

研究发现界面自旋钉扎效应提高析氧反应效率

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15229.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！

电催化制氢、光催化制氢和可再生燃料电池产氢是制取“绿色氢能”的主要方法，对可持续性能源战略布局具有意义。水分解反应所涉及的析氧反应（OER）需要四电子转移过程，热力学和动力学的高势垒导致其动力学较缓慢，限制了整个水分解反应的速率。开发高效、低成本的析氧反应催化剂是电催化制氢研究领域的研究热点。对于实用价值更高的3d过渡金属族氧化物，已有研究多为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，从热力学上提高3d过渡金属族氧化物的催化活性。最近，如何利用电子的自旋属性对动力学势垒的调控日益得到重视。通过施加磁场和利用多种自旋相关效应实现OER反应过程中电子自旋态的调控并揭示其对OER动力学过程的作用机制，成为研究者重点关注的科学问题。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心副研究员杨海涛和新加坡南洋理工大学教授徐栳川带领的团队近年来致力于自旋相关的电催化研究，并取得了研究成果，如利用铁磁性3d过渡族氧化物实现磁场作用下OER反应效率的提升，揭示自旋极化在OER决速步骤（RDS）中的关键作用（Nature Communications. 12, 2608 (2021)）。

近期，该联合团队博士生邬天择、博士后任肖等在杨海涛和徐栳川的指导下通过电化学重构建立了稳定的顺磁性羟基氧化物层/铁磁层界面，利用界面处的自旋钉扎效应改变了表面羟基氧化物（厚度约为4 nm）的磁结构，极大提高了催化剂的本征活性，该研究为利用自旋相关效应设计高性能催化剂提供了新思路。科研人员对 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 氧化物表

面进行了硫化处理

，以促进电化学过程中催化剂的表面

重构，建立稳定的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$

界面（图1）。界面处极薄的 $\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$

重构层展现远高于已报道的 $\text{Co}(\text{Fe})$ 羟基氧化物的OER性能。通过对电化学重构前后的样品进行磁

性测试，在表面重构形成的 $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$

体系中发现了交换偏置现象，该现象源于铁磁/顺磁界面处原子磁矩交换作用产生的自旋钉扎效

应，顺磁性 $\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$

层的磁矩会受到铁磁层的调

制，在小的磁场作用下，顺磁性 $\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$

层的磁矩也能趋于平行排列，提高了对自旋电子的选择性，且提高程度正相关于氧化物的饱和磁化强度，OER的活

性也进一步被提高（图2）。对于具有

自旋取向的 $\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$ 层，其 Co^{2+}

离子的M-3d轨道与O-2p轨道有更多重叠，Co

(Fe)O_xH_y

层空穴的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，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，

提高了OER过程中的自旋极化，从而提高三线

态O₂

分子的产生效率（图3）。进一步实验发现，自旋极化对于OER的提升作用受到电解液pH的影响，在高pH电解液中，磁场作用下的OER催化性能显著增强。在高pH环境中，与金属位点配位的氢氧根更容易地脱氢产生自由基状态的活性氧基团，表明在OER四步电子转移中，具有未配对单电子的氧自由基的产生是OER中间体是自旋极化的关键步骤。由于O配体的自旋与金属位点的自旋有关，金属位点在自旋钉扎效应下，通过铁磁自旋有序可以使氧自由基发生极化，降低了下一步O-O耦合（OER中的RDS）的动力学势垒。基于多个吸附中间体的演化机理（AEM）和晶格氧化机理（LOM），通过第一性原理计算深入解释了OER限速步骤中存在的自旋效应以及自旋钉扎效应对氧自由基自旋极化的促进作用（图4）。

该工作提出自旋钉扎效应是提升顺磁性氧化物催化剂电催化活性的重要方法，并揭示活性氧自由基配体在OER自旋极化过程中的作用，为催化过程的自旋调控和高效氧化物催化剂的探索提供了新思路。相关研究成果以Spin pinning effect to reconstructed oxyhydroxide layer on ferromagnetic oxides for enhanced water oxidation为题，发表在Nature Communications

上。研究工作得到科技部、国家自然科学基金委员会、中科院和新加坡教育部的资助。

[论文链接](#)

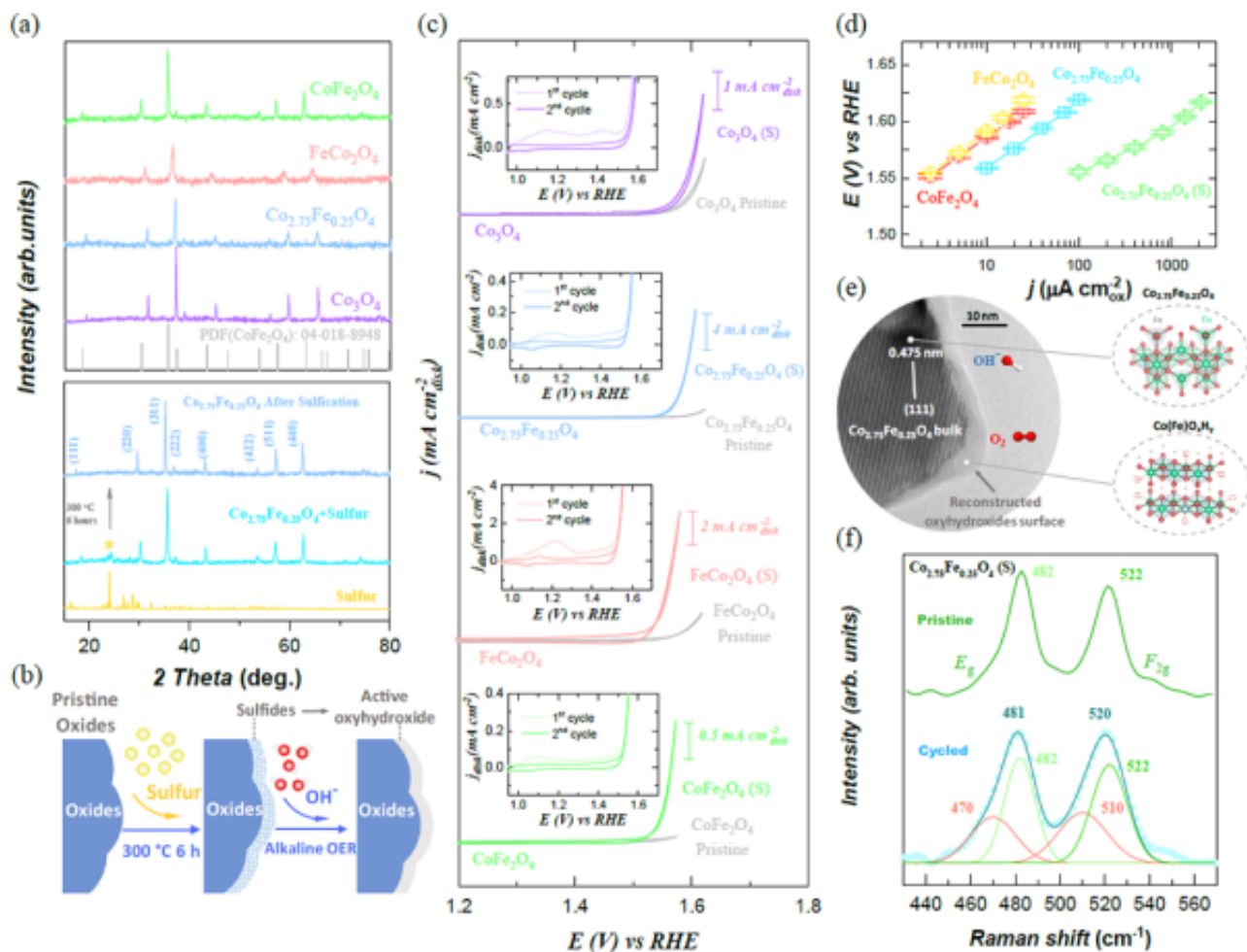


图1. $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 氧化物的可控表面重构：(a) 相关材料的XRD谱图；(b) 氧化物表面可控重构的原理图；(c) 重构前后 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 的OER性能及 (d) OER电流的Tafel曲线；(e) 重构后 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 催化剂形成的稳定界面结构；(f) 重构前后 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 催化剂的拉曼光谱。

图2.
磁场作用下 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4/\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$
通过自旋钉扎效应增强OER：(a) 重构形成的
 $\text{Co}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4/\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$
的TOF性能与已报道的标
杆催化剂的比较；(b) 零场和带场冷却的 $\text{Co}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4/\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$
磁滞回线；(c) 界
面处自旋钉扎产生交换偏置现象的原理
图；(d) 铁磁 $\text{Co}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 层与顺磁 $\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$
层界面处存在自旋钉扎效应，施加外磁场后， $\text{Co}_{2.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_4$ 磁畴的变化对于表面 $\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$
磁有序的影响；(e) 磁化作用以及退磁处
理后的 $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4/\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_x\text{H}_y$
线性扫描伏安 (LSV) 曲线；(f) $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 系列氧化物的磁滞回线。

图3.
自旋钉扎效促进三线态 O_2
在(羟基)氢氧化物表面的产生:(a)自旋电子在自旋钉扎效应作用下从单线态氧($OH\cdot$,
 H_2O)到 $Co_{3-x}Fe_xO_4/Co(Fe)O_xH_y$
转移
的自旋选
择性示意图;(b)
由两个氧自由基以自旋平行或反平行排
列来产生三线态 O_2 分子和自旋选择性的关系;(c)量子自旋交换作用在空间-
时间下的费曼示意图。

图4.活性晶格氧参与产生三线态O₂分子：(a) Co_{2.75}Fe_{0.25}O₄/Co(Fe)O_xH_y在磁化前后、不同pH下的线性扫描伏安(LSV)曲线；(b) M=O oxo和M-O· oxyl自由基的自旋构型；(c) -Co(OOH)(001)上按照AEM和LOM两种机制生成三线态氧分子的自由能图；(d-i) OER四步反应中，Co-O·和Co=O两种中间体分别基于LOM(d, e)和AEM(f, g)机制具有不同的自旋极化过程；(h) Co-O·和(i) Co=O两种中间体在AEM机制下发生自旋相关的O-O耦合过程。

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](https://www.iikx.com)转发