

氧空位缺陷引入方法对 Co_3O_4 基电催化剂析氧性能影响

刘贵勇 洪念豪 曾传旺 赖嘉俊 曾金明 刘超 漆小鹏

Effect of oxygen vacancy defect introduction method on oxygen evolution performance of Co_3O_4 based electrocatalyst

LIU Guiyong, HONG Nianhao, ZENG Chuanwang, LAI Jiajun, ZENG Jinming, LIU Chao, QI Xiaopeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250217.007>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[FeOOH-Ni\(OH\)₂复合材料的制备及其电催化析氧性能](#)

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of FeOOH-Ni(OH)₂ composites

复合材料学报. 2020, 37(8): 1944-1950 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190618.001>

[Co₂Ni₁O₄/不锈钢复合材料的制备及其电催化析氧性能](#)

Synthesis and electrocatalytic oxygen evolution performances of Co₂Ni₁O₄/stainless steel composites

复合材料学报. 2021, 38(11): 3764-3774 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210223.005>

[新型Co₃O₄和WC共沉积β-PbO₂电极用于锌电解沉积及电化学性能研究](#)

A novel Co₃O₄ and WC co-doped β-PbO₂ electrode for zinc electrowinning: Deposition behavior and electrochemical properties

复合材料学报. 2021, 38(2): 557-571 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.006>

[多孔Co₃O₄纳米纤维用于锂-空气电池高性能正极催化剂](#)

Porous Co₃O₄ nanofibers applied as an efficient cathode catalyst for Li-air batteries

复合材料学报. 2021, 38(7): 2305-2312 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201030.006>

[Pd-Sn-Co纳米粒子修饰还原氧化石墨烯/CuBi₂O₄复合材料的制备及电催化性能](#)

Preparation and electrocatalytic properties of Pd-Sn-Co nanoparticles modified reduced graphene oxide/CuBi₂O₄ composites

复合材料学报. 2020, 37(6): 1442-1449 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191219.003>

[氮杂酞菁钴光电催化降解水环境中聚丙烯酰胺](#)

Photoelectrocatalytic degradation of polyacrylamide in water by cobalt azaphthalocyanine

复合材料学报. 2021, 38(5): 1576-1587 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200907.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20250217.007

氧空位缺陷引入方法对 Co_3O_4 基电催化剂析氧性能影响



分享本文

刘贵勇^{1,2}, 洪念豪^{1,2}, 曾传旺^{1,2}, 赖嘉俊^{1,2}, 曾金明^{1,2}, 刘超^{1,2}, 漆小鹏^{*1,2}

(1. 江西理工大学 稀土学院, 赣州 341000; 2. 赣州市氢能材料与器件重点实验室, 赣州 341000)

摘要: 氧空位诱导尖晶石 Co_3O_4 上的析氧反应 (OER) 是一个备受关注的研究热点。探究不同引入氧空位方法、氧空位数量和空间分布与电催化活性的关系, 对于设计高效的电催化剂具有重要的意义。本研究采用了空气煅烧法、 NaBH_4 还原法、 H_2 还原法、真空热处理法 4 种引入氧空位的方法, 系统地研究了不同方法引入不同数量、不同空间分布的氧空位缺陷对 Co_3O_4 电催化活性的影响。研究表明, 通过真空热处理法引入氧空位的 Co_3O_4 材料 OER 电催化活性表现最佳 ($\eta_{10}=257$ mV), 优于 NaBH_4 还原 ($\eta_{10}=280$ mV)、 H_2 还原 ($\eta_{10}=286$ mV) 和空气煅烧 ($\eta_{10}=299$ mV)。通过 HRTEM 观察到深层次的无序结构, 并且 XPS 与 ESR 测试显示, 表面氧空位含量减小, 但 Co^{3+} 的急剧减少, Co^0 的增多以及总体氧空位浓度升高, 表明在材料中更深层的体相中产生了体相氧空位。本研究分析真空热处理产生的氧空位对 Co 具有更好的预氧化作用使 Co(III) 更好地转换为 Co(IV) 活性物质, 是 OER 性能提升最优的原因。这项工作加深了对氧缺陷型催化剂的认识, 为氧缺陷型催化剂的开发提供了一种新的见解。

关键词: 氧空位缺陷; 四氧化三钴; 真空热处理; 析氧反应; 电催化

中图分类号: TB332; TQ426 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)12-6913-11

Effect of oxygen vacancy defect introduction method on oxygen evolution performance of Co_3O_4 based electrocatalyst

LIU Guiyong^{1,2}, HONG Nianhao^{1,2}, ZENG Chuanwang^{1,2}, LAI Jiajun^{1,2}, ZENG Jinming^{1,2},
LIU Chao^{1,2}, QI Xiaopeng^{*1,2}

(1. School of Rare Earths, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. Ganzhou Key Laboratory of Hydrogen Materials and Devices, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Oxygen evolution (OER) on spinel Co_3O_4 induced by oxygen vacancy has been a hot research topic. Exploring the relationship between different methods of introducing oxygen vacancies, the number and spatial distribution of oxygen vacancies and electrocatalytic activity is of great significance for the design of efficient electrocatalysts. In this study, four methods of introducing oxygen vacancies, namely, air calcination, NaBH_4 reduction, H_2 reduction, and vacuum heat treatment, were used to systematically investigate the effects of introducing different amounts and spatial distributions of oxygen vacancy defects by different methods on the electrocatalytic activity of Co_3O_4 . The results show that the OER electrocatalytic activity of the Co_3O_4 material with oxygen vacancies introduced by vacuum thermal treatment showed the best performance ($\eta_{10}=257$ mV), which was superior to that of NaBH_4 reduction ($\eta_{10}=280$ mV), H_2 reduction ($\eta_{10}=286$ mV) and air calcination ($\eta_{10}=299$ mV). A deep disordered structure was observed by HRTEM and XPS and ESR tests showed a decrease in the surface oxygen vacancy content, but a sharp decrease in Co^{3+} , an increase in Co^0 and an increase in the overall oxygen vacancy concentration, sug-

收稿日期: 2024-12-02; 修回日期: 2025-01-22; 录用日期: 2025-02-07; 网络首发时间: 2025-02-17 14:57:12

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250217.007>

基金项目: 国家自然科学基金 (22065015); 江西省自然科学基金 (20212BAB203015)

National Natural Science Foundation of China (22065015); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (20212BAB203015)

通信作者: 漆小鹏, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为电解水催化材料 E-mail: qxpai@163.com

引用格式: 刘贵勇, 洪念豪, 曾传旺, 等. 氧空位缺陷引入方法对 Co_3O_4 基电催化剂析氧性能影响 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(12): 6913-6923.

LIU Guiyong, HONG Nianhao, ZENG Chuanwang, et al. Effect of oxygen vacancy defect introduction method on oxygen evolution performance of Co_3O_4 based electrocatalyst[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(12): 6913-6923(in Chinese).

gesting the creation of bulk oxygen vacancies in the deeper bulk phase of the material. This study analyzed that the oxygen vacancy generated by vacuum heat treatment has a better pre-oxidation effect on Co, and the Co (III) is better converted to Co (IV) active substance, which is the reason for the best improvement of OER performance. This work deepens the understanding of oxygen defect catalyst and provides a new insight for the development of oxygen defect catalyst.

Keywords: oxygen vacancy defect; cobalt tetroxide; vacuum heat treatment; Oxygen evolution reaction; Electro catalysis

利用氢气作为能量储存与传递的媒介,有助于将可再生能源储存起来并加以利用,这被视为应对能源匮乏与环境污染挑战的一项极具潜力的技术途径^[1-2]。水的电解是一种有效来获取氢气的方法之一,这一过程涉及了两个关键的反应:阳极的析氧反应 (Oxygen evolution reaction, OER) 和阴极的析氢反应 (Hydrogen evolution reaction, HER)^[3-4]。其中 OER 是一个复杂的四电子传递过程,这使得它成为了整个水裂解反应中的一个关键瓶颈。这个过程中,水分子中的 O—H 键需要被断裂,并随后形成 O—O 键以生成氧气,这两个步骤都需要较高的能量输入。因此,需要降低反应的活化能,从而在更低的电位下实现快速的 OER 过程^[5]。在 OER 电催化材料中,具有优异催化活性的贵金属基材料,特别是商用铱 (Ir) 或钌 (Ru) 基氧化物,被视为该领域的基准。这些材料在 OER 过程中表现出较高的活性,但它们的高价格和稀缺性极大地限制了它们的广泛应用^[6-8]。此外,贵金属基电催化材料在较高浓度的酸性或碱性条件下的长期稳定性较差^[9]。为了克服贵金属基电催化材料高成本和稀缺性的问题,研究人员正在积极寻找高效、稳定且富含地球元素的非贵金属电催化材料来作为替代品^[10]。低成本的过渡金属 (如 Co、Ni、Fe 和 Mn) 基氧化物,由于其在碱性介质中展现出的优异竞争活性,近年来已经成为一种极具前景的 OER 电催化材料替代品^[11-15]。在三维过渡金属基催化剂中,热力学稳定的尖晶石结构 Co_3O_4 因其独特的物理化学性质和显著的 OER 催化活性,已成为一种备受瞩目的候选材料^[16-18]。在 Co_3O_4 这种尖晶石结构的过渡金属氧化物中,通过在表面产生氧空位以提高电导率和电催化活性,已经成为一种被广泛研究和应用的有效策略^[19-21]。Xiao 等^[22] 的研究表明具有氧空位的 Co_3O_4 促进了 Co 预氧化进程,这是由于氧空位的存在更容易被 —OH 填充,有利于 Co 位点的预氧化和中间体 M—OOH 的重构和去质子化。氧空位和可以暴露更多的活性位点,能优先吸附 OER

中的反应物和中间体,对提高 OER 电催化活性起着重要作用^[20, 23-25]。氧空位为电子传输开辟了更多通道,加速了电子传递,更有效的电子转移提高了电导率,提高了催化剂性能^[26-27]。不同的制备方法对 Co_3O_4 中氧空位的引入以及 Co^{2+} 和 Co^{3+} 在不同配位位点的分布起着关键作用。这对催化剂的表面形貌、暴露的活性表面积也是至关重要的,揭示了氧空位与电催化活性之间的关系^[28-31]。Wu 等^[32] 在材料冷却的过程中,空气环境下诱导制备 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比例可调节的混合价氧化钴,在氧空位的作用下,具有很好的 OER 活性。室温下用 NaBH_4 溶液在 NiFe 双层氢氧化物中产生表面氧空位,发现氧空位在增强电子传递方面起着关键性作用,降低了电荷传输电阻^[1]。用 H_2/Ar 等离子体在 NiCo_2O_4 纳米线表面产生丰富的氧空位,使得可用活性位点更多,电导率更高,本征活性更好,从而增强了 NiCo_2O_4 纳米线对 OER 和 ORR 的电催化性能^[33]。通过真空热处理产生的氧空位可以增强钙钛矿氧化物催化剂的电子传输能力,氧空位的存在也显著提高了水分解两个半反应 HER 和 OER 的电催化性能^[34]。许多研究者发现不同的方法产生氧空位后对材料电解水催化性能都有提升,但目前却鲜有文献去探究不同方法产生的氧空位有什么不同,以及不同的氧空位对材料的电催化性能有什么影响等问题。

本文旨在研究通过空气煅烧法、 NaBH_4 还原法、 H_2 还原法、真空热还原这 4 种不同方法产生氧空位,并分别从其形貌、电子结构、价态、氧空位含量和位置等方面探究对材料电催化性能的影响,从而深入探究不同方法产生的氧空位对材料电催化性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 试剂

六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) 和氟化铵 (NH_4F) 均购自阿拉丁生化科技股份有限公司; 盐酸 (HCl)、乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 和氢氧化钾 (KOH) 均购自西陇科学股份有限公司; 硼氢

化钠(NaBH₄)购自上海展云化工有限公司;泡沫镍购自苏州泰力泡沫金属;去离子水(DI, 18.25 MΩ·cm)由优普UPT-II系统制取。

1.2 实验方法

泡沫镍(NF)预处理:将NF裁剪成1 cm×6 cm的长方形,依次放入3 mol/L盐酸、乙醇、去离子水对NF进行超声波清理10 min去除氧化层和杂质,获得纯的NF。

Co前驱体的制备:将3 mmol Co(NO₃)₂·6 H₂O、

10 mmol CO(NH₂)₂、5 mmol NH₄F溶于50 mL去离子水中进行充分的搅拌形成混合溶液。如图1所示,随后将配置好的溶液与预处理后泡沫镍(NF)放入聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜(KH-100, 上海秋佐)中,在150℃下密封保持24 h进行水热反应,然后使其反应釜冷却至室温后。取出在NF上原位生长的前驱体,用去离子水冲洗3次,放至真空干燥箱(DZF-6030A, 上海一恒)内60℃下过夜,获得Co前驱体样品。

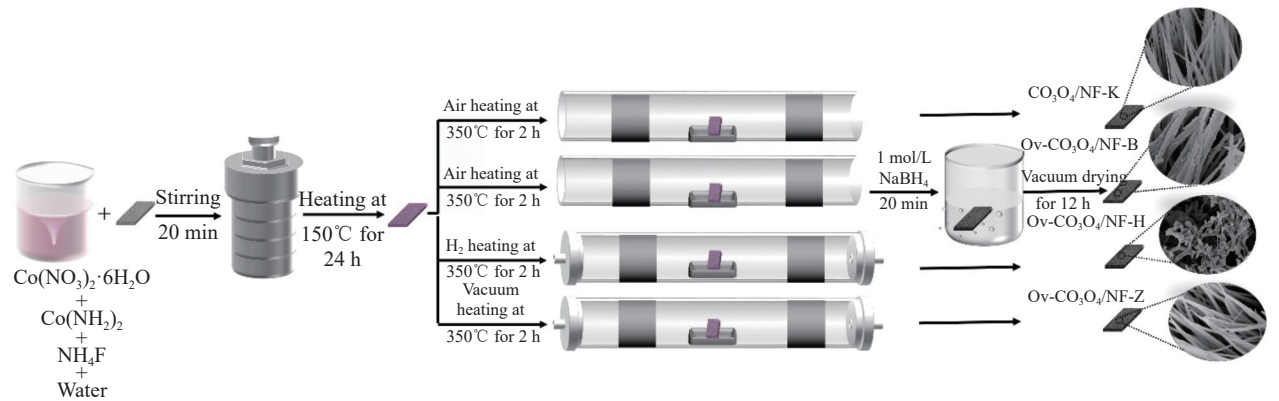


图1 空气煅烧、NaBH₄还原、H₂还原和真空热处理4种方案制备氧空位的流程图

Fig. 1 Schematic representation of four schemes for the preparation of oxygen vacancies by air calcination, NaBH₄ reduction, H₂ reduction, and vacuum heat treatment

Co₃O₄/NF-K的制备:将制备好的前驱体在空气中以5℃/min的速率分别加热至250、350、450℃且保温2 h后自然冷却,得到Co₃O₄/NF-K-250、Co₃O₄/NF-K-350、Co₃O₄/NF-K-450样品。选出性能最优的记为Co₃O₄/NF-K。

Ov-Co₃O₄/NF-B的制备:取3片性能最优的Co₃O₄/NF-K(1 cm×2 cm),分别在浓度为0.5、1、1.5 mol/L的NaBH₄浸泡20 min,用去离子水清洗3次,放至真空干燥箱过夜,得到Ov-Co₃O₄/NF-B_{0.5}、Ov-Co₃O₄/NF-B₁、Ov-Co₃O₄/NF-B_{1.5}样品,选出性能最优的记为Ov-Co₃O₄/NF-B。

Ov-Co₃O₄/NF-H的制备:将制备好的Co前驱体在H₂:Ar比例为5:95的气氛中以5℃/min的速率分别加热至250、350、450℃且保温2 h后自然冷却,得到Ov-Co₃O₄/NF-H-250、Ov-Co₃O₄/NF-H-350、Ov-Co₃O₄/NF-H-450样品,选出性能最优的记为Ov-Co₃O₄/NF-H。

Ov-Co₃O₄/NF-Z的制备:将制备好的前驱体在真空(5×10⁻¹ Pa)条件下以5℃/min的速率分别加热至250、350、450℃且保温2 h后自然冷却,

得到Ov-Co₃O₄/NF-Z-250、Ov-Co₃O₄/NF-Z-350、Ov-Co₃O₄/NF-Z-450样品,选出性能最优的记为Ov-Co₃O₄/NF-Z。

1.3 表征方法

利用赛默飞NexsaX射线光电子能谱(XPS)测定样品的化学性质和氧空位进行研究。用德国蔡司Sigma-500扫描电子显微镜(SEM, 工作电压15 kV)检测其形貌。用美国FEL公司Talos F200x透射电子显微镜(TEM)获得透射和高分辨(HRTEM)电镜图像以及选区电子衍射(SAED)谱图和能量色散X射线(EDX)。利用Bruker A300顺磁谱仪在室温真空条件下采集电子自旋共振(ESR)谱。

1.4 电化学实验

材料的电化学测试采用荷兰IVIUM-n-Stat电化学工作站,以所制备的催化剂(1 cm×1 cm)为工作电极,石墨棒(直径6 mm)为对电极,Hg/HgO为参比电极,在饱和KOH溶液中标准电位是0.098 V,1 mol/L KOH(pH=14)为电解液,根据能斯特方程:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Hg/HgO}} + 0.098V + 0.059 \times \text{pH} \quad (1)$$

式中: E_{RHE} 为标准可逆氢电极, $E_{\text{Hg/HgO}}$ 为测试电位。

在 1 mol/L KOH 溶液中, 首先采用循环伏安法 (CV) 进行活化。随后扫描速率为 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描间隔为 0~1 V, 进行 CV 曲线扫描。采用线性扫描伏安曲线 (LSV) 以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率测定 OER 的电催化活性。交流阻抗的测试频率 $10^{-2} \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。用计时电位法在 $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 电流密度下对催化剂进行 OER 的长期耐久性测验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂样品的微观结构和形貌分析

利用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品的形貌进行了进一步分析, 经过水热法在泡沫镍 (NF) 生长出了草状的纳米线阵列。图 2(a)~2(d) 显示了不同引入氧空位的方法对材料形貌的影响。在图 2(a) 和图 S1(a) 可以看出在空气煅烧后, 材料表面是光滑的草状纳米线。这种草状纳米线的结构为电荷转移提供了一维结构的纳米通道, 使材料具有更快的电荷转移速率。通过图 2(b) 和图 S1(b) 可以看出 1 mol/L NaBH_4 还原处理后纳米线表面变得粗糙, 但仍保持草状纳米线的形状。通过图 2(c) 和图 S1(c) 可以看出 $\text{H}_2 : \text{Ar}$ 为 5 : 95 的气氛还原后, 纳米线尖端结构由于表面离子和 H 原子的复合反应加热引起的强烈还原作用长度明显收缩变粗。整体形貌也因 H_2 还原性太强受到了些许破坏。通过图 2(d) 和图 S1(d) 可以看出真空热处理后草状纳米线的结构得到了很好的保留且表面变得粗糙, 表面出现了纳米颗粒。对比形貌可以发现,

真空热处理可以更好地保留 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 的一维草状纳米线结构, 保证了结构的稳定性和电荷转移通道的完整。材料中产生了更加深入的氧空位也提供了更多的反应场所, 这也加速了反应物 $-\text{OH}$ 转换为产物 O_2 过程。

接下来, 通过高分辨率透射电镜 (HR-TEM) 看到了真空热处理材料的内部微观结构。从图 3(a) 中看出纳米线由堆积在一起的纳米颗粒构成。图 3(b) 所示的是 HR-TEM 图像, 可以观察到晶格间距为 0.203 nm、0.243 nm、0.156 nm 和 0.177 nm 分别对应于 Co_3O_4 的 (400)、(311) 晶面、 $\text{CoO}(220)$ 和 $\text{Co}(200)$ 晶面^[12, 14]。真空热处理后的 Co_3O_4 双虚线的两侧有明显的无序结构和有序结构, 并在材料的中心圆形虚线区域也出现了无序结构。这表明真空热处理的 Co_3O_4 材料在体结构中产生了更深入的氧空位^[35]。真空热处理能提供更多活性位点的反应场所。从图 3(c) 观察到, 在选择区域电子衍射 (SAED) 图所显示衍射环, 分别对应 Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 中的 $\text{Co}_3\text{O}_4(311)$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4(400)$ 、 $\text{CoO}(220)$ 和 $\text{Co}(200)$ 面, 这与图 3(b) 中 HRTEM 的晶格条纹相对应。通过 EDS 能谱检测出了 Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF}$ 的元素种类及分布。在元素映射中 (图 3(d)~3(g)), 可以看到 Co、Ni、O 元素在整个检测区域均匀地分布在纳米线上。

采用 XPS 高分辨率光谱分析进一步研究了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ 、Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ 、Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ 、Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 尖晶石氧化物催化剂的氧化态、表面化学成分和电子性能。通过分析图 4(a) 中 $\text{Co}2\text{p}$ 区域的表面 XPS 光谱, 证明了不同价态钴的存在, 并且通过 Co 的价态变化间接反应出氧空位的浓度变化。本文分析 4 种不同方法引入氧空位的 $\text{Co}2\text{p}$ X 射线光电子能谱。从能谱中看出 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 峰与 Co_3O_4 四面体中 Co^{2+} 和八面体空隙位置上 Co^{3+} 相关, 可以看到 796.1 和 780.1 eV 的两个峰对应 Co^{3+} , 797.2 和 781.7 eV 的两个峰对应于 Co^{2+} , 779.1 和 793.7 eV 的两个峰对应于 Co^0 ^[36]。通过 XPS 可以估算出不同价态的 Co 的百分比, 在表 1 可以看出, Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Z}$ 中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的相对面积比为 1.284, 远高于 Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ (0.83)、Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ (1.019)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ (0.628)。较高 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比值表明材料中形成了更多的 Co^{2+} 离子, 即部分的 Co^{3+} 被还原为 Co^{2+} , 产生了氧空位。材料处于真空热处理环境时, 在真空气氛中

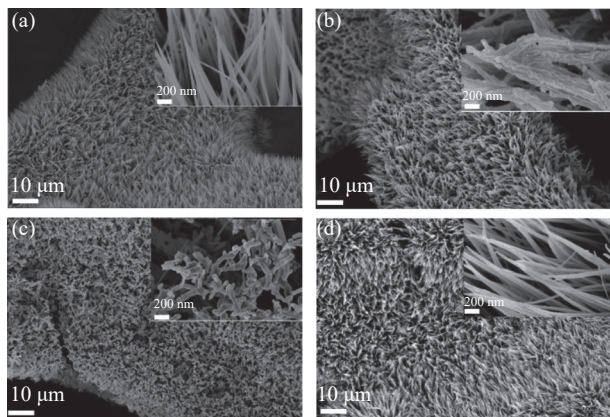


图2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ (a)、Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ (b)、Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ (c)、Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ (d) 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ (a), Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ (b), Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ (c), and Ov- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ catalysts (d)

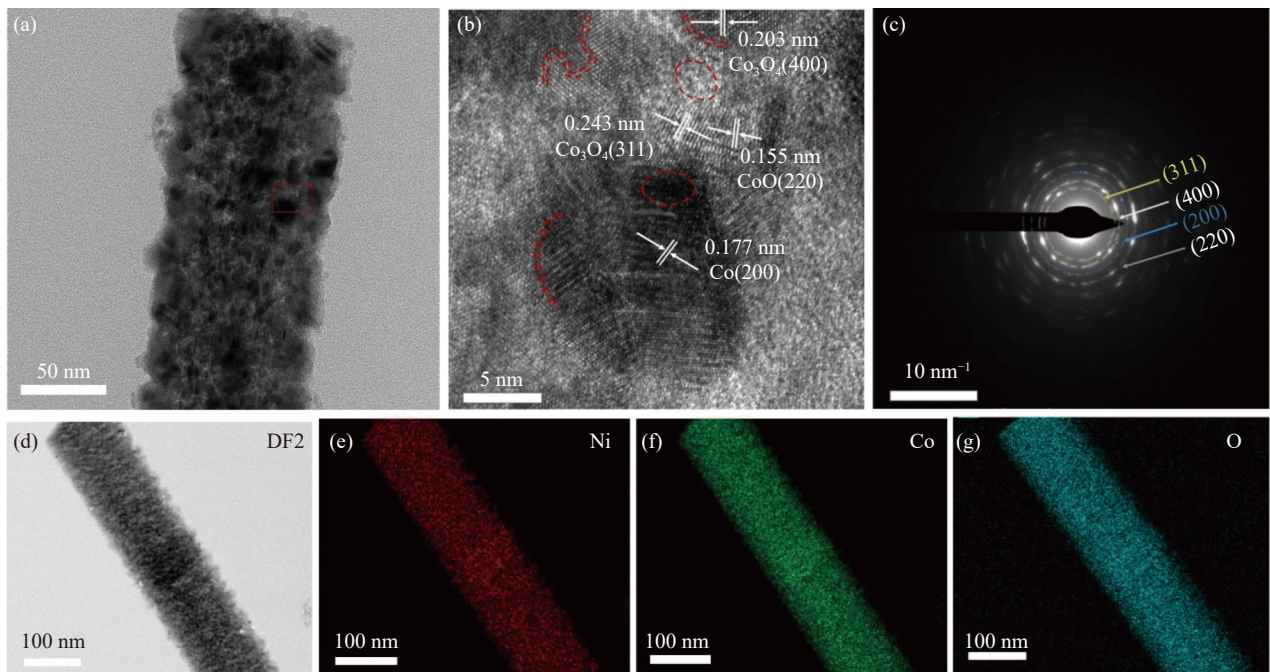


图 3 (a) Ov-Co₃O₄/NF-Z 的 TEM 图; (b) Ov-Co₃O₄/NF-Z 的高分辨率 TEM 图; (c) Ov-Co₃O₄/NF-Z 的 SAED 图; ((d)~(g)) Ov-Co₃O₄/NF-Z 的 EDS 图

Fig. 3 (a) TEM image of Ov-Co₃O₄/NF-Z; (b) High-resolution TEM image of Ov-Co₃O₄/NF-Z; (c) SAED diagram of Ov-Co₃O₄/NF-Z; ((d)-(g)) EDS diagrams of Ov-Co₃O₄/NF-Z

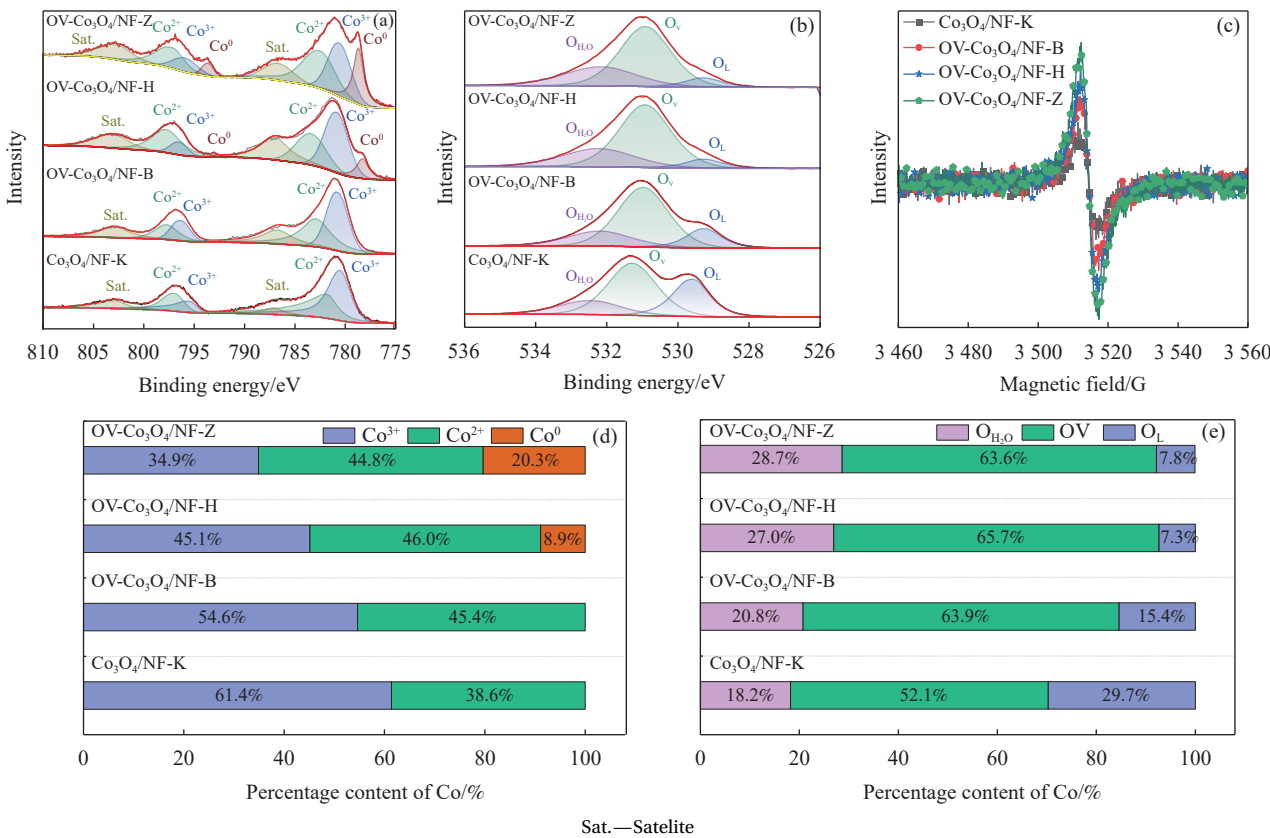


图 4 4 种样品 XPS Co2p 图 (a)、O1s 图 (b); (c) ESR 图; (d) Co 百分比含量图; (e) O 百分比含量图

Fig. 4 Four samples XPS Co2p spectra (a) and O1s spectra (b); (c) ESR plots; (d) Co percentage content plots; (e) O percentage content plots

表 1 XPS 中 Co^{2+} 峰和 Co^{3+} 峰的相对峰面积和比值
Table 1 Relative peak areas and ratios of Co^{2+} and Co^{3+} peaks in XPS

Catalyzer	Co^{2+}	Co^{3+}	Co^0	$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$
$\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$	0.386	0.614	0	0.628
$\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$	0.454	0.456	0	0.830
$\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$	0.46	0.451	0.089	1.019
$\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$	0.448	0.349	0.203	1.284

温度升高使晶格中的氧原子获得足够的能量克服周围原子束缚，并且外部是真空环境，氧分压极低会导致晶格中的氧原子从内部扩散到材料表面，然后逸出，形成了更多更深的氧空位。

氧空位按其空间位置可分为表面氧空位 (SOV) 和体相氧空位 (BOV)。通过电子自旋轨道 (ESR) 的测量来表明材料中总体氧空位 (TOV) 的含量，XPS 中 $\text{O}1\text{s}$ 的测量来表明表面氧空位 (SOV) 的含量。因此可以通过 ESR 和 XPS 氧空位含量变化来推断出 BOV 的存在。通过对 $\text{O}1\text{s}$ 谱图拟合发现 (图 4(b))，样品表面形成了 3 种类型的氧，分别是晶格氧 (O_L)、氧空位 (O_V) 和 H_2O 解离的氧 ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$)，分别位于 529.2、531.5 和 533.3 eV^[37]。在图 4(e) 中可以看出不同实验方法产生表面氧空位的含量变化，真空热处理产生的表面氧空位含量高于空气煅烧法、 NaBH_4 还原法产生的表面氧空位，低于 H_2 还原法产生的表面氧空位的含量。在图 4(c)ESR 数据所示中，经过真空热处理制备的材料在未成对电子信号峰 (g) 值 2.002 处强度高于其余 3 种引入氧空位方法制备材料的信号峰，这表示 TOV 的明显的增加^[38]。这与真空热处理制备的材料中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例明显高于 H_2 还原处理制备的材料中 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例 (表 1) 相对应。这表明氧空位含量是在增加，但并不是产生了 SOV。由以上分析可知 TOV 含量明显增大，而 SOV 含量减少且 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的比例变大，得出真空热处理产生了更深入的 BOV，这也与前面 HR-TEM 的分析相对应。适量的 SOV 和更深入的 BOV 调节了材料的电子结构，提供了更多的活性位点和反应场所，提高了电催化的性能^[39]。

2.2 电催化剂 OER 活性评估

在典型的三电极体系下，对使用不同方法产生氧空位的催化剂在 1 mol/L KOH 溶液 (参比电极 Hg/HgO) 中进行连续循环伏安 (CV) 测量。如图 5(a) 所示的 CV 曲线显示 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 的 OER 活性是在 1.45 V(RHE) 之后开始的，比 $\text{Co}_3\text{O}_4/$

NF-K 小了 0.09 V，表明其具有更高的催化活性。在 Co_3O_4 中 Co^{2+} 是启动 OER 过程的重要位点，在相对较低的外加电位下氧空位可以促进低价 $\text{Co}(\text{Co}^{2+})$ 的预氧化。在 $A_1=1.25\text{ V}$ 处发现了 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原峰，也就是将 Co^{2+} 预氧化为 Co^{3+} ，这是 OER 生成活性 Co(IV)-OOH 位点的关键步骤，对 OER 活性提升具有重要性^[22]。在 $A_2=1.34\text{ V}$ 和 $A_3=1.42$ 两处出现了 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原峰，这两种价态转变相同的氧化还原峰，表示了两种不同的电子环境。在 $A_2=1.34\text{ V}$ 处的 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原峰，是 Co^{3+} 在高表面氧空位密度下提供的给电子环境，可以使 Co^{3+} 更好转变成 Co(IV)-OOH 活性物质^[40]。富含氧空位的活性催化剂在 OER 过程中也对吸附的 OH^* 中间体具有适当的亲和力，氧空位可以作为 $-\text{OH}$ 离子的富集剂，在 Co 位点富集周围的羟基，促进对 $-\text{OH}$ 离子的吸附。真空热处理产生氧空位的材料具有适量的表面氧空位和一定的体相氧空位。这对 $-\text{OH}$ 离子提供了更多吸附反应的场所。可以使 Co 的预氧化和 Co(IV) 活性物质的生成更容易进行，从而表现出了更高的电催化活性^[41]。

接下来对不同催化剂进行了线性扫描伏安法 (LSV) 研究。测试电压范围为 0~1 V，扫描速率为 $0.001\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ，所示电位均参照 RHE。从图 S2(a)~2(d) 中可以看出 4 种不同引入氧空位的方法，在不同实验条件下 OER 性能对比。图 5(b) 所示的是 4 种引入氧空位的方法在 OER 中的最优性能对比。 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 上 OER 的起始电位为 1.45 V (vs. RHE)，低于 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ (1.54 V vs RHE)、 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ (1.52 V vs. RHE)、 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ (1.50 V vs. RHE) 的起始电位。这意味着在实际工作条件下，真空热处理后的 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 催化剂更容易达到反应开始所需的电位值。此外，通过图 5(c) 看出在电流密度为 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时， $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 的过电位最小，表明在 OER 性能对比中，真空热处理引入的氧空位的方法优于其他引入氧空位的方法。同时，真空热处理的 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ OER 的性能也优于大多数钴基电催化剂，如表 2 所示。此外还进行了全解水测试，以评价 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 催化剂在实际电解水中的催化效率。如图 S5 所示， $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时，需要 1.659 V 的电压。因为此项工作主要是探究不同方法引入的氧

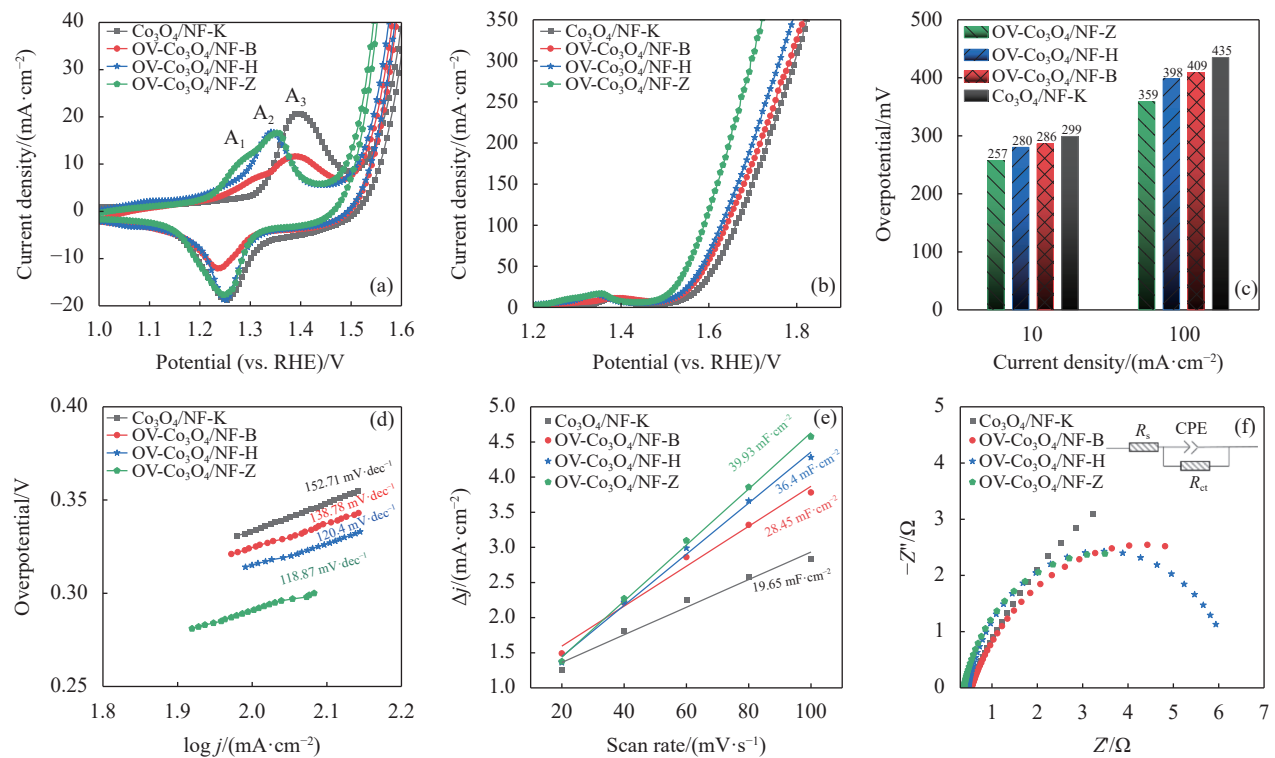


图 5 4 种样品在 1.0 mol/L KOH 溶液中 OER 催化性能: (a) 不同样品 CV 曲线; (b) 不同样品 LSV 曲线; (c) 不同样品在电流密度 10 mA·cm⁻² 和 100 mA·cm⁻² 下的过电位; (d) 不同样品 Tafel 图; (e) 不同样品 CDL 图; (f) 不同样品电化学阻抗 (EIS) 奈奎斯特图

Fig. 5 OER catalytic performance of four samples in 1.0 mol/L KOH solution: (a) CV curves of different samples; (b) LSV curves of different samples; (c) Overpotentials of different samples at current densities of 10 mA·cm⁻² and 100 mA·cm⁻²; (d) Tafel plots of different samples; (e) CDL plots of different samples; (f) Electrochemical impedance (EIS) Nyquist plots of different samples

空位对 Co₃O₄ 基 OER 性能的影响, 所以 Ov-Co₃O₄/NF-Z 的 HER 性能有待提升, 后续工作将要继续研究提升 HER 性能, 从而提升电解水的催化效率。CV 与 LSV 的数据相对应, 验证了具有表面氧空位和体相氧空位的 Ov-Co₃O₄/NF-Z 具有更好的电催化性能。这可能是由于 Ov-Co₃O₄/NF-Z 产生氧空位的同时也保留了原有的纳米线的结构, 具有更大活性比表面积, 又因还原程度的加深产

生了体相氧空位和 Co 金属纳米颗粒。Co 金属纳米颗粒能够提供活性位点, 在其表面对水分子进行吸附和活化。Co⁰ 也可以作为电子供体, 使自身向更高氧化态转变, 来促进电子转移, 帮助中间体的氧化和产物氧气的生成, 这与表面氧空位共同作用产生了更加优异 OER 的性能。此外, Tafel 斜率也是评价 OER 动力学的重要参数。如图 5(d) 所示, Ov-Co₃O₄/NF-Z 的 Tafel

表 2 Ov-Co₃O₄/NF-Z 与相关文献报道的 Co 基催化剂的性能对比

Table 2 Performance comparison of Ov-Co₃O₄/NF-Z with Co-based catalysts reported in the literatures

Catalyst	Overpotential at 10 mA·cm ⁻² /mV	Tafel slope/(mV·dec ⁻¹)	Electrolyte	Ref.
Ov-Co ₃ O ₄ /NF-Z	257	118.87	1 mol/L KOH	This work
CoO/MnO@NF	280	46.6	1 mol/L KOH	[14]
CoO/NF	307	72	1 mol/L KOH	[9]
Co ₃ O ₄ -NP/N-rGO	380	62	1 mol/L KOH	[25]
Pt/Ar-NCO	321	—	1 mol/L KOH	[33]
Ru _{0.7} Co _{0.3}	272	41.6	1 mol/L KOH	[37]
Co ₃ O _{3.87} F _{0.13}	430	56	0.1 mol/L KOH	[24]
Co ₃ O ₄ -B-2	378	58.18	0.1 mol/L KOH	[26]

Notes: Ov—Oxygen-containing vacancy; NF—Nickel foam; NP—Nanopolyhedron; N-rGO—Nitrogen-doped reduced graphene oxide; NCO—Nickel-cobalt oxide catalysts on carbon paper; B-2—2 mol/L sodium borohydride reduction

斜率为 $118.87\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ，比 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ ($138.78\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)、 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ ($120.4\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ ($152.7\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$) 都要低，说明富含氧空位的 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 催化剂可以提高催化剂表面电子转移速率，有效地降低催化势垒。在 OER 反应过程中，反应中间体的扩散对于反应的持续进行至关重要。真空热处理产生的体相氧空位为反应中间体(如氧离子、羟基自由基等)提供了扩散通道。体相氧空位有助于氧离子在材料内部的迁移，使得反应中间体能够更有效地在材料内部和表面之间传输，具有较快的 OER 反应动力学，从而提高 OER 电催化活性^[42]。

电化学活性表面积 (ECSA) 是探究材料内在活性的重要指标。基于非法拉第电流区域的双层电容器 (C_{dl}) 与 ECSA 呈正相关，因此 C_{dl} 可以作为测量电催化剂表面活性面积的标准^[43]。 C_{dl} 由 CV 曲线计算 (图 S3)，扫描速率为 $20\sim100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。如图 5(e) 所示， $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 具有最大的 C_{dl} 为 $39.93\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，高于其他样品 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ ($36.4\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ ($28.45\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ ($19.65\text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$)。这一结果说明不同引入氧空位的方法对增加催化材料的比表面积和暴露活性位点的程度不同。为了研究 OER 过程中的电子传递动力学，进行了催化剂材料的电化学阻抗 (EIS) 测试。EIS 的奈奎斯特曲线测量了催化剂在 $10^{-2}\sim10^5\text{ Hz}$ 频率范围内的电阻^[44]。由图 5(f) 可以看出，不同方法引入氧空位的催化材料 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ ($5.87\ \Omega$) 的电荷转移电阻 (R_{ct}) 最小、

优于 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-H}$ ($6.45\ \Omega$)、 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-B}$ ($8.72\ \Omega$)、 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NF-K}$ ($14.56\ \Omega$)。电子转移速率越快，越利于提高电催化性能，真空热处理的样品中含有体相氧空位，它可以作为电子的特殊传输通道，使得电子传输不仅仅局限于表面，在整个材料内部也可以作为电子的传输提供通道，从而提高了导电率。富氧空位的材料电阻较低，证明不同方法引入的氧空位都提高了材料电导率。

在恒电流密度为 $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的条件下对不同催化剂进行了计时电位测量。如图 6(a) 所示在不同电流密度下持续循环操作 96 h，真空热处理的样品 $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 电势变化忽略不计，其他引入氧空位方法制备的样品电势都有不同程度的升高。通过图 6(b) 也可以看出稳定性测试前后 LSV 曲线变化基本重合。其他引入氧空位方法制备的样品催化剂都有不同程度的电势变高的趋势 (图 S4(a)~S4(d))。适量的表面氧空位和体相氧空位更好地保留了催化剂结构稳定性，而其他还原方法产生氧空位催化剂的形貌结构一定程度上都发生了改变，从而使催化剂的稳定性降低。之后对稳定性测试后的样品进行了 ESR 测试，通过图 7(a) 可以看出 4 种样品总体氧空位的浓度依旧符合测试之前的规律，表明氧空位在稳定性测试后相对稳定。从图 7(b) 和图 S7(a)~S7(d) 看出稳定性测试后的样品比稳定性测试前的样品总体氧空位浓度都升高了。这是可能是由于长时间的稳定性测试会引起催化剂的老化，随着时间推移，催化剂可能会受到腐蚀，这种腐蚀过程会破坏原

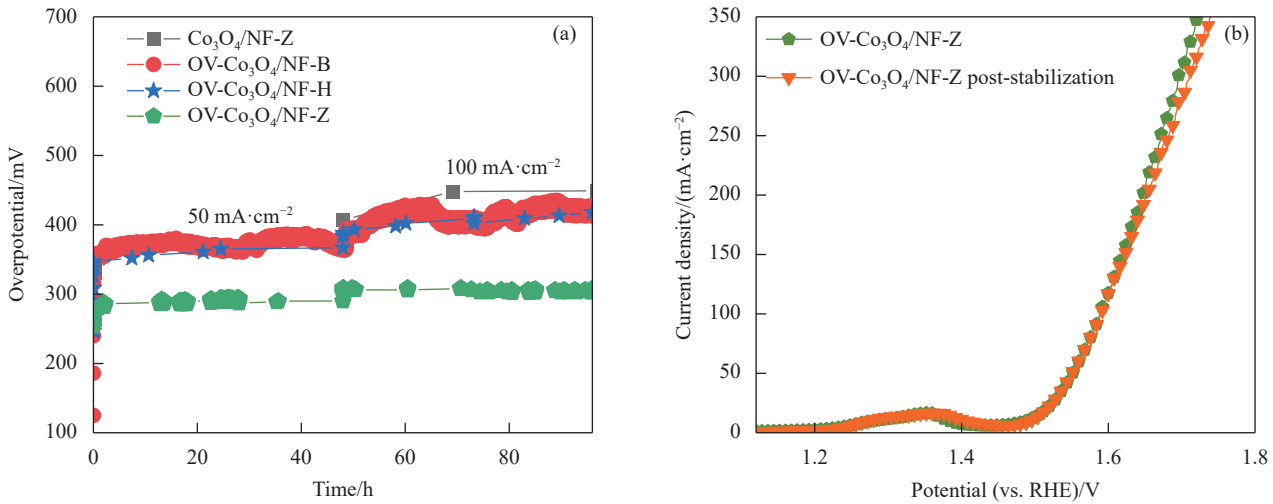


图 6 (a) 4 种样品在 $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下恒流测试; (b) $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$ 稳定性测试前后 LSV 曲线

Fig. 6 (a) Constant-current test of four samples at $50\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ current densities; (b) LSV curves before and after stability test of $\text{Ov-Co}_3\text{O}_4/\text{NF-Z}$

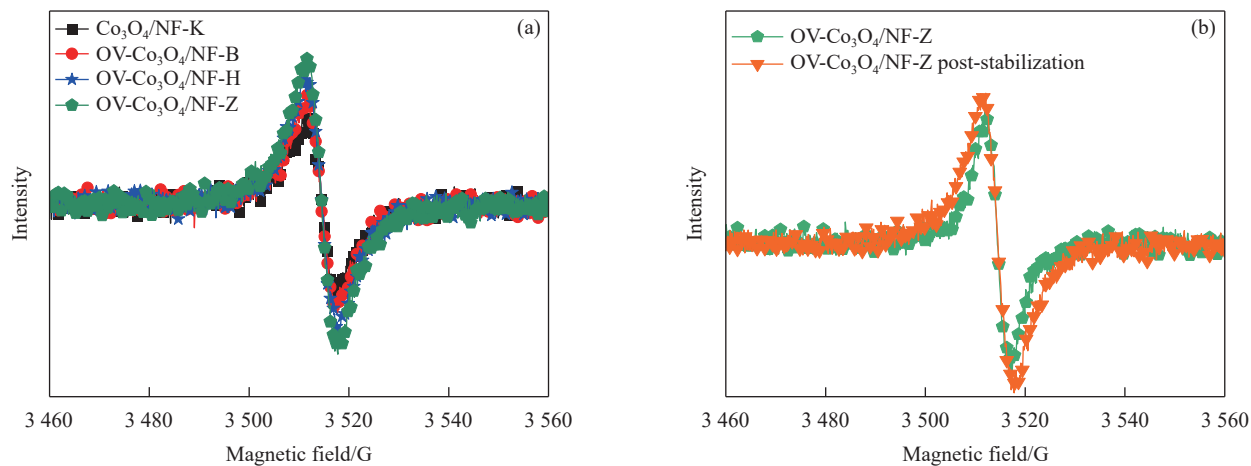


图 7 (a) 4 种样品在稳定性测试后 ESR 图；(b) Ov-Co₃O₄/NF-Z 稳定性测试前后 ESR 图

Fig. 7 (a) ESR plots of four samples after stability test; (b) ESR plots of Ov-Co₃O₄/NF-Z before and after stability test

有的晶格结构，进而导致总体氧空位浓度增加。从图 S7(a)~S7(d) 可以看出真空热处理的样品在稳定性测试前后总体氧空位含量变化不大，氧空位含量比较稳定。空气煅烧的样品、NaBH₄ 的还原样品和 H₂ 还原的样品稳定性前后都有不同程度变化。这可能是由于在 OER 过程中，催化剂的腐蚀老化使形貌结构发生大的变化导致氧空位含量也发生较大变化。将图 S7(a)~S7(d) ESR 稳定性前后测试数据与图 6(a) 的 OER 稳定性测试数据相互印证比较，可以得出氧空位的稳定性对于 OER 稳定有至关重要的作用，材料中氧空位的稳定性与 OER 测试的稳定性呈正相关。对稳定测试后的催化剂进行了 SEM 扫描，从图 S6(a)~S6(d) 中发现真空热处理制备的样品形貌结构保存比较完整，用其他引入氧空位方法制备的样品其形貌结构都受到了不同程度的破坏。

3 结论

综上所述，本文探究了不同氧空位引入方法对尖晶石结构 Co₃O₄ 电催化析氧性能的影响。

(1) 在 1 mol/L NaBH₄ 溶液中还原产生的氧空位，只是在 Co₃O₄ 的表面产生氧空位缺陷，没有深入到材料结构的内部，导致对析氧性能提升有限。

(2) 氢气热还原处理产生的氧离子空位的过程中，由于氢气的还原能力太强，导致催化剂的结构形貌发生了变化，在后面稳定的测试中，稳定性相比其他方法较差。

(3) 最后，用真空热处理方法在电催化材料上产生了表面氧空位和体相氧空位，同时保证了材

料形貌结构的稳定性。这为 Co 的预氧化提供了更多稳定的反应场所，产生了更多的活性物质，提升了电催化剂的析氧性能。

参考文献：

[1] ZHANG H, WU L, FENG R, et al. Oxygen vacancies unfold the catalytic potential of NiFe-layered double hydroxides by promoting their electronic transport for oxygen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(9): 6000-6012.

[2] LEWIS N S, NOCERA D G. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2007, 103(43): 15729-15735.

[3] LI G, JANG H, LIU S, et al. The synergistic effect of Hf-O-Ru bonds and oxygen vacancies in Ru/HfO₂ for enhanced hydrogen evolution[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 1270-1780.

[4] HUA Z, BEN-AKACHA A, HE Q, et al. Intrinsic ion migration dynamics in a one-dimensional organic metal halide hybrid[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(11): 3753-3760.

[5] PAYRA S, SHENOY S, CHAKRABORTY C, et al. Structure-sensitive electrocatalytic reduction of CO₂ to methanol over carbon-supported intermetallic PtZn nano-alloys[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 19402-19414.

[6] LI Y, LI F-M, MENG X-Y, et al. Ultrathin Co₃O₄ nanomeshes for the oxygen evolution reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 1913-1920.

[7] LI H, PAN Y, WU L, et al. IrO₂ deposited on RuO₂ as core-shell structured RuO₂@IrO₂ for oxygen evolution reaction in electrochemical water electrolyzer[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, 551: 113619-113628.

[8] 宋云奇, 李征峰, 梁彤, 等. Ru 敏化 MOF 电子结构实现高效电

- 解水 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(7): 3908-3916.
- SONG Yunqi, LI Zhengfeng, LIANG Tong, et al. Ru sensitized MOF electronic structure for efficient water electrolysis[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(7): 3908-3916(in Chinese).
- [9] ZHU S, LEI J, ZHANG L, et al. CoO/NF nanowires promote hydrogen and oxygen production for overall water splitting in alkaline media[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 8031-8040.
- [10] LIANG Z, SHEN D, WANG L, et al. Recent progress of cobalt-based electrocatalysts for water splitting: Electron modulation, surface reconstitution, and applications[J]. *Nano Research*, 2024, 17(4): 2234-2269.
- [11] 王思, 马嘉苓, 陈利芳, 等. 双金属氢氧化物催化析氧反应的协同机制研究 [J]. 化学学报, 2021, 79(2): 216-222.
- WANG Si, MA Jialing, CHEN Lifang, et al. Study on the synergistic mechanism of oxygen evolution catalyzed by bimetallic hydroxide[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 79(2): 216-222(in Chinese).
- [12] SUN D S, LI Y H, WANG Z Y, et al. Understanding the mechanism of hydrogenated NiCo₂O₄ nanograss supported on Ni foam for enhanced-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14): 5198-5204.
- [13] REIKOWSKI F, MAROUN F, PACHECO I, et al. Operando surface X-ray diffraction studies of structurally defined Co₃O₄ and CoOOH thin films during oxygen evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 3811-3821.
- [14] LIN Y, YANG G, FU Y, et al. CoO/MnO heterostructure on three-dimensional nickel foam as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 160: 110373.
- [15] 赖嘉俊, 李潇潇, 曾传旺, 等. 富氧空位铁基复合材料的制备及其电催化析氢性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 2827-2835.
- LAI Jiajun, LI Xiaoxiao, ZENG Chuanwang, et al. Preparation and electrocatalytic hydrogen evolution performance of iron-based composites with rich oxygen vacancies[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(5): 2827-2835(in Chinese).
- [16] ZHANG X, ZHONG H, ZHANG Q, et al. High-spin Co³⁺ in cobalt oxyhydroxide for efficient water oxidation[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 1383.
- [17] GONG H, SUN G, SHI W, et al. Nano-Au-decorated hierarchical porous cobalt sulfide derived from ZIF-67 toward optimized oxygen evolution catalysis: Important roles of microstructures and electronic modulation[J]. *Carbon Energy*, 2024, 6: e432
- [18] HUANG J, BORCA C N, HUTHWELKER T, et al. Surface oxidation/spin state determines oxygen evolution reaction activity of cobalt-based catalysts in acidic environment[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 3067.
- [19] ZHANG R, ZHANG Y-C, PAN L, et al. Engineering cobalt defects in cobalt oxide for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(5): 3803-3811.
- [20] XU Q, JIANG H, ZHANG H, et al. Phosphorus-driven mesoporous Co₃O₄ nanosheets with tunable oxygen vacancies for the enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 962-967.
- [21] ZHANG J-J, WANG H-H, ZHAO T-J, et al. Oxygen vacancy engineering of Co₃O₄ nanocrystals through coupling with metal support for water oxidation[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(14): 2875-2879.
- [22] XIAO Z, HUANG Y-C, DONG C-L, et al. Operando identification of the dynamic behavior of oxygen vacancy-rich Co₃O₄ for oxygen evolution reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(28): 12087-12095.
- [23] ASNAVANDI M, YIN Y, LI Y, et al. Promoting oxygen evolution reactions through introduction of oxygen vacancies to benchmark NiFe-OOH catalysts[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1515-1520.
- [24] ZENG H, OUBLA M H, ZHONG X, et al. Rational defect and anion chemistries in Co₃O₄ for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119535.
- [25] HAN X, HE G, HE Y, et al. Engineering catalytic active sites on cobalt oxide surface for enhanced oxygen electrocatalysis[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(10): 1702222.
- [26] GUO S, WANG X, ZHOU X, et al. Tuning oxygen vacancies in Co₃O₄ nanorods through solvent reduction method for enhanced oxygen evolution activity[J]. *Energy & Fuels*, 2023, 37(7): 5421-5428.
- [27] SHI L, ZHU K, YANG Y, et al. Oxygen-vacancy-rich Ru-clusters decorated Co/Ce oxides modifying ZIF-67 nanocubes as a high-efficient catalyst for NaBH₄ hydrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(89): 37840-37849.
- [28] ASHOK A, KUMAR A, BHOOALE R R, et al. Influence of fuel ratio on the performance of combustion synthesized bifunctional cobalt oxide catalysts for fuel cell application[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(1): 436-445.
- [29] LIU Z, AMIN H M A, PENG Y, et al. Facet-dependent intrinsic activity of single Co₃O₄ nanoparticles for oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(1): 2210945.
- [30] MA Q, CUI F, ZHANG J, et al. Surface engineering of Co₃O₄ nanoribbons forming abundant oxygen-vacancy for advanced supercapacitor[J]. *Applied Surface Science*,

2022, 578: 152001.

[31] CHI B, LIN H, LI J. Cations distribution of Cu_xCo_{3-x}O₄ and its electrocatalytic activities for oxygen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(18): 4763-4768.

[32] WU X, ZHANG Z, HE C, et al. Mixed-valence cobalt oxides bifunctional electrocatalyst with rich oxygen vacancies for aqueous metal-air batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139831.

[33] LI H, WANG J, TJARDTS T, et al. Plasma-engineering of oxygen vacancies on NiCo₂O₄ nanowires with enhanced bifunctional electrocatalytic performance for rechargeable zinc-air battery[J]. *Small*, 2024, 20(24): 124607.

[34] ALOM M S, RAMEZANIPOUR F. Vacancy effect on the electrocatalytic activity of LaMn_{1/2}Co_{1/2}O₃ d for hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(39): 5870-5873.

[35] XU L, MA X, SUN N, CHEN F. Bulk oxygen vacancies enriched TiO₂ and its enhanced visible photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 150-155.

[36] HU X, WANG J, WANG J, et al. β particles induced directional inward migration of oxygen vacancies: Surface oxygen vacancies and interface oxygen vacancies synergistically activate PMS[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 318: 121879.

[37] LIN Z, LIU S, LIU Y, et al. Rational design of Ru aerogel and RuCo aerogels with abundant oxygen vacancies for hydrogen evolution reaction, oxygen evolution reaction, and overall water splitting[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 514: 230600.

[38] LIU Q, WANG F, LIN H, et al. Surface oxygen vacancy and defect engineering of WO₃ for improved visible light photocatalytic performance[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8(17): 4399-4406.

[39] HOU L, ZHANG M, GUAN Z, et al. Effect of annealing ambience on the formation of surface/bulk oxygen vacancies in TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 640-647.

[40] ZHOU D, LI F, ZHAO Y, et al. Mechanistic regulation by oxygen vacancies in structural evolution promoting electrocatalytic water oxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(7): 4398-408.

[41] ZHU K, SHI F, ZHU X, et al. The roles of oxygen vacancies in electrocatalytic oxygen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2020, 73: 104761.

[42] MURTHY A P, THEERTHAGIRI J, MADHAVAN J, et al. Highly active MoS₂/carbon electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction—Insight into the effect of the internal resistance and roughness factor on the Tafel slope[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(3): 1988-1998.

[43] XIAO Z, WANG Y, HUANG Y-C, et al. Filling the oxygen vacancies in Co₃O₄ with phosphorus: an ultra-efficient electrocatalyst for overall water splitting[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(12): 2563-2569.

[44] LI X-X, LIU X-C, LIU C, et al. Co₃O₄/stainless steel catalyst with synergistic effect of oxygen vacancies and phosphorus doping for overall water splitting[J]. *Tungsten*, 2023, 5(1): 100-108.

补充材料说明

本工作的补充材料可通过 <https://fhclxb.buaa.edu.cn/article/id/e2e8ff9b-5a08-4b6d-b901-8abedc7d5e7d> 获取。

图 S1 为催化剂样品的 SEM 图；图 S2 为同一方法不同实验条件下的 OER 性能；图 S3 为不同条件下的 CV；图 S4 为不同方法稳定性前后 OER 性能；图 S5 为 Ov-Co₃O₄/NF-Z 全解水性能曲线；图 S6 为稳定性测试后 SEM 图；图 S7 为不同方法稳定性测试前后 ESR 图。

补充材料未进行排版和编辑，内容的准确性和科学性由作者负责。