物理所等在磁场调制的自旋极化析氧反应研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/14193.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

析氧反应（OER）是太阳能水分解、可充电金属-空气电池、可再生燃料电池、电解水制氢等技术的关键反应之一，其缓慢的动力学过程制约了反应效率的提升。近年来，开发出更高活性的OER催化剂成为材料、化学和能源领域的研究热点之一。相比于价格高昂的贵金属催化剂，实用价值更高的3d过渡金属族氧化物具有更丰富的电子学自由度以调控OER反应过程的动力学，如可利用过渡金属离子本征的e_g
占据态去调控金属离子和氧基团的键合强度，进而影响3d过渡金属族氧化物的催化活性，也可利用外加的电场、光场去调控电子的浓度、迁移率以提升OER的反应效率。然而，通过磁场提高OER反应效率作为新的调控途径被广泛关注，如何调控OER反应过程中电子的自旋态，并揭示其对OER动力学过程的作用机制，成为学界重点关注的关键科学问题。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心N04组副研究员杨海涛和新加坡南洋理工大学教授徐桔川近年来致力于自旋极化对电催化性能的调控研究，并取得了相关研究成果。例如，通过实验和理论计算分析了Ni_xFe_{1-x}
OOH的局域自旋构型，提出了水的氧化和还原反应与电子自旋具有相关性，自旋取向的电子转移能够开启过渡金属氧化物在OER过程中的关键反应（*Adv. Mater.* 32, 2003297(2020)）。

近期，该联合研究团队的任肖（博士后）、邬天泽（博士生）、孙源淼（博士生）等在杨海涛和徐桔川的指导下，利用Co基3d过渡族氧化物在磁场作用下实现了自旋极化电子的调控和对OER反应效率的提升。基于OER反应的四步动力学机制，该研究揭示了自旋极化电子作用于OER反应的第一步电子转移过程。
通过自旋极化电子的交换作用主导了三线态O_2
分子
的产生，
为外磁场对铁磁催
化剂OER活性的影响提供了新认识。
研究人员分别对$CoFe_2O_4$、Co_3O_4和商业化的OER催化剂IrO_2
的磁学性能以及施加磁
场前后的OER催化性能进行研究，室温下，CoF
e_2O_4、Co_3O_4和IrO_2呈现出铁磁、反铁磁和顺磁性；在1
T的恒定磁场作用下，具有铁磁性的$CoFe_2O_4$
样品在碱性环境中的OER催化
性能明显提高，非铁磁性催化剂Co_3O_4和IrO_2则

基本没有变化（图1）。然而，通过STEM、Raman光谱、XPS等表征手段，研究人员证实了铁磁性的$CoFe_2O_4$
样品在OER过程中十分稳定，保持了良好的晶体结构，排除了表面重构对OER催化性能的影响（图2）。对OER四步电子转移反应机理的重要参数——Tafel斜率进行了系统表征，未加磁场时，室温下$CoFe_2O_4$的Tafel斜率约为109
$mV \cdot dec^{-1}$，表明第一步吸附的OH-
基团进行电子转移为速率控制步骤（RDS）。施加恒定磁场后，Tafel斜率减小到约87.8
$mV \cdot dec^{-1}$
，电子转移数约为0.5，此时表现出第一步与第二步电子转移共存的混合RDS，表明在磁场作用下，自旋极化效应促进了OER反应中的第一步电子转移，即所吸附的OH-
基团发生了去质子
化步骤（图3）。在不同梯度磁场作
用下，铁磁催化剂$CoFe_2O_4$的电流密度随着磁场强度的增加而增加，磁场从1
T直接降为零，$CoFe_2O_4$
的OER性能仍保持不变，当利用振荡模
式退磁后，$CoFe_2O4$的OER性能降低到施加磁场前的初始值，其Tafel斜率回到120 mV
dec^{-1}
，与无磁
场时相同，证实自
旋极化促进OER是可逆且可调节的。
而非铁磁性催化剂Co_3O_4和IrO_2
在同样的
条件下基本没有变
化（图4）。理论计算结果表明，对
于具有自旋取向的$CoFe_2O_4$，其Co^{2+}
离子的M-3d轨道与O-2p轨道具有更多重叠，铁磁配体空穴的3d-2p轨道杂化更强，在O原子上具有更高的自旋密度，优化了三相界面的自旋电荷传递动力学，铁磁催化剂与被吸附的氧基团之间的铁磁交换将以更小的电子排斥力进行，从而提高自旋相关的电导率并降低RDS键合能，带有铁磁配体空穴的$CoFe_2O_4$
会使被吸附的O基团具有固定的自旋方向，自旋定向的活性位点与铁磁配体空穴结合时，在热力学上更有利于OER，其产生三线态O_2的过电位比未自旋定向的活性位点降低了390 mV
(图5)。在自旋角动量守恒原理下，$CoFe_2O_4$
与被吸附的氧基团之间的自旋极化电子交换类似于铁磁交换，这使得第一次电子转移的反应动力学更快。相比之下，在非铁磁性催化剂上不会产生这种机制。

该研究提出了OER过程中活性位上总自旋守恒的重要概念，它可以通过量子自旋交换相互作用来优化反应动力学，为理解和设计具有自旋极化关联效应的OER催化剂提供了参考价值。相关研究成果以*Spin-polarized oxygen evolution reaction under magnetic field*为题，发表在*Nature Communications*. 12, 2608 (2021)上。任肖为论文第一作者，杨海涛、徐栋川为论文的共同联系作者。该工作与西班牙MagnetoCat S.L.教授Jose Gracia等进行了合作。研究工作获得科学技术部、国家自然科学基金委、中科院和新加坡教育部的资助。

论文链接：1、2

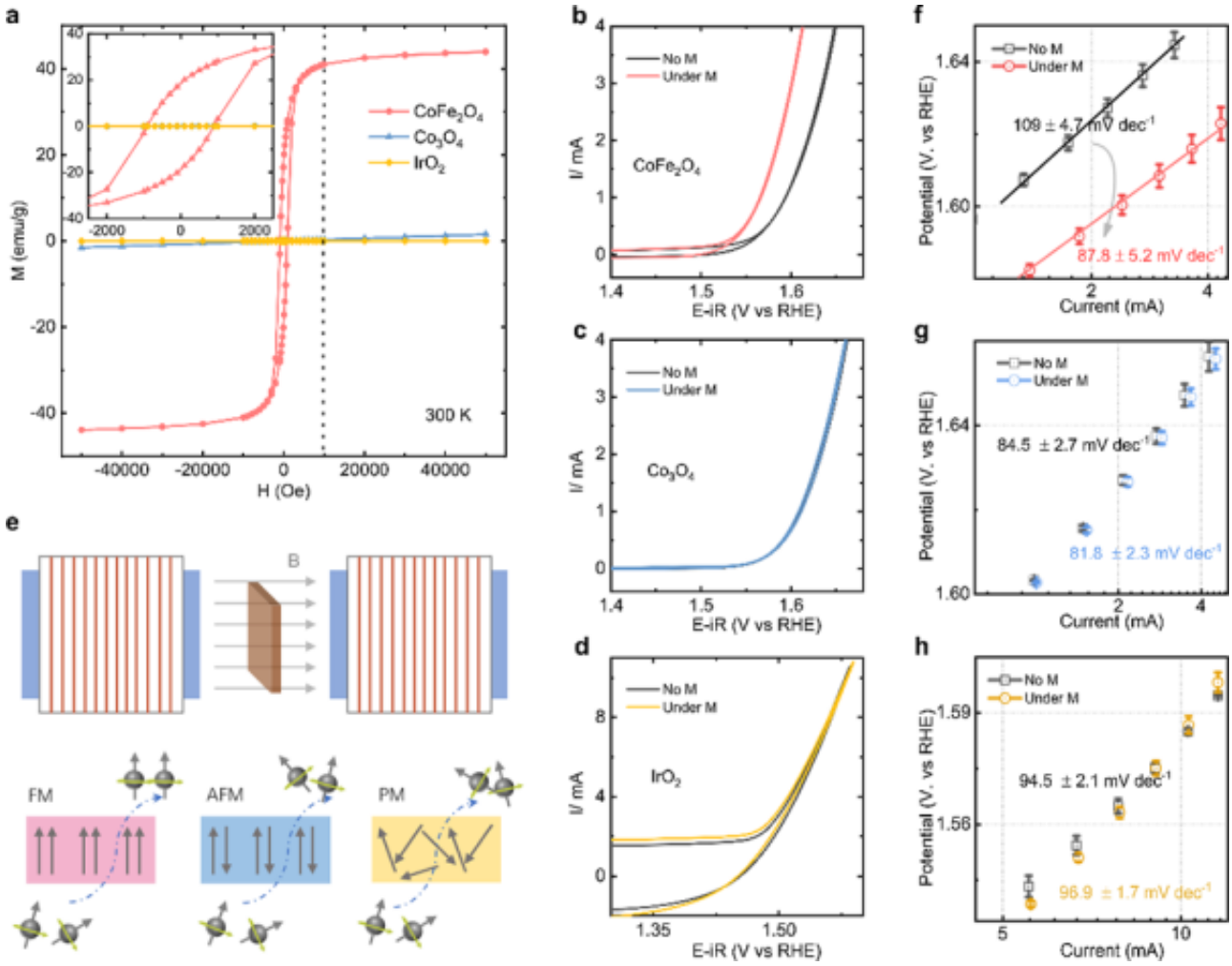


图1.自旋极化提升OER性能：(a)$CoFe_2O_4$、Co_3O_4和IrO_2样品的室温磁滞回线；(b-d)施加恒定磁场前后三种材料在碱性溶液中的CV曲线；(e)在恒定磁场下极化电子产生的示意图；(f-g)施加恒定磁场前后三种材料的Tafel曲线

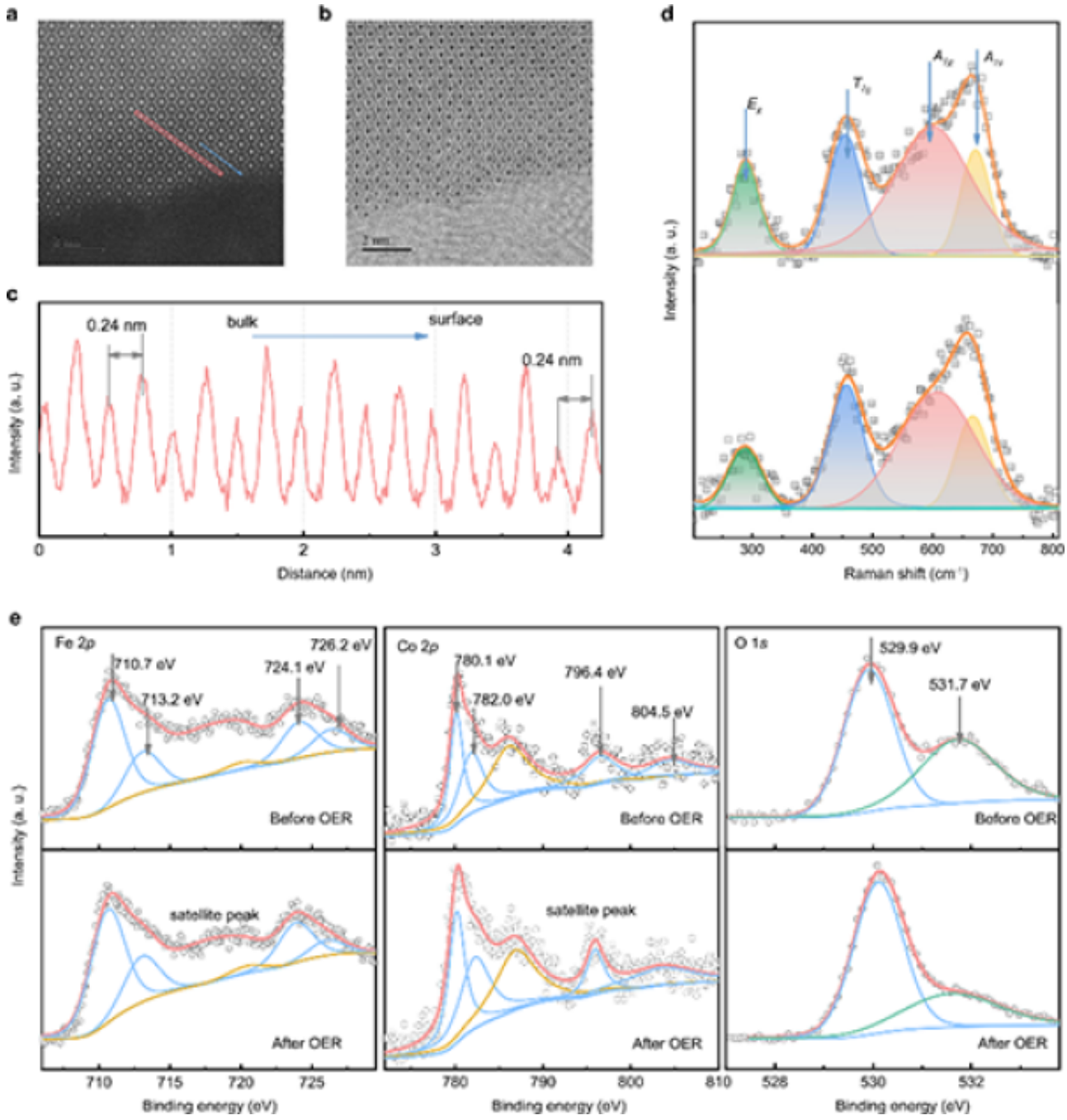


图2.$CoFe_2O_4$
表面在OER反应过程未发生重构：OER反应后
$CoFe_2O_4$
样品的HADDF图像(a)、ABF图像(b)
及强度分布(c)；(d)$CoFe_2O_4$样品在OER反应前后的拉曼光谱、以及Fe 2p、Co 2p和O1s 的XPS光谱

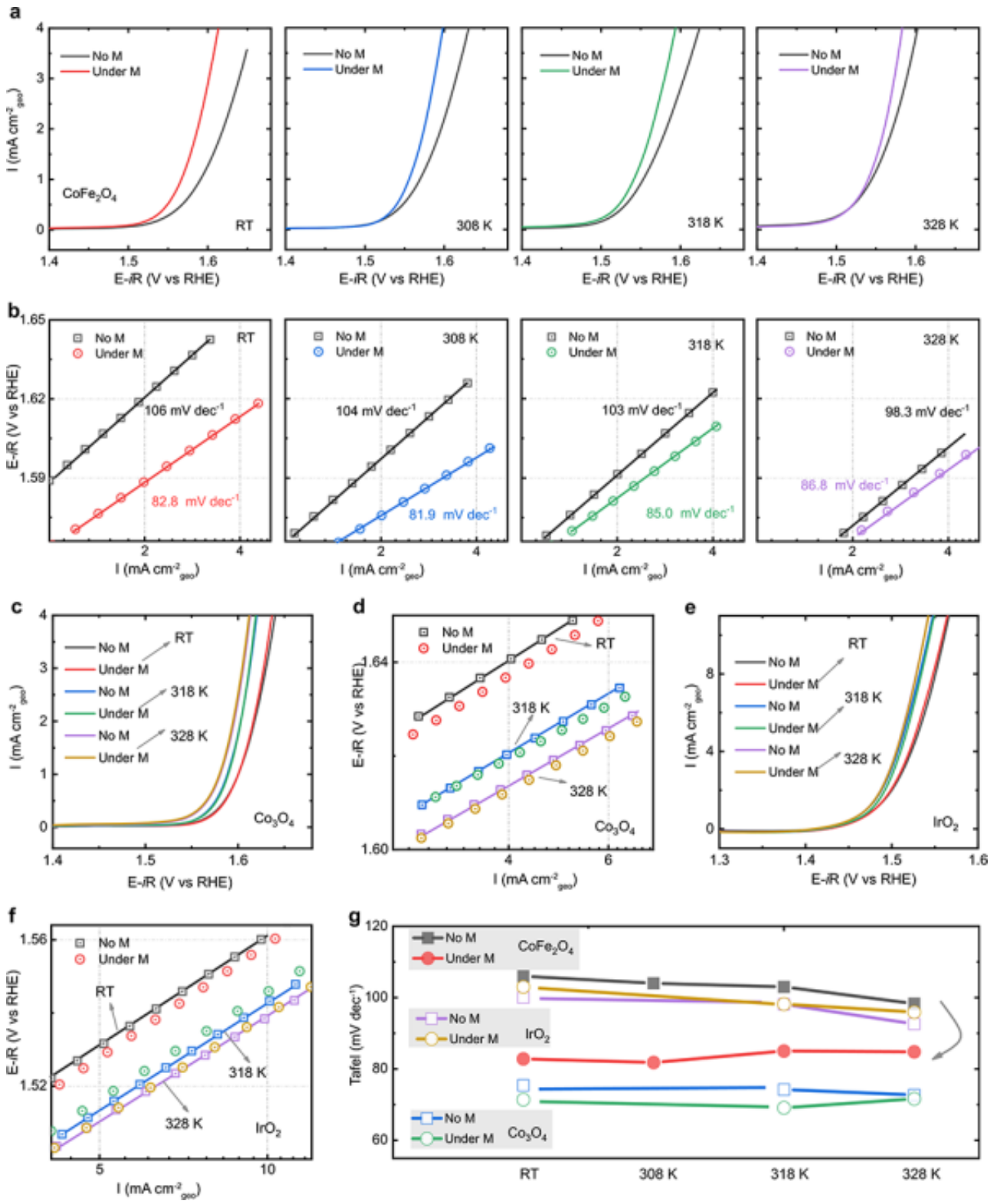


图3.不同温度下的OER性能：(a，b)$CoFe_2O_4$样品，(c，d)Co_3O_4样品，(e，f)IrO_2样品在施加恒定磁场前后、不同温度时的线性扫描伏安（LSV）曲线，以及对应的Tafel曲线；(g)不同温度下三类样品在施加恒定磁场前后的Tafel斜率汇总

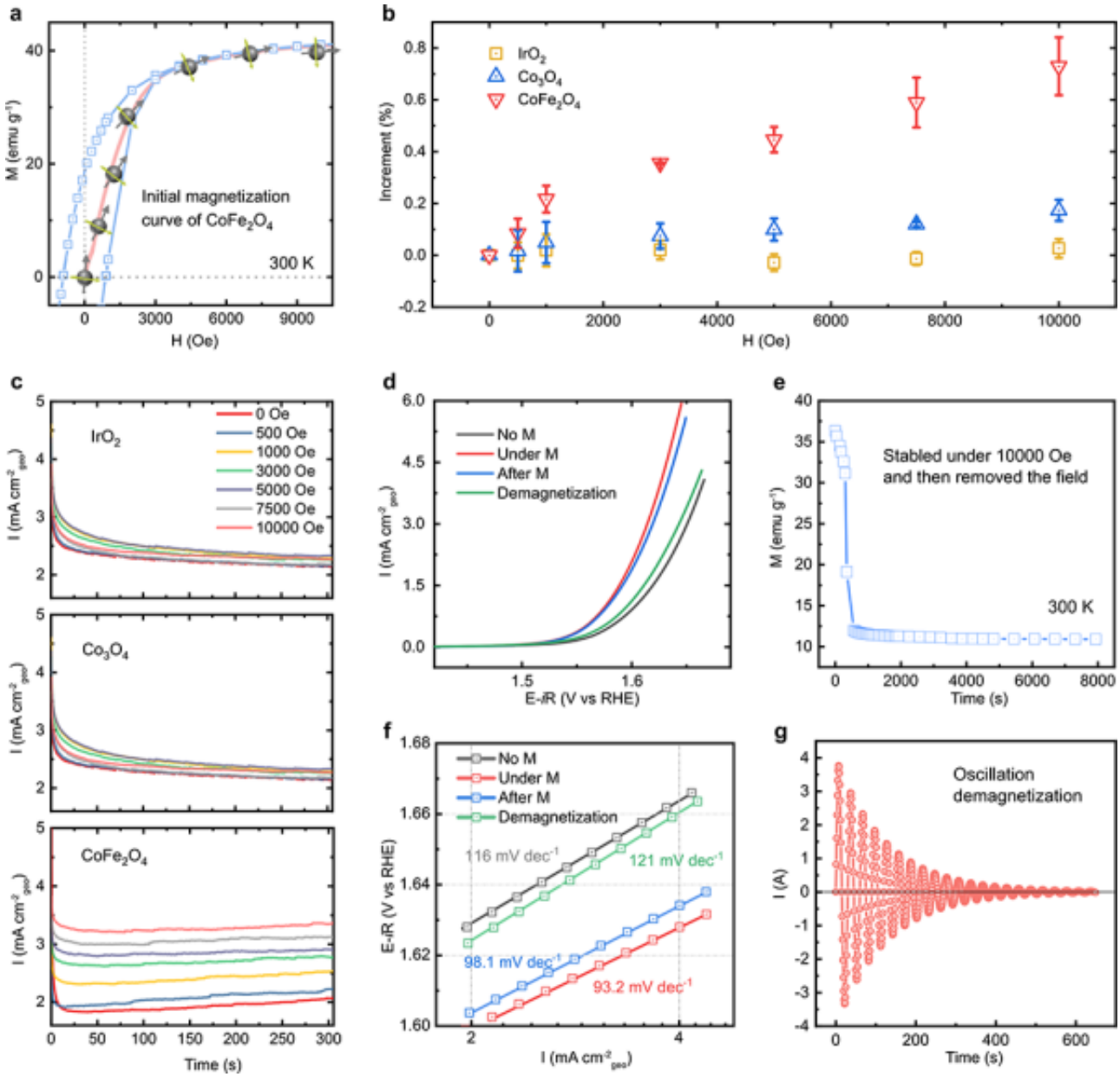


图4.梯度磁场、剩磁场和退磁的影响：(a)$CoFe_2O_4$的初始磁化曲线；(b)三种材料在不同磁场强度下的计时安培测试；(c)不同磁场强度下电流密度的增加量；(d)$CoFe_2O_4$在有无恒定磁场、直接撤除磁场和振荡退磁后的LSV曲线、相应的Tafel曲线(f)；(e)直接撤除恒定磁场后$CoFe_2O_4$的剩余磁化强度随时间的变化曲线；(g)$CoFe_2O_4$的振荡退磁曲线

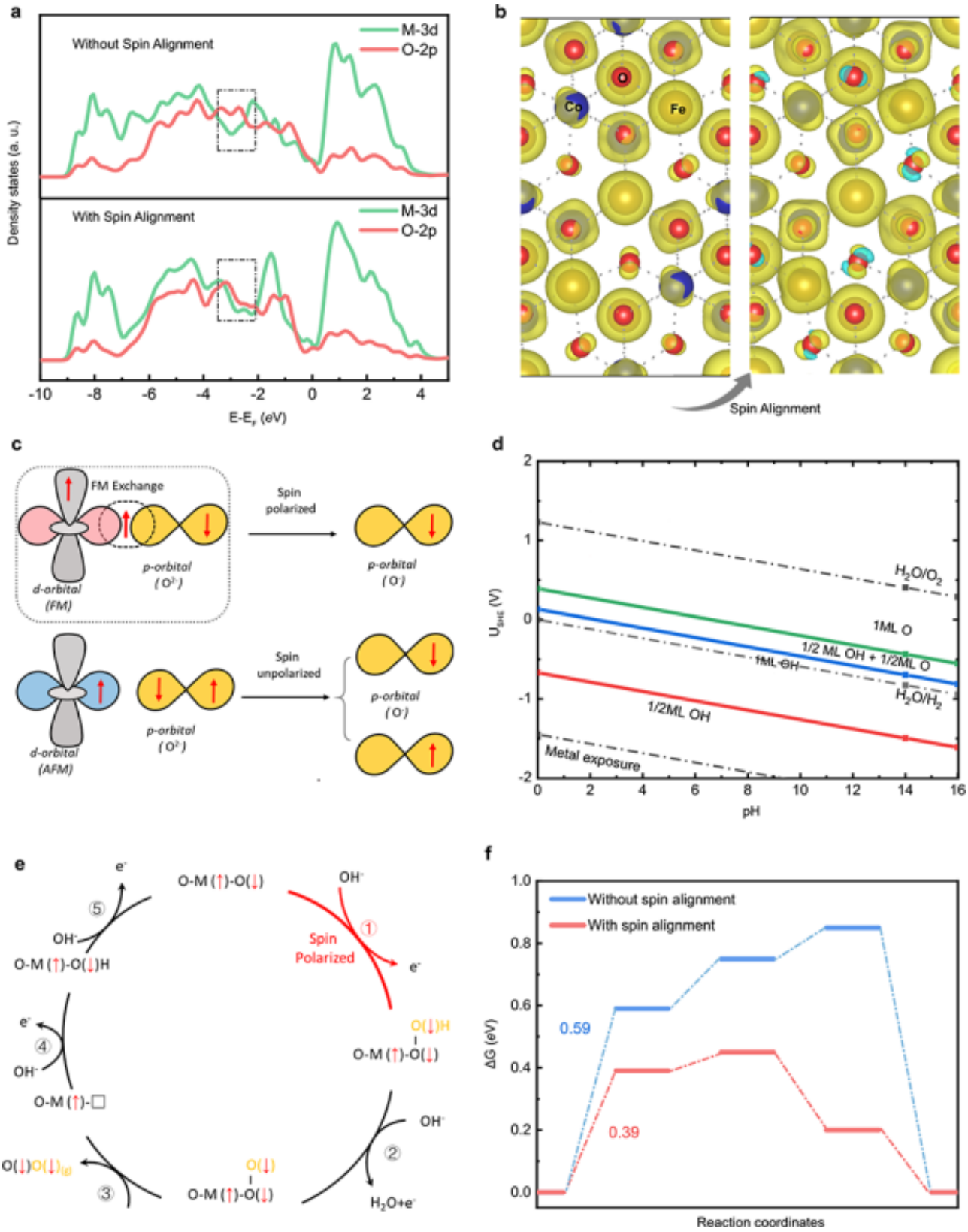


图5.自旋极化的OER反应理论分析：(a，b)有无自旋排列的$CoFe_2O_4$样品的PDOS、自旋密度图；(c

)OER反应的自旋交换机理示意图；(d)计
算得到的$CoFe_2O_4$
样品(1
11)表面的Pou
rbaix图；(e)OER反应过程中的自旋极化机制；(f)有无自旋排列的$CoFe_2O_4$样品在1.23
V时的OER自由能

研究团队单位：物理研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发