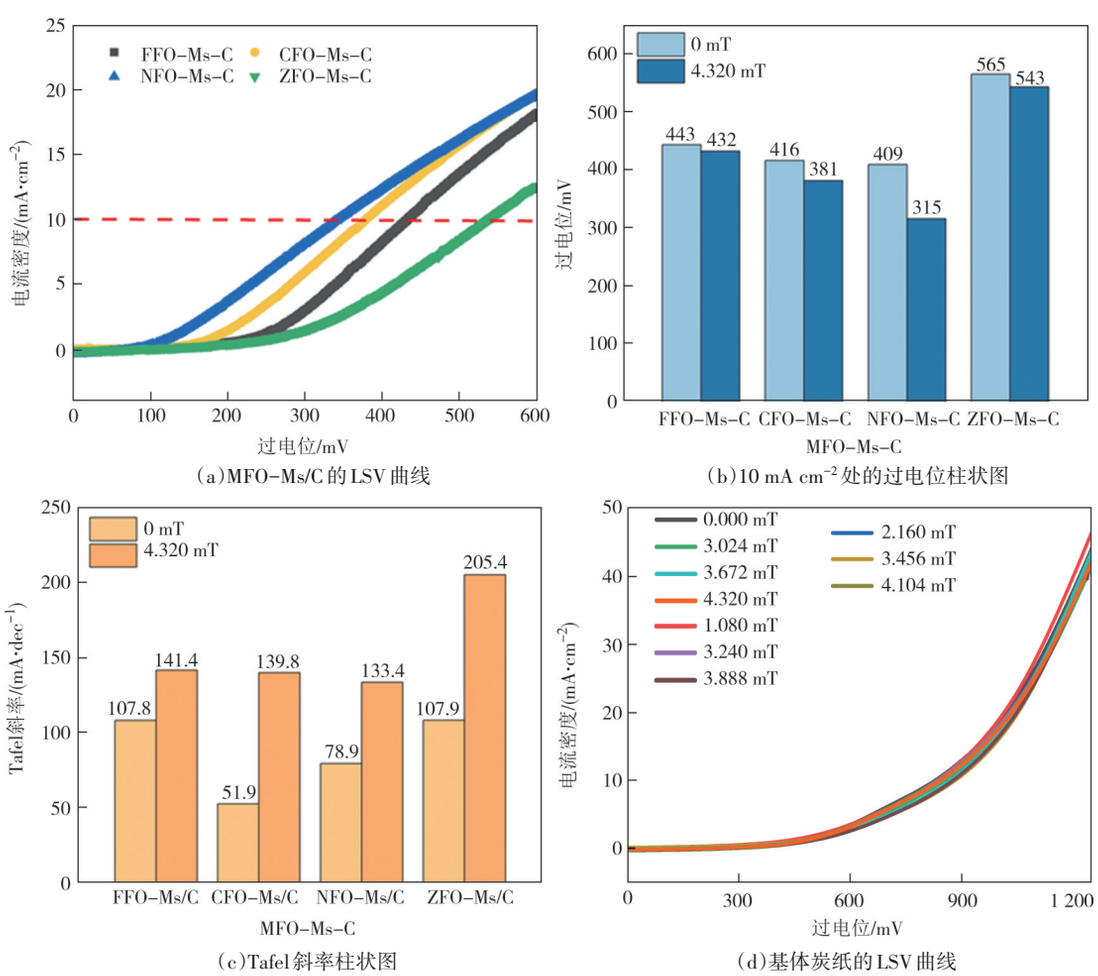
(d)Tafel斜率柱状图　(e)施加交变磁场前电极表面气泡图　(f)施加交变磁场后电极表面气泡图

图10　NFO-Ms/C在交变磁场下校正后的OER性能测试

Fig.10　OER of NFO-Ms/C after correction under an alternating magnetic field

但是也观察到在高电流密度下,交变磁场产生了显著的抑制作用.过电位(@50 mA·cm^{-2})从723 mV上升至1 231 mV(4.320 mT),增幅高达70.3%.此外,随着磁场强度的增加,Tafel斜率呈现出单调递增的趋势,表明反应动力学逐渐减缓.这一观察结果与先前所述相符,即随着电流密度的增加,交变磁场的促进作用逐渐减弱,甚至转变为抑制作用.

为探究交变磁场对不同催化剂的OER性能影响,测试了4.320 mT磁场下材料的LSV曲线,探究低电流密度下交变磁场对不同MFO-Ms/C的促进作用机制.将基于法拉第电磁感应定律所产生的额外电流值(@0 mV)矫正至0 mA,获得了经过矫正的MFO-Ms/C的LSV曲线[如图11(a)所示],并根据矫正后的LSV曲线计算了MFO-Ms/C的Tafel斜率.图11(b)、(c)所示为0 mT和4.320 mT交变磁场下的过电位(@10 mA·cm^{-2})和Tafel斜率的柱状对比图.对法拉第电流进行矫正后的催化剂,在10 mA·cm^{-2}处的过电位分别为405 mV(FFO-Ms/C)、351 mV(CFO-Ms/C)、315 mV(NFO-Ms/C)、502 mV(ZFO-Ms/C).结果表明,交变磁场对MFO-Ms/C系列铁氧体在低电流密度下的OER性能皆具有促进作用.不同磁矩的金属离子掺杂铁氧体会改变催化剂的铁磁性,促进效果存在差异.加入交变磁场,MFO-Ms/C的Tafel斜率变大,这表明了反应动力学变慢,符合前文的大电流下抑制的结果.为消除炭纸的潜在影响,我们对未负载催化剂的炭纸在不同强度交流磁场下的OER性能进行了测试.LSV曲线结果[图11(d)]显示,炭纸在交流磁场中未产生感生电场,且其过电位在不同磁场强度下基本一致,因此可确信炭纸对实验结果无显著影响.



(a)MFO-Ms/C的LSV曲线 (b)10 mA cm^{-2}处的过电位柱状图

(c)Tafel斜率柱状图 (d)基体炭纸的LSV曲线

图11 MFO-Ms/C和炭纸在交变磁场下的OER性能测试

Fig.11 OER of MFO-Ms/C and carbon paper under an alternating magnetic field

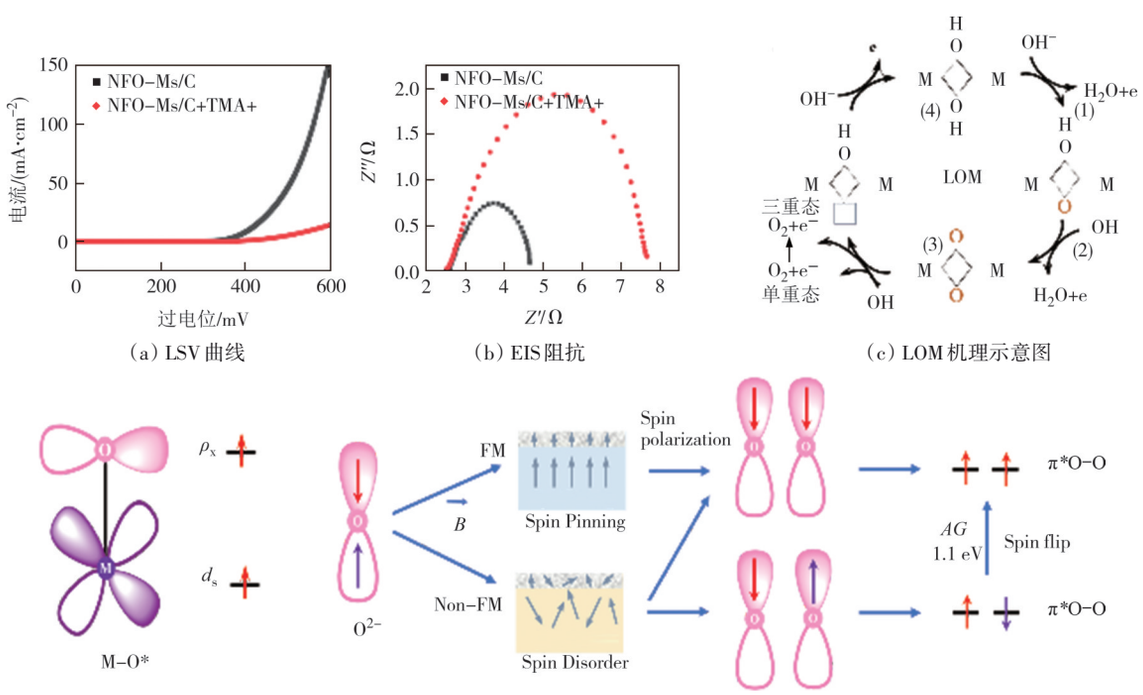
2.3.2 交变磁场强度对MFO-Ms/C催化剂OER性能的增效机制研究

测试NFO-Ms/C催化剂在有无四甲基铵离子(TMA+)溶液中的OER性能.如图12(a)、(b)所示,在含有TMA+的电解液中,催化剂的OER过电位上升,电化学阻抗增大.这归因于TMA+与反应中间体

的结合，导致反应动力学减慢．因此，可以确认 NFO-Ms/C 催化剂主要遵循晶格氧（LOM）催化机制．图 12（c）为 LOM 机理示意图，反应始于催化剂表面的金属位点吸附 OH^- 离子，随后失去一个电子，形成 M-O-M 结构，其中 O 原子含有一个未成对电子．当相邻的 O 原子经历相同的过程，再次获得一个含未成对电子的 O 原子时，这两个 O 原子会发生耦合反应，形成 O—O 键，并最终释放出氧气．在交变磁场的影响下，步骤 1 和步骤 2 中失去的电子具有相同的自旋取向，这导致形成的含未成对电子的 O 原子也具有一致的自旋方向．在后续的耦合反应中，这种自旋一致的 O 原子更倾向于形成 ↑O—O↑ 中间体．在步骤 3 中，三重态的 O_2 分子（↑O—O↑）的比例相较于单重态（↑O—O↓）显著增加．由于单重态的能量高于三重态，三重态比例的增加意味着反应所需的能量降低，从而有利于 OER 反应进行．

感生电场触发的磁热效应使体系温度上升，提升了反应熵，有益于 OER 反应的进行．同时，该电场对溶液中带电粒子施加作用力，减缓了离子迁移与扩散速度．低电流密度时，催化体系消耗活性离子少，交变磁场生成的感生电场使电极表面活性物质增多．在弱电场下，感生电场的抑制作用非主导，而自旋选择性优化反应路径、磁热效应提供额外能量加速电荷传输、高浓度活性离子提升电极电势，三者协同促进催化体系极化，显著提升 OER 性能．然而，电场增强与电流密度提高后，OER 过程受限于活性物质扩散．虽然交变磁场有利于活性物质富集，但感生电场对离子的抑制作用增强，成为主导，减缓电极表面活性物质补充．磁场强度增大，此抑制作用更显著．

不同金属离子展现不同的铁磁性，它们与 M-O-M 结构及氧空位相互作用形成的结合能有所区别，且金属离子的磁矩大小不一，具体为 $Ni^{2+}<Co^{2+}<Fe^{3+}$[22]．这些具有不同磁矩的离子进入铁氧体八面体晶格中，使得催化剂具有不同的铁磁性特征．当磁场作用于铁磁材料时，磁矩将在宏观上与外部磁场方向对齐，能够平行排列，自旋极化在 OER 的限速步骤（从 *OOH 到 O_2 的过程）中，铁磁性的活性位点的能垒较低，有利于反应进行[29]．在碱性条件下，吸附的羟基会优先在催化剂表面去质子化形成氧自由基，OER 过程中活性位点上的总自旋守恒，在外磁场作用下，催化剂与反应物种间的量子自旋交换作用，金属 d_π 轨道电子与氧的 p_π 轨道电子呈现出相同的自旋构型．在后续的羟基吸附、去质子化和脱氧步骤中，具有特定自旋方向的电子会通过类铁磁交换效应被选择性去除，这一过程优化了反应路径，促进了三重态氧的生成，从而降低了整体反应能垒[29-31]．



（a）LSV 曲线　（b）EIS 阻抗　（c）LOM 机理示意图

（d）M-O·的自旋构型示意图　（e）交变磁场下不同磁性催化剂促进 OER 机理的示意图

图 12　LOM 机理验证及交变磁场对催化剂 OER 促进作用机制图

Fig.12　Mechanism verification of LOM and schematic of the mechanism of action for alternating magnetic field on OER

3 结 论

1) 通过水热法原位合成了尖晶石结构的铁氧体 MFe_2O_4(M=Fe,Co,Ni,或Zn),其中 $NiFe_2O_4$(NFO-Ms/C)具有优异的OER性能,在 10 mA·cm^{-2}时的过电位为409 mV、Tafel斜率为78.9 mV·dec^{-1}、电化学活性表面积为1.6 mF·cm^{-2},这主要是因为 $NiFe_2O_4$中存在较多的高价态 M^{3+}和较低的导电率、丰富的氧空位.

2) 随着测试时间延长,NFO-Ms/C在不断进行表面重构,M^{3+}含量不断增加,60 h后,NFO-Ms/C的过电位仅升高5%左右;催化剂失活的主要原因是基体炭纸被腐蚀,强度下降导致催化剂脱落.

3) 交变磁场对材料OER性能的双重效应体现为:低电流下促进,高电流下抑制.交变磁场的法拉第电磁感应效应使电极表面保留了一定浓度的活性物质 OH^-,一方面 OH^-的浓度增加了电极电位和提高电荷转移速率.另一方面,它降低了 OH^-从电解液到电极表面的扩散速率.在低电流条件下,OER过程主要由电荷转移过程控制;在大电流下,OER过程主要受扩散过程的影响.

催化剂的铁磁性越强,其对低电流密度下OER活性的促进作用就越明显,当交变磁场强度为4.320 mT时,NFO-Ms/C的过电位由455 mV下降到了315 mV (10 mA·cm^{-2}),降低了30.8%.

参考文献

[1] LI H, LIN Y, DUAN J Y, et al. Stability of electrocatalytic OER: from principle to application [J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53(21): 10709-10740.

[2] ZENG F, MEBRAHTU C, LIAO L F, et al. Stability and deactivation of OER electrocatalysts: a review [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 69: 301-329.

[3] ZHAO Q R, BASEM A, SHAMI H O, et al. Conceptual design and optimization of integrating renewable energy sources with hydrogen energy storage capabilities [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 79: 1313-1330.

[4] MURRAY W, ADONIS M, RAJI A. Voltage control in future electrical distribution networks [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 146: 111100.

[5] GHOLAMI K, NAZARI A, THIRUVADY D, et al. Risk-constrained community battery utilisation optimisation for electric vehicle charging with photovoltaic resources [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 97: 112646.

[6] RANDHAWA K S. Advanced ceramics in energy storage applications: Batteries to hydrogen energy [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 98: 113122.

[7] ACHOMO M A, KUMAR A, MUTHUKUMAR P, et al. Experimental studies on hydrogen production from steam reforming of methanol integrated with metal hydride-based hydrogen purification system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 76: 28-43.

[8] SINGH K, VERMA T N, DWIVEDI G, et al. Hydrogen production, storage, and CI engine utilisation: a global perspective [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 190: 1067-1092.

[9] MONZON L M A, COEY J M D. Magnetic fields in electrochemistry: the Lorentz force. A mini-review [J]. Electrochemistry Communications, 2014, 42: 38-41.

[10] ZHANG Y Y, LIANG C, WU J, et al. Recent advances in magnetic field-enhanced electrocatalysis [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(11): 10303-10316.

[11] WANG Y L, YANG T H, YUE S, et al. Effects of alternating magnetic fields on the OER of heterogeneous core-shell structured $NiFe_2O_4$@(Ni, Fe)S/P [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(9): 11631-11641.

[12] ZHANG R Z, PALUMBO A, KIM J C, et al. Flexible graphene-, graphene-oxide-, and carbon-nanotube-based supercapacitors and batteries [J]. Annalen der Physik, 2019, 531(10): 1800507.

[13] ZOLLER F, HÄRINGER S, BÖHM D, et al. Carbonaceous oxygen evolution reaction catalysts: from defect and doping-induced activity over hybrid compounds to ordered framework structures [J]. Small, 2021, 17(48): 2007484.

[14] HOYT N C, SAVINELL R F, WAINRIGHT J S. Modeling of flowable slurry electrodes with combined faradaic and nonfaradaic currents [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 144: 288-297.

[15] HU Y B, ZHAO X, LI F, et al. Spherical $ZnFe_2O_4$ nanoparticles on nitrogen-doped graphene: a synergistic effect on efficient electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. ACS Applied Energy Materials, 2023, 6(19): 9985-9993.

[16] ADAMU H, ABBA S I, ANYIN P B, et al. Tuning OER electrocatalysts toward LOM pathway through the lens of multi-descriptor feature selection by artificial intelligence-based approach [J]. ACS Materials Letters, 2023, 5(2): 299-320.

[17] GRACIA J. Spin dependent interactions catalyse the oxygen electrochemistry [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(31): 20451-20456.

[18] ZHENG H B, CHEN H H, WANG Y L, et al. Fabrication of magnetic superstructure $NiFe_2O_4$@MOF-74 and its derivative for electrocatalytic hydrogen evolution with AC magnetic field [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(41): 45987-45996.

[19] 王宇航. 核壳结构 $NiFe_2O_4$/ZnO磁性纳米微球的制备及可见光催化性能研究 [J]. 化学与生物工程, 2017, 34(11): 52-55.

WANG Y H. Preparation of core-shell $NiFe_2O_4$/ZnO magnetic nanoparticles and its photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. Chemistry & Bioengineering, 2017, 34(11): 52-55.(in Chinese)

[20] GU L, ZHANG C, GUO Y M, et al. Enhancing electrocatalytic water splitting activities *via* photothermal effect over bifunctional nickel/reduced graphene oxide nanosheets[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(4):3710-3714.

[21] CHANDEKAR K V, YADAV S P. Comprehensive study of MFe_2O_4(M=Co, Ni, Zn) nanostructures prepared by co-precipitation route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170838.

[22] 曹锡章,宋天佑, 王杏乔. 无机化学[M]. 3版. 北京: 高等教育出版社, 2011:10
CAO X Z, SONG T Y, WANG X Q, et al. Inorganic Chemistry [M]. 3rd edition. Beijing: Higher Education Press, 2011, 10. (in Chinese)

[23] ZHENG H B, JING S Q, WANG Y L, et al. Oxygen vacancy for boosted alkaline oxygen evolution under AC magnetic field[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51:511-523.

[24] CHOI J, KIM D, ZHENG W R, et al. Interface engineered $NiFe_2O_4$ - x/$NiMoO_4$ nanowire arrays for electrochemical oxygen evolution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 286: 119857.

[25] WANG Y L, LIU F M, YANG Q Y, et al. Mesoporous $ZnFe_2O_4$ prepared through hard template and its acetone sensing properties [J]. Materials Letters, 2016, 183:378-381.

[26] ELANGO D, MANIKANDAN V, PACKIALAKSHMI J S, et al. Synthesizing Ag_2O_x(3 wt%)-loaded $ZnFe_2O_4$ photocatalysts for efficiently saving polluted aquatic ecosystems[J]. Chemosphere, 2023, 311:136983.

[27] FANG H Y, HUANG T Z, LIANG D, et al. Prussian blue analog-derived 2D ultrathin $CoFe_2O_4$ nanosheets as high-activity electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(13): 7328-7332.

[28] RAFIQ M A, JAVED A, RASUL M N, et al. Understanding the structural, electronic, magnetic and optical properties of spinel MFe_2O_4 (M=Mn, Co, Ni) ferrites [J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 4976-4983.

[29] SUN T, TANG Z Y, ZANG W J, et al. Ferromagnetic single-atom spin catalyst for boosting water splitting [J]. Nature Nanotechnology, 2023, 18(7):763-771.

[30] XU S R, YU Y, ZHANG X Y, et al. Enhanced electron delocalization induced by ferromagnetic sulfur doped C_3N_4 triggers selective H_2O_2 production[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2024, 63(39):e202407578.

[31] LI J X, YU Y, XU S R, et al. Function of electron spin effect in electrocatalysts[J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2023, 39(12): 2302049.