文章编号：1001-3555(2019)01-0019-08

脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒的制备及其析氧和氧还原性能研究

李作鹏[1]，赵耀晓[1]，刘 卫[1]，贺雯娟[2]，刘文军[1]，郭 永[1]，张三兵[2]
(1. 山西大同大学 化学与环境工程学院，山西 大同 037009；2. 中国农业大学 理学院 应用化学系 北京 100193)

摘要：以水热法并进一步焙烧合成脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒，通过透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和热重分析仪(TG)等来表征其结构形态及热稳定性. 采用线性扫描法(LSV)、循环伏安(CV)研究所制备催化剂的在玻碳和旋转圆盘电极上的电催化活性：在 0.1 mol·L^{-1} KOH 溶液中的电催化析氧反应(OER)和电催化氧还原反应(ORR). 研究结果表明，所制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒有大量的不饱和态，200 ℃焙烧制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒析氧过电位最小可达 309 mV，Tafel 斜率 145.6 mV/dec，其氧还原极限电流密度在 1600 rmp 可达到 5.095 mA·cm^{-2}，电子转移数在 3.2~3.8 之间，接近四电子转移机理，其优良电化学性能可能是由于暴露了更多的边缘缺陷的缘故.

关键词：脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒；电催化活性；析氧性能；氧还原性能
中图分类号：O643.32 **文献标志码**：A

可充放锌空气电池具有价格低廉、环境友好和能量密度高(1300 Wh kg^{-1})等优势，在便携式交通工具和能量储存器件应用方面潜力巨大[1-2]. 该电池的核心组成是驱动氧还原反应(ORR)和析氧反应(OER)的双功能催化剂，但目前存在动力学缓慢导致的高过电位及循环稳定性差等问题[3]. 因此，发展高效稳定的双功能催化剂，对于推动可充放锌空气电池的实际应用具有重要意义. 到目前为止，Pt 及其合金是最好的 ORR 催化剂[4]，IrO_2 和 RuO_2 是最高效的 OER 催化剂[5-6]，将两者复合可以得到性能最好的 ORR 和 OER 催化剂[7]，但贵金属催化剂因资源短缺且成本高，严重阻碍锌空气电池产业化. 因此，需要探索和研究低成本、高活性和稳定性的非贵金属电催化材料. 与贵金属催化剂相比，非贵金属催化剂由于高丰度和低成本广受关注，主要包括掺杂碳材料[8]、过渡金属氧化物如 MnO_2[9]、钙钛矿型金属氧化物[10]、尖晶石型金属氧化物[11]等，其中在尖晶石型金属氧化物中，$NiCo_2O_4$ 由于其较高的电导率和电催化活性受到广泛研究，各种结构如 $NiCo_2O_4$ 纳米微球[12]，$NiCo_2O_4$ 纳米片[13]，多孔 $NiCo_2O_4$ 纳米结构[14-16]，$NiCo_2O_4$ 纳米线阵列[17-18]，$NiCo_2O_4$ 纳米花[19]等，通过对上述结构的 $NiCo_2O_4$ 比较，我们发现不同的 $NiCo_2O_4$ 结构对其催化活性有很大影响，而具有更多的缺陷暴露和更高的比表面积往往展现出更高的催化活性[20]，基于此，我们采用水热法并进一步焙烧得到 $NiCo_2O_4$ 催化剂，通过调控反应温度和时间制备出脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒，相比于完整的纳米棒，暴露了更多的缺陷位并得到较好的 OER 和 ORR 催化活性.

1 实验材料和方法

1.1 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米材料的制备

分别称量 0.58 g $Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、0.29 g $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、0.72 g 尿素[21]，依次加入 100 mL的烧杯中，再向烧杯加入乙二醇和蒸馏水各 40 mL，用玻璃棒不断搅拌直至溶解，溶解后再将溶液转移到 80 mL 的水热反应釜中，并将其置于烘箱中，反应温度分别为 160、180、200 和 220 ℃，反应时间为 12 h. 反应完毕后自然冷却，倒出溶液离心并再用去离子水和无水乙醇清洗，重复 2~3 次，将洗涤好的前驱体样品在烘箱中 60 ℃下干燥 10 h，然后将所得样品转移到小坩埚中，于马弗炉中在 550 ℃下煅烧 3 h，即得到黑色粉末，用玛瑙研钵研磨该黑色粉末备用.

收稿日期：2018-12-24；**修回日期**：2019-01-10.
基金项目：国家自然基金(21073113)，山西省自然基金(201701D121016)及大同市科技攻关项目(201819)(National Natural Science Foundation of China (No. 21073113), Natural Science Foundation of Shanxi (201701D121016) and Key Technologies R & D Program of Datong (201819)).
作者简介：李作鹏(1979-)，男，博士，副教授(LI Zuo-peng(1979-), male, Ph D, associate professor).
* 通讯联系人，E-mail：san3zhang@yeah.net；Tel：010-62730244.

1.2 $NiCo_2O_4$纳米材料结构及前驱体稳定性表征

将所制备的催化剂在 200 kV 场发射透射电镜 JEM-2100F 上测试其微观结构，用德国 BRUKER X 射线衍射仪对其晶形进行测试(D8 Focus X 射线管，电压为 40 kV，电流为 40 mA，阳极靶材料为 Cu 靶，扫描速率为 10° · min^{-1}，扫描角度为 20°~80°). 用 Escalab250Xi(激发源为单色化的 Al KαX射线)光电子能谱仪对催化剂的表面元素价态进行测试. 前驱体在 TG 209(德国耐驰)热分析系统(由室温升到 1000 ℃，N_2氛围保护，升温速率为 20 ℃ · min^{-1})测试 TG 曲线.

1.3 脊椎状 $NiCo_2O_4$纳米材料电催化性能的测定

制备工作电极：用移液管分别移取无水乙醇 3 mL 和超纯水 1 mL 于 5 mL 样品管中，加入 120 μL Nafion 备用. 用电子天平称取 2 mg 样品，装入 0.5 mL 样品管中. 将样品管放在数控超声波清洗器中(用泡沫片固定)，将温度设定为 20 ℃，频率调为 80 Hz，超声 20 min 后取出. 再用微型注射器从样品管中移取 6 μL，滴到打磨好的直径 3 mm 玻碳电极上，将滴过样品的玻碳电极放在远红外线干燥箱下干燥，干燥 5 min 后取出.

析氧性能测试在 CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)上进行. 采用三电极体系测量，使用小型玻璃电解槽，电解液为 0.1 mol · L^{-1} KOH，辅助电极为铂丝电极，参比电极为 Hg/HgO 电极(0.098V vs. NHE)，工作电极为 3 mm 直径玻碳电极，保持三电极反应的一端在同一水平面，排除玻碳电极表面吸附或析出的气泡，使用线性扫描伏安(LSV)和循环伏安法(CV)进行测试. 氧还原性能的测定：将析氧测试过程中配制好的样品管继续放在数控超声波清洗器中(用泡沫片固定)，同样条件下超声 20 min 后取出. 再用微型注射器移取8 μL，滴到 5 mm 玻碳电极上，将滴过样品的玻碳电极放在远红外线干燥箱下干燥，干燥 5 min 后取出. 采用三电极体系测量，使用六孔玻璃电解槽，参比电极为 Ag/AgCl，辅助电极为铂电极，工作电极为滴加了样品的 5 mm 玻碳电极，电解液为 0.1 mol · L^{-1} KOH. 测试之前，将高纯氧气通入电解液中鼓泡 20 min，测试过程中将高纯氧气通在电解液液面上，测试不同转速下氧还原的稳态曲线.

2 实验结果与讨论

2.1 $NiCo_2O_4$纳米材料结构及稳定性表征

图 1 是脊椎状 $NiCo_2O_4$纳米催化剂的透射电镜微观结构形貌图，图1(a)和(b)分别是该纳米催化

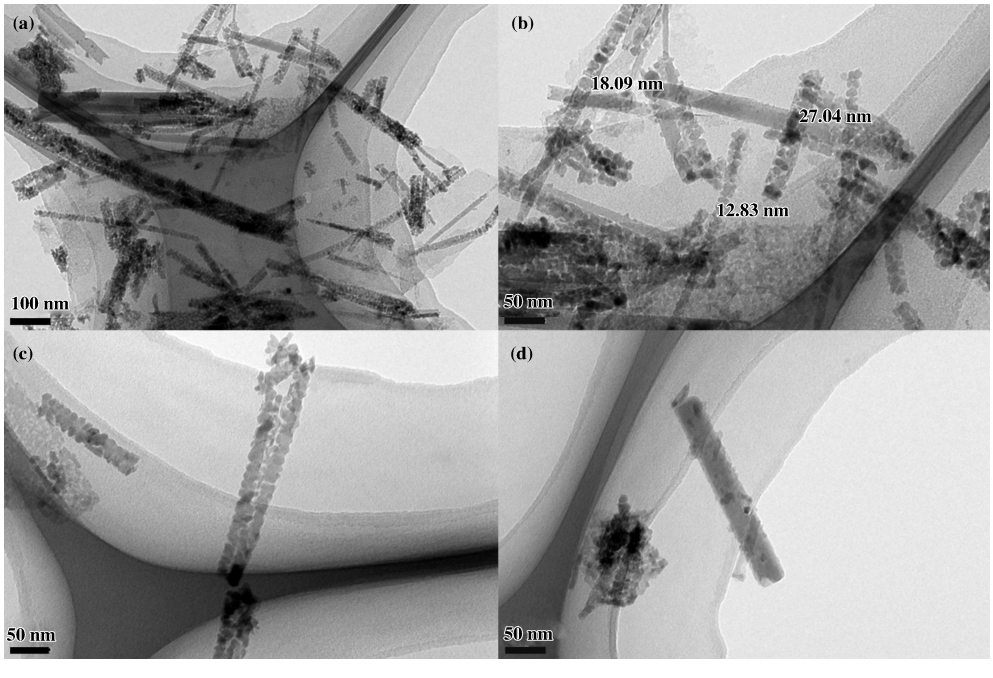

图 1 脊椎状 $NiCo_2O_4$纳米棒的 TEM 图

Fig.1 TEMs of spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods:

(a) low and (b) high magnification TEM images; (c) single spine-like nanorod structure; (d) single nanorod structure

剂大量存在时 100 和 50 nm 尺度下的 TEM 图，可以看出 $NiCo_2O_4$ 纳米粒子均为棒状结构，棒状结构中直径分布在 12.83～27.04 nm 之间，长度介于 0.1～1 μm. 由图可知催化剂中大量存在的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米结构图 1(c)，当然也看到了没有脊椎状的纳米棒结构图 1(d)，由此我们推测脊椎状纳米棒的形成可能是由于反应时间不充分导致的，由于暴露了更多的缺陷结构. 由图可以看出脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米线是由许多细小纳米颗粒组装而成的，其粒径在 10～30 nm 范围内，纳米颗粒之间相对独立还有很多的孔隙. 很明显，脊椎状纳米线与传统的单晶纳米线有很大区别. 这些孔隙的出现很大程度上是由于尿素在煅烧过程中的分解，产生许多微小气体释放之后就留下微小孔洞. 这些微小的孔隙可以提供更多的接触面与电解液充分作用，从而提高电化学活性.

2.2 X 射线衍射分析

图 2 是在 550 ℃下煅烧 3 h 后制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒的 XRD 图. 由图可见，尖晶石型 $NiCo_2O_4$ 粉体出现的衍射特征峰明显，特别是 2θ = 36.70°时衍射峰最强，相应的晶面指数为(311)，另外在(220)、(400)、(511)、(440)、(620)、(622)、(444)处出现衍射峰强度，与 $NiCo_2O_4$ 标准谱图吻合(PDF 20-0781)，在 XRD 谱图中衍射峰较窄，说明所制备的样品晶化程度较高[5].

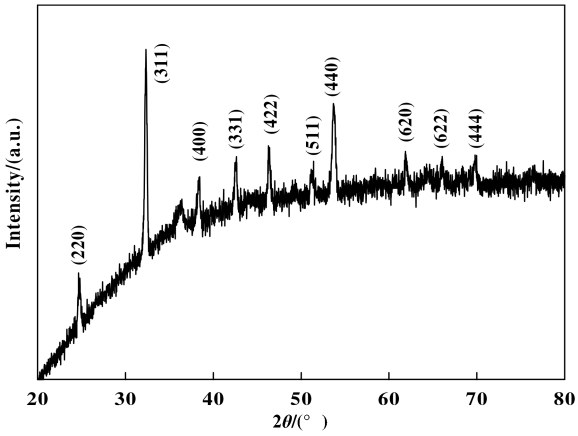

图 2 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods

2.3 X 射线光电子能谱分析

催化剂的表面价态由 XPS 光电子能谱获得，如图 3(a)中 XPS 全谱中显示了元素 Ni、Co、O 的存

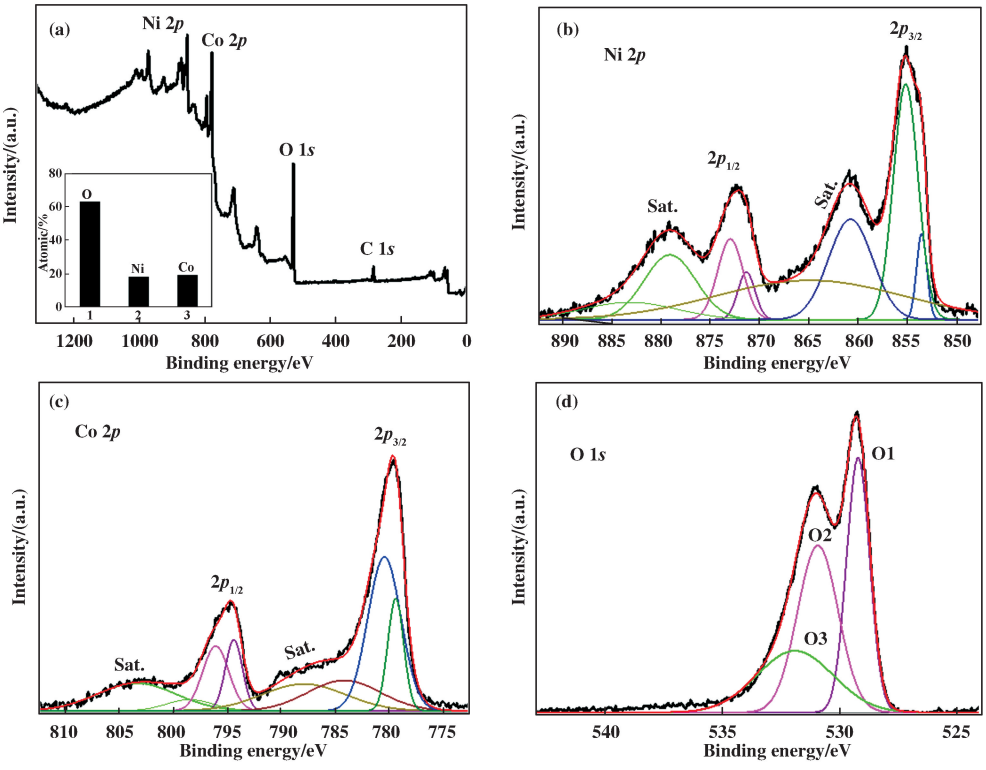

图 3 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒的 X 射线光电子能谱图

Fig.3 XPS spectrums of spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods

(a) full spectrum (insert: atomic ratio); (b) High-resolution Ni 2*p* spectrum; (c) Co 2*p* spectrum; (d) O 1*s* spectrum

在，少量的 C 元素是测试过程的本底峰. XPS 分析表明 $NiCo_2O_4$ 中元素 Ni、Co 和 O 的表面百分比分别为 18.2%、19.01%和 62.79%，如图 3(a)中的插图，Ni 物种的含量偏高很多，这可能是由于 Ni 物种富集在 $NiCo_2O_4$ 纳米棒表面的原因. 高分辨 Ni 2*p* 的拟合峰如图 3(b)，有两组分别对应于 Ni $2p_{3/2}$(855.0，855.0 eV)和 Ni $2p_{1/2}$(873.0，871.6 eV)的宽信号被观察到，表明 Ni 元素可归于典型氧化物中的 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的峰，sat.是其卫星峰. 峰信号的进一步分析表明晶格中镍元素以 Ni^{2+} 为主导. 高分辨 Co 2*p* 如图 3(c)，Co $2p_{1/2}$ 和 Co $2p_{3/2}$ 中的两组峰 796.10 和 780.50 eV，794.30 和 779.30 eV 分别对应于 Co^{2+} 和 Co^{3+}，两个主峰的左边的弱峰分别对应于 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的卫星峰. O 1*s* 信号主要是由 O1：529.3 eV 和 O2：531.0 eV 组成，如图 3(d)，分别对应 M-O 和缺陷位配位氧，表明所制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒有大量的不饱和态，而正是这种不饱和态有利于形成催化剂的活性位中心，从而提高其催化活性. 此外在 O3：532.4 eV 还有少量的物理或化学吸附水中的氧.

2.4 热重分析

为了了解催化剂的稳定性能及晶体形成的最低温度，对得到脊椎状水热反应 200 ℃反应得到的 $NiCo_2O_4$ 脊椎状纳米棒的热重分析图，如图 4，曲线在 200 ℃之前失重率约为 2.0%，可能是由于催化剂中含某些物理吸附水、结构水的蒸发以及低热固相反应残留乙二醇的挥发的缘故[7]. 随后在 400～600 ℃之间，曲线有一迅速下降的失重峰，这一阶段失重率约为31.28%，最大失重率时温度约为

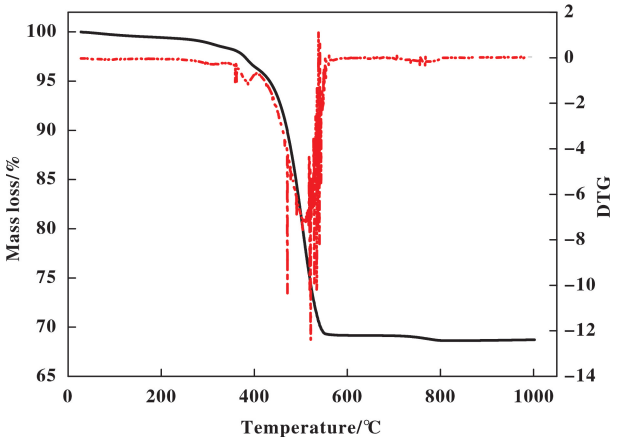

图 4 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒前驱体的热重分析图

Fig.4 TG analysis of spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods precursor

500 ℃，可能是由于 $Ni(OH)_2$，$Co(OH)_2$ 和 O_2 生成 $NiCo_2O_4$ 晶体时水挥发的缘故[22]. 当温度到 550 ℃以后，催化剂基本上没有质量损失，因此在催化剂制备过程中，焙烧温度设定为 550 ℃.

2.5 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米材料电催化性能的表征

2.5.1 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米材料在碱性条件下的析氧性能 通过测定该析氧催化剂的起始电位、析氧过电位、电流密度为 50 mA · cm^{-2} 的电位值以及 Tafel 曲线斜率来判断其电催化活性，起始电位表明催化剂的本征催化活性，其值越负，析氧过电位越小，析氧催化剂的析氧活性越高[8]. 另一方面，Tafel斜率反映出催化剂的电导率，Tafel 斜率越小，内在的电导率越高，相应的催化活性也高.

如图 5(a)是在 160、180、200、220 ℃下制备的 $NiCo_2O_4$ 催化剂在 0.1 mol · L^{-1} KOH 中的线性扫描伏安曲线，在相同的电流密度下，温度为 160、180 和 220 ℃制备的催化剂所对应的曲线的析氧电位明显高于温度为 200 ℃所对应的曲线的析氧电位，表明温度为 200 ℃下制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 催化剂的电催化活性明显高于在其它温度下制备的 $NiCo_2O_4$ 催化剂，见表 1，200 ℃下制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 催化剂的起始氧化电位为 309 mV，并且在大电流 50 mA · cm^{-2} 的条件下过电位依然最小为 418 mV. 与文献中其它形貌的 $NiCo_2O_4$ 相比，脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米线 OER 显示出了较好的电催化活性，起始氧化电位比文献中报到的 Pt/C 催化剂低 280 mV，比 $NiCo_2O_4$ 纳米颗粒和纳米线催化剂低 100 mV 以上[14,23]. 另外在 1.3～1.5 V 之间出现一小的氧化峰，如图 5(b)，且氧化峰的大小与析氧峰的大小一致，该氧化峰可能是 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 氧化为 Ni^{3+} 和 Co^{3+} 的氧化峰，此处的阳极峰出现大的峰值电流，这表明在进行 OER 反应之前，较多氧化物向高价态转化，产生了大量的高价氧化物活性点，对提高析氧反应的电催化活性有利[9-10]. 图 5(c)是图 5(a)对应的 Tafel 曲线，数据见表 1，由图可知，温度分别为 160、180、220 ℃所对应的 Tafel 曲线斜率均比 200 ℃要高，分别为 164.2、148.4、160.6 和 145.6 mV · $decade^{-1}$，这表明 200 ℃制备的催化剂的催化性能最好. 图 5(d)为 200 ℃下制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 催化剂经过 500 次的循环寿命测试，其析氧电位几乎没有发生变化，说明该催化剂有很好的电化学稳定性.

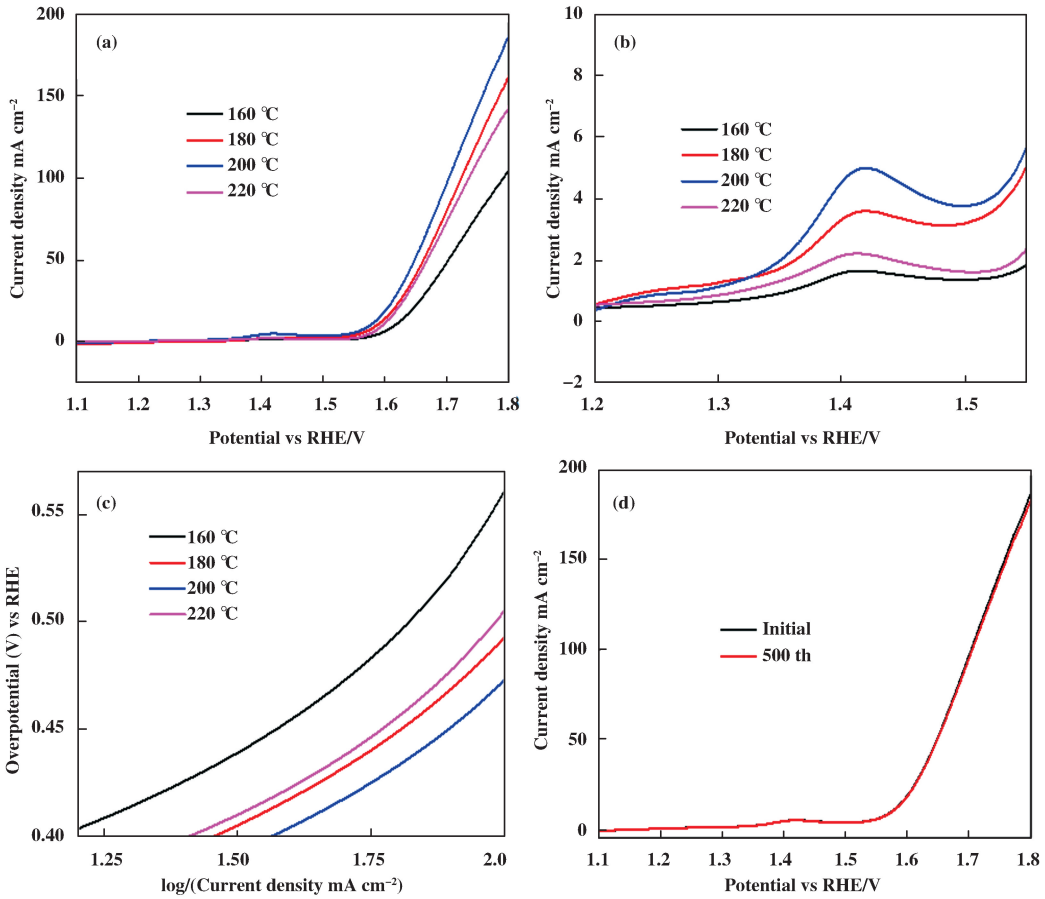

图 5（a）不同温度下制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒在 0.1 mol · L^{-1} KOH 中的线性扫描伏安；（b）1.4 V 左右氧化峰的放大图；（c）其相对应的 Tafel 曲线；（d）催化剂 500 次循环稳定性

Fig.5 (a) The linear voltammetry curves of spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods prepared with different temperature (a) in 0.1 mol · L^{-1} KOH; (b) enlarged image of oxidative peaks around 1.4 V; (c) corresponding Tafel plots of (a); (d) electrochemical stability test

表 1 不同温度下制备的脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒的析氧反应结果

Table 1 Results of OER for spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods prepared with different temperature

Temperature /℃	Onset potential /mV	Tafel slope /mV · decade^{-1}	Overpotential 50 mA · cm^{-2}/mV
160	341	164.2	473
180	320	148.4	433
200	309	145.6	418
220	326	160.6	437

2.5.2 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米材料碱性条件下的氧还原性能　由于暴露了更多的边缘缺陷，脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒展现出更好的电催化氧还原性能，如图 6 为脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒、玻碳电极以及 Pt 黑的在饱和氧气的碱性水溶液中的循环伏安图. 对于玻碳电极在−0.346 V 的很小的氧还原峰，尽管有很强的电容背景电流，脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒在−0.279 V（vs. Ag/AgCl）出现了一个很强的特征氧还原峰，而 Pt 黑的氧还原电位为−0.254 V，还原电流略比脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米棒高，说明脊椎状

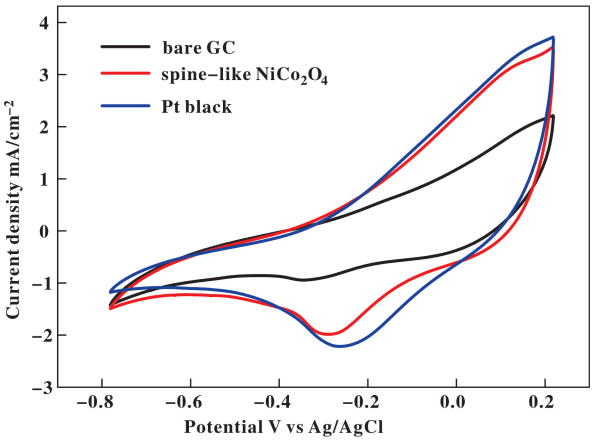

图 6 脊椎状 $NiCo_2O_4$纳米棒与 Pt 黑的在饱和氧气的 0.1 mol · L^{-1} KOH 中的循环伏安图，扫描速率 50 mV s^{-1}，参比电极 Ag/AgCl

Fig.6 The cyclic voltammetry curves of spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods and Pt black electrode in O_2 saturated 0.1 mol · L^{-1} KOH solution, scan rate: 50 mV s^{-1}, reference electrode: Ag/AgCl

$NiCo_2O_4$纳米棒展现出更为接近 Pt 黑的电催化活性.

为进一步研究脊椎状 $NiCo_2O_4$的氧还原动力学性能，实验中利用旋转圆盘电极对电催化剂进行了评价. 如图 7(a)是脊椎状 $NiCo_2O_4$纳米棒用旋转圆盘电极体系测定的在转速为 400、900、1600、2500 r 下的 LSV 曲线，由图可知，从 400 到 2500 rmp 的极限电流密度分布在−3 ~−6 mA · cm^{-2}的区间，随着旋转圆盘电极转速的增大，氧还原的极限电流密度逐渐增加，其中氧还原极限电流密度在 1600 rmp 可达到 5.095 mA · cm^{-2}，半波电位在−0.25 V、其极限还原电流和半波电位都略低于 Pt/C 催化剂[24]，但高于常规方法制备出的 $NiCo_2O_4$颗粒[13]，纳米线[17]，以及纳米空心球[24]，说明催化剂拥有了更高的催化活性和电解液的接触面积，因此暴露了更多的活性位中心. 为了更深入的了解其氧还原催化活性，可以根据 Koutecky-Levich(K-L)方程来分析电极动力学过程，计算公式如下[17]：

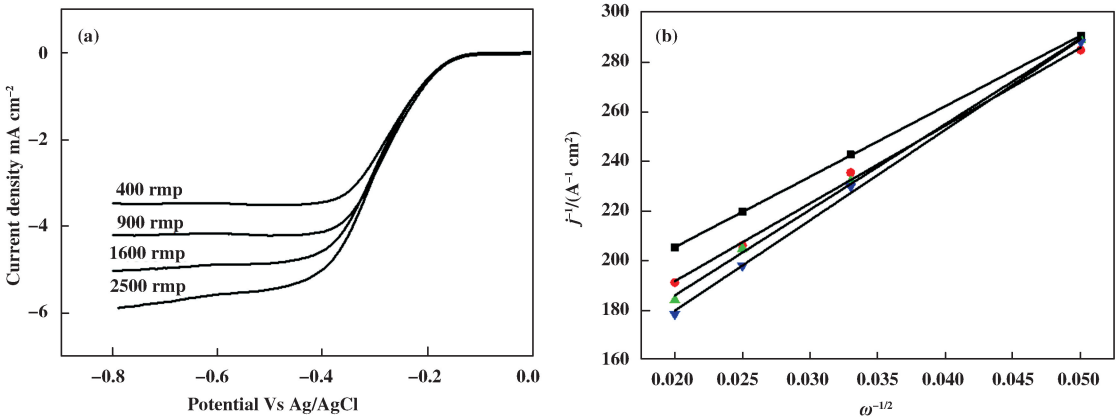

图 7 (a)脊椎状 $NiCo_2O_4$纳米棒在饱和氧气的 0.1 mol · L^{-1} KOH 电解质中线性扫描伏安；(b)相应的在不同电位−0.40、−0.45、−0.50、−0.55 V 下的 K-L 曲线

Fig.7 (a) The linear voltammetry curves of spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods in O_2 saturated 0.1 mol · L^{-1} KOH solution; (b) corresponding K-L curves at −0.40 V、−0.45 V、−0.50 V、−0.55 V vs Ag/AgCl

$$\frac{1}{j}=\frac{1}{j_k}+\frac{1}{j_d}$$

$$j_k = nFAKC_{O_2}$$

$$j_d = 0.62nFC_{O_2}D_{O_2}\,2/3\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2}$$

$$\frac{1}{j}=\frac{1}{j_k}+\frac{1}{j_{dl}}=\frac{1}{j_k}+\frac{1}{B}\omega^{-1/2}$$

其中，公式中 j 是测试到的盘电流密度，j_d、j_k 是指极限电流密度和动力学电流密度，n 是转移电子数，F 是法拉第常数(96 485 C · mol^{-1})，D_{O_2} 是 O_2在 0.1 mol · L^{-1} KOH 溶液中的扩散速(1.86×10^{-5} cm^2 · s^{-1})，C_{O_2} 是电解液中氧气的浓度(1.21×10^{-6} mol · cm^{-3})，ν 为电解质溶液的动力学粘度 0.01 cm^2 · s^{-1}，ω 是电极的转速[25]，由该公式与测得的 K-L 曲线的斜率可以计算 ORR 过程中的电子转移数. 图 7(b)是不同电位下线性拟合图，J^{-1}与 $\omega^{-1/2}$呈现较好地线性关系但不很平行，说明不同电位下电子转移数不同，即反应机理略有不同. 其在电位−0.40 V、−0.45 V、−0.50 V、−0.55 V 下的电子转

移总数(n)分别为 3.2, 3.4, 3.7, 3.8, 接近 4 电子转移过程.

3 结论

通过水热法并一步煅烧制备了 $NiCo_2O_4$ 纳米催化剂, 并通过一系列物理手段表征其微观结构与形貌, 同时测试了其作为氧电极的析氧活性和氧还原活性. 所得结果如下: (1)微观结构与形貌: 该 $NiCo_2O_4$ 纳米催化剂为脊椎状纳米棒. 该 $NiCo_2O_4$ 催化剂中镍元素大部分为 Ni^{2+} 离子, 钴元素大部分为 Co^{3+} 离子; (2)析氧活性: 温度为 200 ℃时制备的 $NiCo_2O_4$ 纳米催化剂的起始析氧电位更负, 峰电流更大, 过电位更小(其析氧过电位最小可达 303.9 mV); (3)氧还原活性: 其对氧还原反应电子转移数为在 3.2~3.8 之间, 接近四电子转移机理, 同样温度为 200 ℃时制备的 $NiCo_2O_4$ 纳米催化剂的氧还原性能相对较好(在 1600 rmp 其氧还原最低电流密度可达到 5.095 mA · cm^{-2}). 总之, 脊椎状 $NiCo_2O_4$ 纳米催化剂表现出优良的电催化活性, 值得进一步研究并有望应用于锌空气电池空气电极中.

参考文献:

[1] Xu M, Ivey D G, Xie Z, *et al.* Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement[J]. *J Pow Sour*, 2015, **283**: 358-371.

[2] Hong Wei-cheng(洪为臣), Ma Hong-yun(马洪运), Zhao Hong-bo(赵宏博), *et al.* Critical review of zinc air battery: Present status and perspective (空气电池关键问题与发展趋势)[J]. *Chem Ind & Eng Pro (China)* (化工进展), 2016, **35**(6): 1713-1722.

[3] a. Li Guang-hua (李光华). Doctoral Dissertation of Southeast University(东南大学博士论文)[D], 2015.
b. Gao Sen(高森), Yang Mao-xia(杨茂夏), Li Shao-min(李绍敏), *et al.* Preparation and electrocatalysis hydrogen evolution research of cobalt nanoparticles supported on carbon spheres(碳球担载二硫化钴纳米复合电催化剂的 制备及其析氢性能研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2018, **32**(3): 261-267.

[4] Markovic N M, Schmidt J, Stamenkovic V, *et al.* Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review[J]. *Fuel Cells*, 2001, **1**(2): 105-116.

[5] Xiao J and Yang S. Sequential crystallization of sea urchin-like bimetallic (Ni, Co) carbonate hydroxide and its morphology conserved conversion to porous $NiCo_2O_4$ spinel for pseudocapacitors[J]. *RSC Adv*, 2011, **1**(4): 588-595.

[6] Cherevko S, Geiger S, Kasian O. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO_2, Ir, and IrO_2 thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability[J]. *Catal Today*, 2016, **262**: 170-180.

[7] Silva G C, Fernandes, M R, Ticianelli E A. Activity and stability of Pt/IrO_2 bifunctional materials as catalysts for the oxygen evolution/reduction reactions[J]. *ACS Catal*, 2018, **8**(3): 2081-2092.

[8] Zhang J, Zhao Z, Xia Z, *et al.* A metal-free bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and oxygen evolution reactions[J]. *Nat Nanotech*, 2015, **10**: 444-452.

[9] Cheng F, Chen J. Metal-air batteries: from oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts[J]. *Chem Soc Rev*, 2012, **41**(6): 2172-2192.

[10] Suntivich J, Gasteiger H A, Yabuuchi N. Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries[J]. *Nat Chem*, 2011, **3**(7): 546-550.

[11] Cheng F, Shen J, Peng B. Rapid room-temperature synthesis of nanocrystalline spinels as oxygen reduction and evolutionelectrocatalysts[J]. *Nat Chem*, 2011, **3**(1): 79-84.

[12] Ma C, Xu N, Qiao J, *et al.* Facile synthesis of $NiCo_2O_4$ nanosphere-carbon, nanotubes hybrid as an efficient bifunctional electrocatalyst for rechargeable Zn-air batteries[J]. *Int J Hydro Ener*, 2016, **41**(21): 9211-9218.

[13] Lee D U, Kim B J, Chen Z. One-pot synthesis of a mesoporous $NiCo_2O_4$ nanoplatelet and graphene hybrid and its oxygen reduction and evolution activities as an efficient bifunctional electrocatalyst[J]. *J Mat Chem A*, 2013, **1**(15): 4754-4762.

[14] Lv X, Zhu Y, Jiang H, *et al.* Hollow mesoporous $NiCo_2O_4$ nanocages as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Dalton Trans*, 2015, **44**(9): 4148-4154.

[15] Li L, Shen L, Nie P, *et al.* Porous $NiCo_2O_4$ nanotubes as a noble-metal-free effective bifunctional catalyst for rechargeable Li-O_2 batteries[J]. *J Mat Chem A*, 2015, **3**(48): 24309-24314.

[16] Prabu M, Ketpang K, Shanmugam S. Hierarchical nanostructured $NiCo_2O_4$ as an efficient bifunctional non-precious metal catalyst for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Nanoscale*, 2014, **6**(6): 3173-3181.

[17] Jin C, Lu F, Cao X, *et al.* Facile synthesis and excellent

electrochemical properties of $NiCo_2O_4$ spinel nanowire arrays as a bifunctional catalyst for the oxygen reduction and evolution reaction[J]. *J Mat Chem A*, 2013, **1**(39): 12170-12177.

[18] Liu W, Gao T, Yang Y, *et al*. A hierarchical three-dimensional $NiCo_2O_4$ nanowire array/carbon cloth as an air electrode for nonaqueous Li-air batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, **15**(38): 15806-15810.

[19] Moni P, Hyun S, Vignesha A, *et al*. Chrysanthemum flower-like $NiCo_2O_4$ nitrogen doped graphene oxide composite: An efficient electrocatalyst for lithium-oxygen and zinc-air batteries[J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(55): 7836-7839.

[20] Yan D, Li Y, Huo J, *et al*. Defect chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions[J], *Adv Mat*, 2017, **29**: 1606459.

[21] Wang Z, Zhang X, Zhang Z S, *et al*. Hybrids of $NiCo_2O_4$ nanorods and nanobundles with graphene as promising electrode materials for supercapacitors[J]. *J Coll Inter Sci*, 2015, **460**: 303-306.

[22] Zhu C, Pu X, Song W, *et al*. High capacity $NiCo_2O_4$ nanorods as electrode materials for supercapacitor[J]. *J Allo Compd*, 2014, **617**: 988-993.

[23] Yan K, Shang X, Li Z, *et al*. Ternary mixed metal Fe-doped $NiCo_2O_4$ nanowires as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction[J]. *Appl Surf Sci*, 2017, **416**: 371-378.

[24] Wang J, Fu Y, Xu Y, *et al*. Hierarchical $NiCo_2O_4$ hollow nanospheres as high efficient bifunctional catalysts for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Int J Hydro Ener*, 2016, **41**(21): 8847-8854.

Facile Synthesis of Spine-like $NiCo_2O_4$ Nanorods as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction and Evolution Reactions

LI Zuo-peng[1], ZHAO Yao-xiao[1], LIU Wei[1], HE Wen-juan[2], LIU Wen-jun[1], GUO Yong[1], ZHANG San-bing[2]

(1. *School of Chemistry and Environmental Engineering*, *Shanxi Datong University*, *Datong* 037009, *China*;
2. *Department of Applied Chemistry*, *College of Sciences*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100193, *China*)

Abstract: Spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods have been synthesized by a facile hydrothermal method, followed by calcination process. The morphology and stability of the as-prepared catalysts were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron energy spectrum (XPS), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG) techniques. The oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR) performance of as-prepared $NiCo_2O_4$ were studied in 0.1 mol · L^{-1} KOH solution using linear sweep voltammetry (LSV) with GC and rotating disk electrode, respectively. After testing, the lowest overpotential of 309 mV and Tafel slope of 145.6 mV/dec were achieved for OER, moreover, the highest current density could reach 5.095 mA · cm^{-2} at 1600 rmp for ORR. The electron transfer numbers were range from 3.2 to 3.8, close to four electron transfer mechanism. This indicates that electrocatalytic properties of the $NiCo_2O_4$ electrode is excellent, which probably due to the unique structural feature with more edge defect.

Key words: spine-like $NiCo_2O_4$ nanorods; electrocatalytic activity; oxygen evolution performance; oxygen reduction performance