



钴基催化剂自旋态与析氧反应机制的调控探讨

孟泽硕^{1,2}, 张润林^{1,2}, 崔义^{1,2*}

1. 中国科学技术大学纳米技术与纳米仿生学院, 合肥 230026

2. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 创新实验室(i-lab), 纳米真空互联实验站, 苏州 215123

*通讯作者, E-mail: ycui2015@sinano.ac.cn

收稿日期: 2025-03-12; 接受日期: 2025-05-14; 网络版发表日期: 2025-08-05

国家重点研发计划(编号: 2022YFA1503802)、江苏省自然科学基金(编号: BK20241821)、国家自然科学基金(编号: 22172190, 22202232)、中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划(编号: YSBR-022)和中国科学院青年交叉团队(编号: JCTD-2021-14)资助项目

摘要 钴基催化剂在析氧反应(OER)中的应用已引起广泛关注. 尽管实验中显示出优异的催化性能, 但其具体机制仍未完全揭示, 特别是自旋态和配位环境的动态调控对催化活性和稳定性的影响尚缺乏深入理解. 本文从配位场理论出发, 揭示了钴基催化剂在酸性和碱性环境中性能差异的本质. 在酸性环境下, 八面体强场配位的低自旋 Co^{3+} 通过抑制质子攻击和降低d带中心来提高稳定性. 而在碱性环境中, 弱场配位诱导的高自旋 Co^{3+} 则通过优化 e_g 轨道的占据数和自旋极化电荷转移, 进而降低过电位. 结果表明, 精确调控配位场强度和自旋结构的协同作用是提升钴基催化剂性能的关键. 我们还展望了结合人工智能和机器学习的先进表征技术, 构建钴基催化剂的自旋-配位场-重构-催化动态机制, 以实现高效、稳定的催化性能, 推动其规模化应用.

关键词 析氧反应, 钴基催化剂, 配位场, 自旋态

1 引言

尽管钴基催化剂在能源转化领域, 尤其是在析氧反应(OER)中的应用已有显著进展, 其催化活性在提升能源转换效率中起着至关重要的作用, 但其具体机制的理解仍在不断深化之中^[1-5]. 钴元素凭借其优异的催化活性和可调的电子结构, 使得钴基催化剂成为提升能源转换效率的关键材料之一^[6-10]. 在钴基催化剂中, 钴的配位环境、电子结构以及自旋态的调控, 不仅直接决定了催化性能, 还与催化剂的稳定性和反应动力学密切相关^[11-13].

配位场是调节钴基催化剂催化活性的核心因素之

一^[14-17]. 在钴基材料的配位结构中, 四面体和八面体配位是最常见的两种形式^[18-23]. 由于八面体配位结构的钴位点具有较高的对称性和显著的晶体场效应, 因此在提升催化活性方面具有明显优势^[24-27]. 通过调整钴中心的配位环境, 可以有效调控其d轨道的电子密度分布, 从而优化反应中间体的吸附与脱附行为, 降低催化反应的能垒^[28-32]. 然而, 尽管现有研究强调了静态电子结构的设计, 钴基催化剂在实际反应过程中的动态行为, 尤其是自旋态的变化, 往往被忽视, 从而导致对其催化机制的理解存在一定局限. 与此同时, 钴基催化剂的动态重构过程与反应环境之间的耦合关系仍未得到系统性阐述. 在OER反应过程中, 随着反应的

引用格式: Meng Z, Zhang R, Cui Y. Regulation of spin state and oxygen evolution reaction mechanism in cobalt-based catalysts. *Sci Sin Chim*, 2025, 55, doi: 10.1360/SSC-2025-0070

进行, 钴基催化剂的表面会发生重构, 配位场的变化与自旋态的转变共同作用, 影响催化反应的活性和稳定性. 因此, 研究钴基催化剂的动态重构行为, 以及如何通过精确调控配位场和自旋结构来提升催化性能, 已成为当前催化研究中的前沿课题.

在电催化领域, 催化剂的性能通常由形貌、电子结构和原子配位环境共同决定. 形貌调控(如纳米结构设计)能够优化活性位点的暴露和传质效率; 电子结构的精准调节(如通过掺杂或缺陷工程)可以改变反应中间体的吸附能; 而原子配位环境的对称性(如八面体与四面体位点的分布)则直接影响电荷转移路径. 这些特性可以通过透射电子显微镜、X射线光电子能谱和同步辐射X射线吸收谱等表征手段进行系统解析, 构成当前催化剂设计的核心范式. 然而, 现有研究多集中于静态结构参数, 对于动态反应过程中活性中心的自旋态演变及其与配位场的协同效应关注不足. 自旋态通过调控d轨道的占据数和未配对电子的数量, 直接影响氧化还原电位和中间体的吸附强度; 而配位场强度则通过晶体场分裂能决定自旋态的稳定性. 二者的共同作用成为理解催化活性中心动态行为的关键描述符. 本文旨在探讨配位场和自旋态对钴基催化剂在OER反应中的影响机制, 系统分析其在动态重构过程中的作用, 并为未来的催化剂设计提供理论支持. 随着对钴基催化剂催化机制理解的不断深入, 未来的研究将更加注重如何通过自旋和配位场的协同调控来突破现有理论框架的局限. 这不仅要求我们在设计新型催化剂时考虑其结构与性能之间的关系, 还应结合先进的计算方法和实验技术, 深入探索钴基催化剂在不同反应条件下的动态变化和重构行为. 通过这种方式, 我们期望为开发高效、稳定的钴基催化剂开辟新的研究领域, 并推动其在能源转化和其他催化应用中的实际应用.

2 配位场对钴基催化剂自旋结构与催化活性的调控

在钴基催化材料体系中, 钴元素的配位构型主要表现为四面体和八面体两种基本形式^[33-35]. 与四面体配位结构相比, 八面体配位的钴位点因其更高的 O_h 对称性和显著的晶体场分裂效应, 能够诱导d轨道发生 e_g - t_{2g} 能级分裂, 有效调控中心金属的电子密度分布及

前线轨道的能级位置^[36-38]. 这种电子结构的精准调控机制显著改善了催化剂表面与反应中间体之间的电荷转移效率, 通过优化吸附-脱附过程中的吉布斯自由能垒(ΔG), 进一步降低催化反应的活化能(E_a)^[39-41]. 此外, 在八面体配位环境中, 钴的 e_g 轨道(d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$)能够与反应物的反键轨道形成有效的电子耦合, 这种轨道杂化作用显著提升了OER的动力学速率^[42-44]. 基于上述电子结构与催化活性之间的构效关系, 八面体配位的钴被普遍认为是催化活性中心的核心存在形式^[45,46].

基于经典的配位场理论, 配体场强度通过晶体场分裂能(Δ_o)对钴离子的电子结构产生显著的调控作用^[47-50]. 根据Hund规则与晶体场稳定化能(CFSE)之间的竞争机制, 强场配体引发的较大 Δ_o 值($> 20000 \text{ cm}^{-1}$)促使d电子优先占据低能级的 t_{2g} 轨道(d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}), 形成低自旋态^[51-54]. 而弱场配体导致的较小 Δ_o 值($< 15000 \text{ cm}^{-1}$)则允许电子遵循Hund最大自旋规则填充 e_g 轨道(d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), 呈现高自旋态, 这种自旋态的转变显著影响钴位点的电荷转移能力及氧化还原电位(E°). 电子结构的这种“软调控”特性为平衡中间体的吸附与脱附过程提供了分子层面的解决方案. 近期的理论研究表明^[14], 通过配体工程定向调节钴位点的自旋态转变, 可以有效突破传统d带中心理论的限制, 为设计兼具高活性与稳定性的钴基催化剂开辟了新的电子结构优化维度.

然而, 在OER反应机理的研究中, 预催化剂的动态重构过程与催化本征活性之间的耦合机制尚未形成统一的理论框架. 传统研究将阳极电位下的表面重构视为与OER活性无关的“预活化”阶段, 这种认知的割裂导致钴位点自旋态调控与OER反应动力学之间产生了机制上的断层. 从更广阔的视角来看, 重构过程本质上是反应微环境驱动的动态配位场再平衡: OH^- 通过竞争吸附逐步取代原始配位基团, 其渗透深度与配位场强度梯度($\nabla\Delta_{\text{oct}}$)形成时空耦合. 因此, OER反应可以被视为一个连续的过程, 其中重构和OER反应是紧密相连的. 通过探讨在不同配位场条件下Co与中间体 OH^- 之间的相互作用, 我们可以更系统地统一Co基催化剂在OER过程中的反应机制, 并揭示其催化效率的本质. 这种分类讨论不仅有助于深入理解Co基催化剂的作用机理, 也为设计更高效的催化剂提供了理论指导.

2.1 强场条件下Co基催化剂在酸性环境中的催化特性

在酸性OER反应中, 钴基催化剂的活性受到电子结构稳定性与质子诱导脱金属化现象的严峻挑战. 强场配位诱导的低自旋 Co^{3+} 通过紧缩的 t_{2g} 轨道电子局域化, 有效抑制了与 H^+ 的轨道杂化, 从而减少质子攻击导致的金属溶解^[55-57](图1). 具体而言, 强场配位下的 Co^{3+} 中心通过配位场分裂使得其保持低自旋态. 低自旋态的Co基催化剂在酸性条件下表现出优异的稳定性, 即使是在强酸环境($\text{pH} < 2$)中, 钴中心通过降低电子溢出倾向而避免了溶解和脱金属化. 与高自旋态的钴相比, 低自旋态的Co在酸性环境下更能有效抵抗电子的离域化, 减少与质子 H^+ 的相互作用, 从而延缓催化剂的溶解和腐蚀.

钴基尖晶石型氧化物(如 Co_3O_4)作为典型催化剂展现出了独特的 $[\text{Co}^{2+}]_{\text{Td}}-[\text{Co}^{3+}]_{\text{Oh}}$ 双位点协同机制. 该机制通过动态自旋重组优化催化性能. 在阳极极化条件下, 八面体位点的 Co^{3+} 通过维持低自旋态确保了结构的稳定性, 而四面体位点的 Co^{2+} 则通过受限的 e_g 电子转移发挥催化作用. 这样的自旋-位点解耦策略显著降低了催化剂的腐蚀电流密度, 从而提高了催化剂的稳定性与活性. 根据配位场理论, 若将 Co_3O_4 的八面体位点的Co氧化态调控至低自旋 Co^{3+} , 可构建出双重稳定的催化机制. 首先, 低自旋 Co^{3+} 的 e_g 轨道空穴形成量子限域效应, 使得d带中心下移, 从而有效抑制与 H^+ 轨

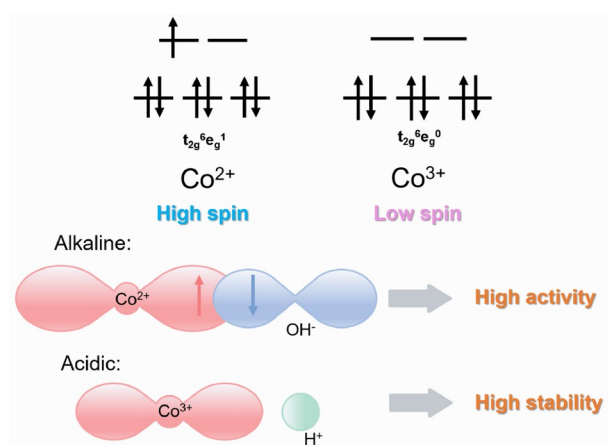


图1 (网络版彩图)强场配位下的Co的自旋排布情况及pH环境分类讨论

Figure 1 (Color online) Discussion on the spin arrangement of Co under strong field coordination and the classification of pH environments.

道的杂化, 显著降低轨道间的重叠积分, 减小了与质子的相互作用. 其次, 低自旋态下, 紧缩的 t_{2g} 轨道通过Jahn-Teller畸变增强了配位场分裂能, 进一步强化了催化剂的稳定性并构建了自旋选择性的钝化层. Huang等^[58]的研究表明, 在酸性介质中, 低自旋 Co^{3+} 优先保留八面体配位结构, 延缓表面重构的不可逆进程, 而 Co^{2+} 的局部氧化还原行为通过动态平衡优化了活性位点的再生效率. 通过有效调控钴维持在低自旋弛豫状态, 可以大大提高其在酸性环境中的稳定性, 从而促进高效析氧反应的发生. 因此, 强场配位的低自旋Co基催化剂通过精确调控电子结构、降低质子诱导的金属溶解倾向, 构建了稳定而高效的酸性OER催化机制.

2.2 强场条件下Co基催化剂在碱性环境中的催化特性

在强场配位的条件下, 高自旋态钴基催化剂在碱性OER反应中可能展现出相对弱场配位下更优异的催化活性, 这可以归因于其独特的电子构型与配位场的协同效应. 在强场配体的影响下, 配位场的分裂加剧, 导致Co中心的高自旋态成为稳定状态, 这使得钴中心的 e_g 轨道占据数接近最优值1.2^[14]. 这一数值与Sabatier原理预测的OER活性火山曲线的顶点位置高度吻合, 表明该电子构型能够优化催化剂的活性, 特别是在反应过程中, 能够有效降低能量障碍. 更重要的是, 强场配位下的高自旋态不仅稳定了 $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{IV}}$ 的氧化还原对, 还通过配体-金属电荷转移机制促进了关键中间体 $^*\text{OOH}$ 的生成, 而这一过程被认为是碱性OER中的速率决定步骤. 强场配位下的高自旋 Co^{3+} 通过增强Co 3d与O 2p轨道杂化, 降低了 $^*\text{OOH}$ 中间体的形成能垒, 从而加速反应速率. Zhang等^[59]的研究中表明高自旋 CoOOH 催化剂的过电位低至226 mV, 归因于其优化的电子态密度分布. 与低自旋态相比, 高自旋态能够提供更多未配对电子, 这些电子有助于提高电子转移的效率, 从而加速反应的进行. 高自旋态下的Co中心可以更高效地参与反应中间体的生成和转化, 从而提高催化活性.

2.3 弱场条件下Co基催化剂在酸性环境中的催化特性

在酸性OER反应体系中, 弱场配位钴基催化剂的

稳定性面临着电子和晶体结构的双重脆弱性(图2)。高自旋的 Co^{2+} 中心在弱配位场的影响下表现出显著的 e_g 轨道离域化特征。这种扩展的电子云分布通过两条并行路径加速活性位点的失活: (1) 与界面 H^+ 的1s轨道形成多中心 σ - π 杂化通道, 导致金属中心发生自旋选择性溶解($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$); (2) 延展的 d_{z^2} 轨道与邻近O-H键之间产生强库仑排斥, 诱发晶格氧流失。此外, 弱场环境使钴的d带中心上移, 导致 H^+ 的吸附能显著降低, 远远低于热力学稳定阈值。尽管通过硫属配体调控(如 Co_3S_4 中 S^{2-} 的弱场特性)可以极其短暂维持催化活性, 但其离子性键合本质加速了晶格氧流失, 最终导致催化剂失效^[24]。这解释了为何在酸性OER反应领域至今尚未见成熟的弱场钴基催化剂的报道(如硫基、硒基等)。弱场配位引发的电子结构失稳与质子攻击动力学之间形成了正反馈循环, 从而构成了一个难以突破的“酸性稳定性困境”。

同样, 截至目前, 以Fe/Ni为主体基元元素的酸性OER催化剂仍未得到开发。基于上述分析思路, 我们可以进一步探讨其原因。在酸性OER催化体系中, Fe/Ni基材料的本征失稳源于电子-自旋-轨道-晶格之间的四维失稳耦合。Fe体系由于Jahn-Teller畸变导致配位场的各向异性, 促使晶格氧通过 $[\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}]^{4+}$ 桥接位点发生协同氧化溶解。而Ni中心则因低自旋激发能引发动态自旋涨落, 导致 d_{z^2} 轨道与邻近O-H键的电荷密度重叠, 形成自催化质子渗透通道。这从根本上解释了为何过渡金属基催化剂在酸性OER中普遍遵循“配位场强度-抗腐蚀性”的火山型关系, 而Fe和Ni体系由于处

于火山左翼陡坡区, 难以实现技术突破^[60]。

2.4 弱场条件下Co基催化剂在碱性环境中的催化特性

与强场配位体系不同, 弱场配体所诱导的较小配位场分裂使钴中心保持在高自旋态, 这一电子构型赋予了催化剂独特的催化特性。首先, 弱场配位下的Co基催化剂中的d轨道发生了较小的能级分裂, 导致其 e_g 轨道具有较高的占据数。这使得钴中心的d带中心相较于常规催化剂上移, 从而降低了含氧中间体的吸附能, 这有助于提高催化剂的活性。由于吸附能的降低, 中间体能够更容易地脱附, 减少了催化过程中的反向过程, 进而提升了OER反应的整体反应速率。

除了降低吸附能, 高自旋态下的Co中心产生了多个未配对电子, 这些未配对电子为电子传输提供了独特的自旋极化通道。在此自旋极化通道中, 未配对电子的自旋角动量与O 2p轨道的对称性匹配度较高, 这意味着反应过程中自旋对称性和电子转移之间能够实现更高效的耦合。这一自旋对称性匹配的优势不仅能够降低反应的能量障碍, 还可以通过自旋过滤效应实现选择性电荷传输, 进一步优化催化过程的效率。高自旋态下扩展的 d_{z^2} 轨道与晶格氧的强相互作用, 优化了氧空位的形成与晶格氧的活化效率, 为反应提供了额外的活性位点。未配对电子的平行自旋排列使得反应中间体的特定自旋态能够与其发生共振耦合, 从而促进了电子的快速转移。

3 Co基催化剂自旋态调控及其在OER中的应用实例

3.1 低自旋Co在酸性OER中活性增强的实验验证

根据我们前期的理论推断, 低自旋态钴基催化剂在酸性OER演化反应中将展现出的独特优势, 源于其电子结构与配位微环境之间的协同稳定作用。李亚栋院士团队(图3a, b)^[61]开发的Zr- $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Co}_3\text{O}_4$ 异质结催化剂中, 低自旋的 Co^{3+} 通过双核活性位点($\text{Co}-\text{Co}$ DASS)的协同作用, 在强酸介质中实现了高达 500 mA cm^{-2} 的电流密度和长达500 h的使用寿命。Huang团队^[58]的研究进一步揭示了自旋态对重构路径的调控规律(图3c)。当Co基氧化物的表面仅含有高自旋的 Co^{2+} 时, 在酸性

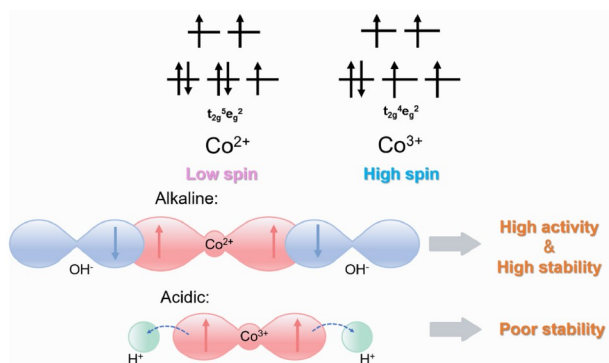


图2 (网络版彩图)弱场配位下的Co的自旋排布情况及pH环境分类讨论

Figure 2 (Color online) Discussion on the spin arrangement of Co under weak field coordination and the classification of pH environments.

条件下, 其Tafel斜率超过 200 mV dec^{-1} , 几乎完全失活且缺乏重构能力. 相反, 含有 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的样品在经历 $\text{Co}^{\text{II/III}}$ 的氧化还原峰后, 能够进行表面重构形成 CoOOH , 并在更高电位下可能进一步被氧化为 CoO_2 . 在 Co_3O_4 中, Co^{3+} 占据八面体位点(低自旋态), 其稳定的晶体结构能够减缓酸性环境中的腐蚀(图3d). 赵川团队^[62]通过引入氧空位(V_o)优化了 Co_3O_4 的电子结构, 发现缺陷工程可以增强低自旋态 Co^{3+} 的稳定性, 同时通过调节d带中心提升OER活性(图3e, f). 吴忠帅团队^[63]通过引入氟化策略来调节 Co_3O_4 的活性位点配位环境的方法调节Co形成低自旋态弛豫, 在OER条件下原位形成 $\text{F-Co}^{\text{III}}\text{-OH}$ 物种. 这不仅保持了催化剂本身的快速去质子化动力学, 同时通过氟化稳定了晶体结构以抑制金属物种在酸性OER条件下的溶解性. 尽管这些研究验证了低自旋态在酸性OER中的优势, 但该

领域仍面临显著挑战. 首先, 现有研究多集中于钴的单一自旋态调控, 而实际工况中自旋涨落与动态重构的耦合机制尚不明确. 其次, 酸性环境下自旋态与质子传输的量子关联缺乏原位实验证据. 此外, 如何设计既具备强场配位稳定性又具备自适应重构能力的催化剂仍然是一个亟待解决的难题.

3.2 高自旋Co在碱性OER中催化活性增强的实验验证

依据晶体场理论及近年来的一系列研究, 高自旋钴基催化剂在碱性OER反应中展现出显著的活性优势. 以薛军民团队^[59]开发的硫化-电氧化策略为例, 通过调控 CoOOH 中 Co^{3+} 的自旋态, 实现了电子态密度与电荷转移效率的同步优化. 该催化剂在 10 mA cm^{-2} 下的过电位低至226 mV, 稳定性超过200 h. 电子顺磁共

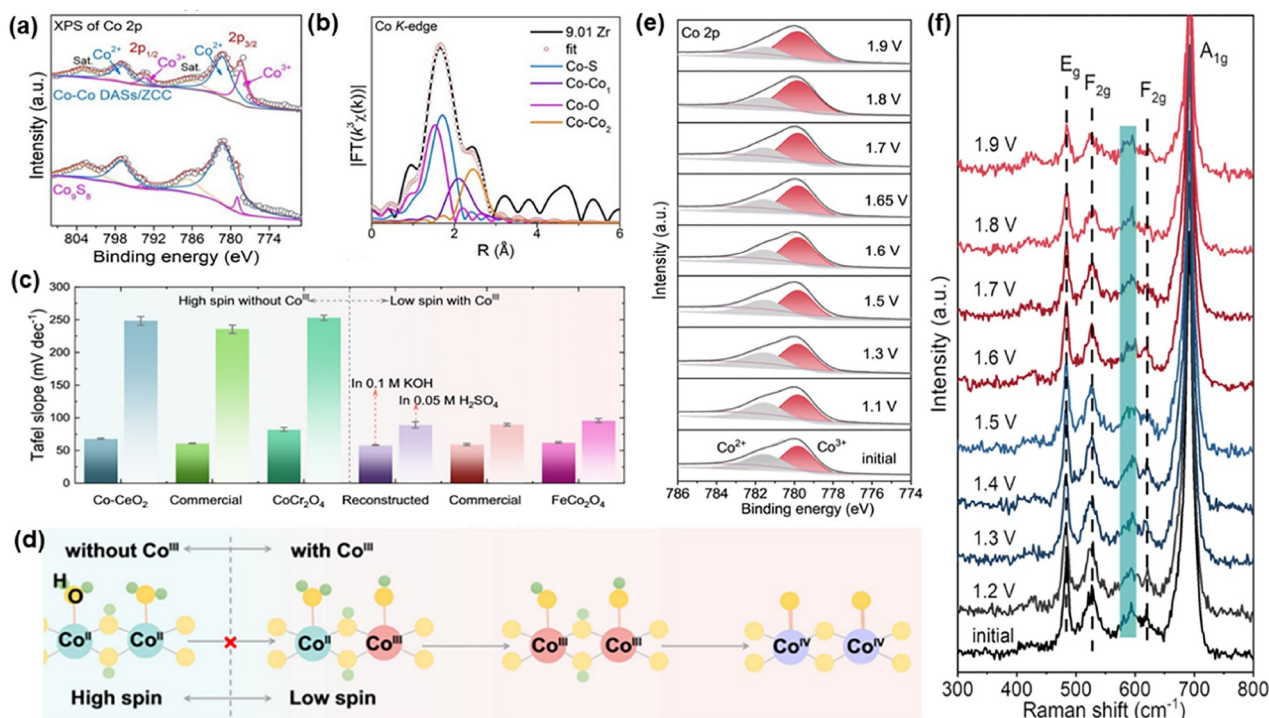


图 3 (网络版彩图) (a) Co_9S_8 和 Co-CoDASs/ZCC 的Co 2p谱的XPS. (b) 对应于Zr在R空间处的Co K边缘的EXAFS拟合曲线^[61]. (c) 在碱性和酸性环境中, 含 Co^{III} 和不含 Co^{III} 物质表面的催化剂Tafel斜率的比较. (d) 针对酸性OER反应的含 Co^{III} 和不含 Co^{III} 的钴基催化剂的表面重构^[58]. (e) 多电势步骤中所记录的 $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 的准原位 Co 2p XPS 光谱. (f) 1.1~1.9 V (相对于参考电极)的连续升压条件下 $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 的原位拉曼光谱^[62]

Figure 3 (Color online) (a) XPS spectra of Co 2p for Co_9S_8 and Co-CoDASs/ZCC . (b) EXAFS fitting curve corresponding to the Co K-edge at the R space for Zr ^[61]. (c) Comparison of the Tafel slopes of catalysts containing Co^{III} and those without Co^{III} in alkaline and acidic environments. (d) Surface reconstruction of cobalt-based catalysts containing Co^{III} and those without Co^{III} for the acidic OER reaction ^[58]. (e) Quasi-in situ Co 2p XPS spectra of $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ recorded during multiple potential steps. (f) In situ Raman spectra of $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ under continuous potential ramping conditions from 1.1 to 1.9 V (relative to the reference electrode) ^[62].

振谱(EPR)和X射线吸收谱(XAS)证实, 高自旋态显著提升了费米能级附近的电子态密度, 而密度泛函理论(DFT)计算揭示了其通过增强Co 3d与O 2p轨道的杂化, 降低 $^{\circ}\text{OOH}$ 形成能垒的微观机制. 这种动态自旋调控策略突破了传统低自旋态在强配位环境下的活性限制(图4a~e). 崔春华团队^[64]的研究进一步揭示了非共价配体对自旋态的动态调控作用(图4f). 通过菲咯啉配体与 CoO_2 的相互作用, 诱导 Co^{2+} 向 Co^{4+} 的价态转变. 原位形成的非晶 CoO_xH_y 膜中, 高自旋的 Co^{3+} 与 Co^{4+} 形成了类极化子协同体系, 使得在 10 mA cm^{-2} 下的过电位仅为216 mV, 且稳定性长达1600 h. 同步辐射分析表明, 配体介导的动态重构不仅降低了氧空位的形成

能, 还通过自旋极化加速电子传输, 其性能优势归因于高自旋态对晶格氧活化路径的优化.

值得注意的是, Huang团队(图4g)^[58]通过对比 Co-CeO_2 、 Co(OH)_2 与 CoCr_2O_4 体系发现, 表面只有高自旋 Co^{2+} 的催化剂在碱性条件下的OER活性较好, 可使Tafel斜率降至 $60\sim 90 \text{ mV dec}^{-1}$. 这一发现表明, 自旋态的活性表达需与价态分布、配位微环境形成动态平衡. 例如, Kumar等^[65]设计的 Co-N_4 单原子催化剂, 在强场吡啶氮配位下维持高自旋 Co^{2+} 的同时, 通过载体相互作用实现Co-O中间态的动态生成, 其质量活性高达 2209 mA mg^{-1} , 揭示了自旋态与配位场协同优化的潜力(图4h, i).

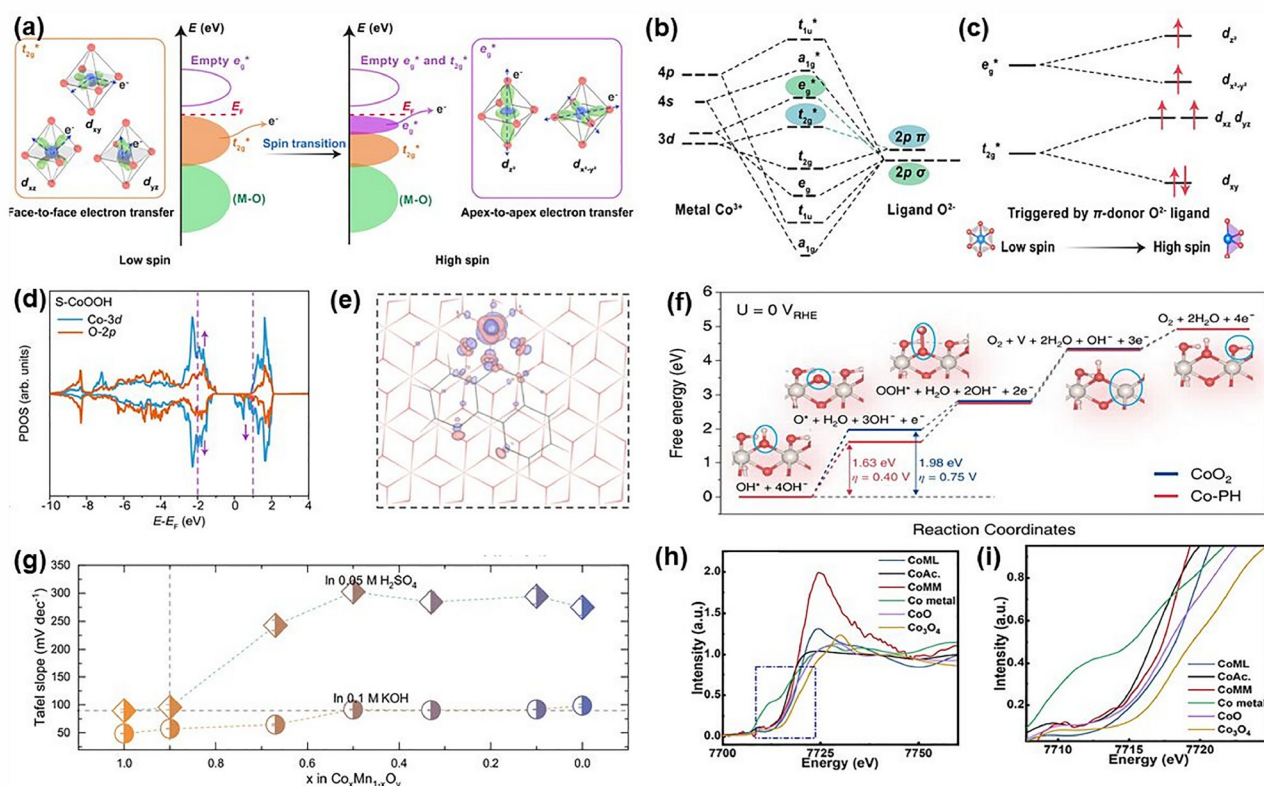


图 4 (网络版彩图) (a) CoOOH 中3d轨道(t_{2g}^*/e_g^*)的电子组态示意图. (b) 在300 K下记录的R- CoOOH 和S- CoOOH 的电子顺磁共振谱. (c) 归一化的钴K边XAS谱(插图显示了在7727~7732 eV之间的白线范围内放大的结果). (d) S- CoOOH 的Co 3d和O 2p轨道的态密度. (e) 在1 M NaOH中, pc- CoOOH 和pf- CoOOH 在730 nm处的差分吸收差异与施加电位的关系^[59]. (f) 在0 V (相对于RHE), CoO_2 和 CoPH 上OER反应的自由能图^[64]. (g) Tafel斜率的总结^[58]. (h) CoML、醋酸钴、CoMM、金属钴、CoO和 Co_3O_4 的XANES光谱. (i) 图h的XANES光谱放大图^[65].

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of the electron configuration of the 3d orbitals (t_{2g}^*/e_g^*) in CoOOH . (b) Electron paramagnetic resonance spectra of R- CoOOH and S- CoOOH recorded at 300 K. (c) Normalized Co K-edge XAS spectra (the inset shows an enlarged view of the white line region between 7727 and 7732 eV). (d) Density of states of Co 3d and O 2p orbitals in S- CoOOH . (e) Relationship between the differential absorption difference of pc- CoOOH and pf- CoOOH at 730 nm in 1 M NaOH and the applied potential ^[59]. (f) Free energy diagram for the OER reaction on CoO_2 and CoPH at 0 V (relative to RHE) ^[64]. (g) Summary of the Tafel slopes ^[58]. (h) XANES spectra of CoML, cobalt acetate, CoMM, metallic Co, CoO, and Co_3O_4 . (i) Enlarged view of the XANES spectra in (h) ^[65].

4 钴基自旋结构对动态重构机制的影响与探讨

在前面的讨论中, 我们已经详细探讨了钴基催化剂在酸性和碱性OER反应中的应用及其自旋态的调控机制. 随着对配位场和自旋态调控机制理解的深入, 钴基催化剂的电子结构与催化活性之间的关系逐渐显现出其复杂性和多样性. 特别是在催化剂的动态重构过程中, 配位场的变化与自旋态的转变起到了至关重要的作用. 这些变化不仅影响催化反应的活性, 还直接决定了催化剂的稳定性和使用寿命. 因此, 研究钴基催化剂的动态重构行为, 以及如何通过优化自旋结构和配位场的协同效应来提升催化性能, 已成为当前催化研究的核心课题之一. 接下来, 我们将重点讨论在实际应用中如何通过引入不同元素的掺杂和调控策略, 进一步加速钴基催化剂的动态重构, 并阐明其在不同反应条件下的行为差异.

4.1 满壳层元素掺杂加速Co基催化剂动态重构的机制阐释

以锌为代表的满壳层元素掺杂在钴基催化剂中引发了独特的电子与结构协同效应, 成为加速动态重构的关键^[66-68]. 这类元素的外层电子处于饱和状态, 在电化学环境中表现出稳定的电子库, 可以显著改变局域配位场的能量分布. 当施加阳极偏压时, 锌位点因其电子富集特性优先成为电荷转移的“缓冲通道”. 这种电子溢出行为不仅削弱了金属-氧键的结合强度, 还引发了局部晶格应力的重新分布. 随着反应的进行, 锌的逐步溶出导致其周边配位氧原子的释放, 促使邻近钴位点的配位环境从对称的八面体结构转变为不稳定的五配位亚稳态. 这种配位结构的动态演变深刻影响了钴活性中心的自旋态. 非对称的配位环境打破了原有的晶体场平衡, 推动了 Co^{3+} 向高自旋态的转变. 在高自旋态下, 扩展的 d_{z^2} 轨道显著增强了与反应中间体的轨道杂化能力, 同时降低了氧空位形成的能量壁垒, 为晶格氧的活化提供了有利条件. 这一重构过程将在催化剂表面形成了大量富含缺陷的活性位点, 这些位点通过自旋选择机制优化了电子传输路径, 提升了电荷转移效率. 更值得注意的是, 锌掺杂诱导的重构并非简单的几何结构调整, 而是通过量子尺度上的自旋-轨道耦合实现了动态调控. 这种机制使催化剂在维持

结构稳定性的同时, 能够自适应地优化反应界面的电子特性.

4.2 单晶与多晶Co基催化剂重构行为差异的机制阐释

单晶与多晶钴基材料在电化学重构中的路径差异, 源于其结构本征特性与动态自旋调控能力的协同作用. 对于多晶材料, 其表面由多个取向各异的晶粒组成, 尽管每个微晶面在局部可能发生外延重构, 但相邻晶粒之间的取向差异会引发界面应力, 从而阻碍跨晶界区域的重构过程. 这种结构的异质性导致表面能分布不均, 高能晶面的快速溶解与低能晶面的缓慢再沉积之间形成动力学竞争, 最终导致长程无序的非晶态特征. 此外, 多晶材料中丰富的晶界和缺陷位点成为质子攻击的优先靶点, 其局部配位场强度显著波动, 削弱了自旋态的稳定性, 加速非定向重构进程.

相较之下, 单晶材料的结构均一性为其晶化重构提供了独特优势. 与酸性环境中弱场配位引发的动态重构不同, 单晶表面均匀的强场配位环境通过抑制自旋涨落(如稳定低自旋 Co^{3+} 态)形成了一种电子护盾. 其连续的晶格可以作为外延生长的模板, 当基底与重构相的晶格失配度较小时, 可以实现原子级的定向排列. 更重要的是, 单晶表面均匀的强场配位环境通过抑制自旋涨落(如稳定低自旋 Co^{3+} 态)形成了一种“电子护盾”. 因此, 我们认为晶化重构的实现需要多种条件的精密协同: 在热力学上, 要求基底与重构相之间存在良好的晶格兼容性. 在动力学上, 依赖自旋态对界面反应速率的调谐. 在电子结构层面, 则需要强配体场维持重构前沿的结构完整性. 这些条件的严苛性解释了晶体材料中晶化重构的罕见性——其结构异质性放大了各调控参数的局部波动, 使系统难以稳定在有序相变的临界状态.

4.3 Co基氧化物与硫化物重构强度差异的机制阐释

钴基氧化物与硫化物在电化学重构中的行为差异, 根本源于其配位化学特性与电子结构的协同作用. 尽管 OH^- 作为强场配体能够与 Co^{3+} 形成稳定的 $\text{Co}-(\text{O})\text{OH}$ 键, 但其配位强度与 O^{2-} 相近, 导致在重构过程中难以完全取代原有的晶格氧. 相比之下, S^{2-} 作为

弱场配体, 其与Co之间的键合具有更强的离子性特征, 这使得Co-S键在OH⁻攻击下更容易断裂. 这种差异直接影响了金属中心的溶解动力学——硫化物中Co²⁺的溶解速率比氧化物更快.

更重要的是, 配体场强度的差异深刻影响了Co活性中心的自旋态分布. 在硫化物中, 弱场配位环境倾向于稳定高自旋Co²⁺态, 其扩展的e_g轨道显著增强了与OH⁻的轨道杂化能力, 从而促进了配体交换反应. 而在氧化物中, 强场配位更容易维持低自旋Co³⁺态, 其紧缩的d轨道分布在一定程度上抵抗了OH⁻的渗透攻击. 这种自旋态依赖的重构动力学解释了为何硫化物表现出更显著的结构演化.

从重构路径来看, 硫化物的弱配位特性使其在OH⁻攻击下更容易形成亚稳态的[Co(OH)₆]⁴⁻中间体, 该中间体通过快速脱质子化驱动整体结构重构. 而氧化物的强配位环境则倾向于维持[CoO₆]⁹⁻八面体的结构完整性, 仅允许局部发生渐进式重构. 这种差异表现为硫化物表面更快形成非晶态重构层, 而氧化物则保持相对有序的表面结构.

5 总结与展望

本文研究了配位场与自旋态在催化性能中的作用, 特别是在动态重构过程中, 催化剂的电子结构如何通过调控自旋态和配位场来优化反应效率与稳定性. 随着对钴基催化剂反应机制理解的逐步深入, 尤其是在复杂反应条件下调节自旋结构和配位环境的能力, 催化剂的设计逐渐向更加精细化和动态化的方向发展. 为了突破现有理论框架的局限, 未来的研究应集中于建立一个更系统的动态协同机制模型, 整合自旋、配位场以及重构过程的影响. 这一新的研究方向将为催化剂的优化设计提供理论支持.

5.1 构建自旋-配位场-重构的动态协同机制

为突破静态晶体场理论在精准调控催化反应进程方面的局限, 建立“自旋-配位场-重构-催化”的动态研究范式显得尤为必要. 未来的研究应聚焦于自旋-晶格耦合的定量描述, 开发能够预测重构路径的“自旋场相图”, 并通过设计具有特定功能化的配体来定向调控自旋弛豫过程. 这些发现将推动催化剂设计从“结构工程”迈向“自旋工程”的新维度.

5.2 基于AI驱动自旋催化描述符设计

通过构建包含配体场强度、自旋极化率和轨道占据数的多维数据库, 基于图神经网络的“自旋火山”模型能够精准预测不同OER反应路径下的最优自旋态. 未来的突破可以集中于开发“自旋指纹”描述符, 通过融合Jahn-Teller畸变参数与动态配位场梯度, 实现催化剂活性位点的逆向设计. 生成对抗网络可以模拟数万方配位环境组合, 从中筛选出既具有高自旋活性又具结构稳定性的新型结构, 为实验合成提供颠覆性方案. 人工智能与量子自旋理论的深度融合正在重塑钴基催化剂的设计逻辑. 这一方向有望突破传统试错法的局限, 将催化剂开发周期缩短90%以上.

5.3 跨尺度自旋动力学模拟方法开发

针对实际工况的模拟技术需要跨越从飞秒级自旋翻转到小时级结构演变的时空鸿沟. 新一代需要融合自旋动力学与机器学习的模拟平台能够实时追踪电化学偏压下自旋态的演化规律. 未来的核心挑战在于建立“自旋-催化过程动态相图”, 将原位磁化率数据与局部配位环境动态关联, 从而实现纳米尺度自旋分布的实时可视化. 这将揭示传统表征手段难以捕捉的瞬态自旋中间态, 为精准调控催化路径提供理论基础.

5.4 开发高分辨率的自旋分辨表征技术

在钴基催化剂动态机制的研究中, 自旋态与配位场的精准表征是揭示其催化本质的关键. 目前常用的实验手段包括X射线吸收光谱、电子顺磁共振和X射线光电子能谱等方法. 然而, 这些技术存在诸多局限性, 如静态表征与动态过程之间的脱节、空间分辨率不足, 以及自旋分辨能力的有限性. 因此, 开发下一代表征技术的核心目标应聚焦于捕捉在工况条件下自旋态的时空演化规律. 例如, 开发飞秒级X射线磁圆二色技术, 以解析反应中间体形成过程中自旋翻转的瞬态动力学; 同时, 开发亚埃级分辨率的自旋极化电子能量损失谱技术, 能够直接观察单个Co位点的磁各向异性变化. 这些技术将更深入地揭示自旋与OER反应动力学之间的内在联系.

通过AI预测、工况动态模拟与自旋分辨原位表征的协同整合, 我们预见到“量子自旋催化”新时代的到来——通过精确调控磁交换相互作用和自旋轨道耦

合, 实现在活性和稳定性上同时优化的OER催化剂. 这一目标的实现依赖于开发自旋感知的计算方法以及用于第四代同步辐射光源, 这些挑战将为催化领域的新范式变革带来巨大的机遇.

参考文献

- Zhang Y, Wu Q, Seow JZY, Jia Y, Ren X, Xu ZJ. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 8123–8136
- Mukhopadhyay S, Kottaichamy AR, Bhat ZM, Dargily NC, Thotiyl MO. *Electroanal*, 2020, 32: 2387–2392
- Tian C, Massignan L, Meyer TH, Ackermann L. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2383–2387
- Qi W, Wang H, Liu J, Thomas T, Liu S, Yang M. *Mater Chem Front*, 2023, 7: 607–627
- Malapit CA, Prater MB, Cabrera-Pardo JR, Li M, Pham TD, McFadden TP, Blank S, Minteer SD. *Chem Rev*, 2022, 122: 3180–3218
- Suen NT, Hung SF, Quan Q, Zhang N, Xu YJ, Chen HM. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 337–365
- Jyoti J, An J, Kim D, Churchill DG, Kumar A. *Coord Chem Rev*, 2024, 511: 215869
- Fan Y, Wang W, Chen Y, Xu Z, Cai D, Xu M, Tong R. *Mater Chem Front*, 2024, 8: 2394–2419
- Fang B, Yang J, Li Y, Lu T, Chen X, Liu X, Zhao Z, Pan L. *Sep Purif Technol*, 2024, 336: 126188
- Tahira A, Padervand M, Dawi E, Aftab U, Ghasemi S, Vigolo B, Tonezzer M, Bidmeshkipour S, Baghernejad M, Labidi A, Lichtfouse E, Wang C, Vomiero A, Ibupoto ZH. *Chem Record*, 2025, 25: e202400166
- Seh ZW, Kibsgaard J, Dickens CF, Chorkendorff I, Nørskov JK, Jaramillo TF. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- Yu S, Shao Y. *Ionics*, 2023, 29: 1273–1284
- Zhu Y, Tang Z, Yuan L, Li B, Shao Z, Guo W. *Chem Soc Rev*, 2025, 54: 1027–1092
- Suntivich J, May KJ, Gasteiger HA, Goodenough JB, Shao-Horn Y. *Science*, 2011, 334: 1383–1385
- Zhang Y, Song L. *ChemCatChem*, 2020, 12: 3621–3638
- Yan X, Zhuang L, Zhu Z, Yao X. *Nanoscale*, 2021, 13: 3327–3345
- Anantharaj S, Noda S. *Small*, 2020, 16: 1905779
- Mei J, Liao T, Ayoko GA, Bell J, Sun Z. *Prog Mater Sci*, 2019, 103: 596–677
- Zhang T, Cheng F, Zhao C, Liu H, Song X, Li X, Luo W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 52167–52173
- Li S, Hao X, Abudula A, Guan G. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 18674–18707
- Zhong H, Campos-Roldán CA, Zhao Y, Zhang S, Feng Y, Alonso-Vante N. *Catalysts*, 2018, 8: 559
- Zhang C, Bai T, Sun Y, Xin B, Zhang S. *Catalysts*, 2022, 12: 928
- Zhang R, Xu Z, Hao Z, Meng Z, Hao X, Tian H. *Carbon Energy*, 2025, 7: e630
- Dong D, Wu Z, Wang J, Fu G, Tang Y. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 16068–16088
- Badreldin A, Abusrafa AE, Abdel-Wahab A. *ChemSusChem*, 2021, 14: 10–32
- Eckenhoff WT, McNamara WR, Du P, Eisenberg R. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Bioenergetics*, 2013, 1827: 958–973
- Douka AI, Yang H, Huang L, Zaman S, Yue T, Guo W, You B, Xia BY. *EcoMat*, 2021, 3: e12067
- Saad A, Cheng Z, Shen H, Thomas T, Yang M. *Electrocatalysis*, 2020, 11: 465–484
- Zhong H, Gong X, Zhang S, Tang P, Li D, Feng Y. *Chem Record*, 2018, 18: 840–848
- Li L, Zhu Q, Han M, Tu X, Shen Y. *Nanoscale*, 2023, 15: 13487–13497
- Meng Z, Xu H, Du Z, Xu Z, Xu J, Zhang W, Hu X, Sun H, Tian H, Xu J, Zheng W, Dai S. *Mater Today*, 2024, 80: 167–178
- Wang Y, Liang Z, Zheng H, Cao R. *Chem – An Asian J*, 2020, 15: 3717–3736
- Li X, Liang H, Liu X, Zhang Y, Liu Z, Fan H. *Chem Record*, 2022, 22: e202200105
- Bediako DK, Ullman AM, Nocera DG. Catalytic oxygen evolution by cobalt oxido thin films. In: Tüysüz H, Chan C, Eds. *Solar Energy for Fuels*. Cham: Springer, 2016. 173–213
- Hua Y, Li X, Chen C, Pang H. *Chem Eng J*, 2019, 370: 37–59
- Shamraiz U, Majeed A, Raza B, Ain N, Badshah A. *Sustain Energy Fuels*, 2024, 8: 422–459
- Feng Q, Sun Y, Gu X, Dong Z. *Electrocatalysis*, 2022, 13: 675–690
- Sun Y, Lv H, Yao H, Gao Y, Zhang C. *Carbon Energy*, 2024, 6: e575

- 39 Liang Z, Shen D, Wang L, Fu H. *Nano Res*, 2024, 17: 2234–2269
- 40 Zhao X, Wang P, Long M. *Comments InOrg Chem*, 2017, 37: 238–270
- 41 Do HH, Nguyen THC, Truong HB, Kim SY, Le QV. *Int J Hydrogen Energy*, 2024, 49: 613–632
- 42 Song Y, Yu C, Ma D, Liu K. *Coord Chem Rev*, 2024, 499: 215492
- 43 Choi A, Kim H. *Curr Opin Electrochem*, 2024, 44: 101449
- 44 Wang B, Yang F, Feng L. *Small*, 2023, 19: 2302866
- 45 Ayasha N, Ahuja A, Mitra S. *ChemistrySelect*, 2023, 8: e202300885
- 46 Vasudevan P, Phougat N, Shukla AK. *Appl Organometal Chem*, 1996, 10: 591–604
- 47 Zhao H, Yuan ZY. *ChemCatChem*, 2020, 12: 3797–3810
- 48 Xu X, Pan Y, Zhong Y, Ran R, Shao Z. *Mater Horiz*, 2020, 7: 2519–2565
- 49 Zheng W, Zhu R, Wu H, Ma T, Zhou H, Zhou M, He C, Liu X, Li S, Cheng C. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202208667
- 50 Zhai W, Sakthivel T, Chen F, Du C, Yu H, Dai Z. *Nanoscale*, 2021, 13: 19783–19811
- 51 Lee J, Jeong B, Ocon JD. *Curr Appl Phys*, 2013, 13: 309–321
- 52 Nasim F, Nadeem MA. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 10095–10124
- 53 Liu Y, Bettels F, Lin Z, Li Z, Shao Y, Ding F, Liu S, Zhang L. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2302626
- 54 Sun T, Wang Z, Wang Y, Xu Q, Wang K, Jiang J. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202422814
- 55 Cao J, Zhang D, Ren B, Song P, Xu W. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 5911–5921
- 56 Tan L, Wu X, Wang H, Zeng J, Mei B, Pan X, Hu W, Faiza M, Xiao Q, Zhao Y, Fu C, Lin C, Li X, Luo W. *ACS Catal*, 2024, 14: 11273–11285
- 57 Zhou D, Yu J, Tang J, Li X, Ou P. *Adv Energy Mater*, 2025, 15: 2404007
- 58 Huang J, Borca CN, Huthwelker T, Yüzbaşı NS, Baster D, El Kazzi M, Schneider CW, Schmidt TJ, Fabbri E. *Nat Commun*, 2024, 15: 3067
- 59 Zhang X, Zhong H, Zhang Q, Zhang Q, Wu C, Yu J, Ma Y, An H, Wang H, Zou Y, Diao C, Chen J, Yu ZG, Xi S, Wang X, Xue J. *Nat Commun*, 2024, 15: 1383
- 60 Bai L, Hsu CS, Alexander DTL, Chen HM, Hu X. *Nat Energy*, 2021, 6: 1054–1066
- 61 Wang L, Su H, Zhang Z, Xin J, Liu H, Wang X, Yang C, Liang X, Wang S, Liu H, Yin Y, Zhang T, Tian Y, Li Y, Liu Q, Sun X, Sun J, Wang D, Li Y. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202314185
- 62 Rong C, Wang S, Shen X, Jia C, Sun Q, Zhang Q, Zhao C. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 4196–4204
- 63 Wang Y, Guo P, Zhou J, Bai B, Li Y, Li M, Das P, Wu X, Zhang L, Cui Y, Xiao J, Wu ZS. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 8820–8828
- 64 Wu Q, Liang J, Xiao M, Long C, Li L, Zeng Z, Mavrič A, Zheng X, Zhu J, Liang HW, Liu H, Valant M, Wang W, Lv Z, Li J, Cui C. *Nat Commun*, 2023, 14: 997
- 65 Kumar P, Kannimuthu K, Zeraati AS, Roy S, Wang X, Wang X, Samanta S, Miller KA, Molina M, Trivedi D, Abed J, Campos Mata MA, Al-Mahayni H, Baltrusaitis J, Shimizu G, Wu YA, Seifitokaldani A, Sargent EH, Ajayan PM, Hu J, Kibria MG. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 8052–8063
- 66 Huang ZF, Song J, Du Y, Xi S, Dou S, Nsanzimana JMV, Wang C, Xu ZJ, Wang X. *Nat Energy*, 2019, 4: 329–338
- 67 Zhang D, Li M, Yong X, Song H, Waterhouse GIN, Yi Y, Xue B, Zhang D, Liu B, Lu S. *Nat Commun*, 2023, 14: 2517
- 68 Wu J, Zhang Y, Zhang B, Li S, Xu P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 14235–14242

Regulation of spin state and oxygen evolution reaction mechanism in cobalt-based catalysts

Zeshuo Meng^{1,2}, Runlin Zhang^{1,2}, Yi Cui^{1,2*}

¹ School of Nano Technology and Nano Bionics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² Innovation-laboratory (i-lab), Vacuum Interconnected Nanotech Workstation (Nano-X), Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China

*Corresponding author (email: ycui2015@sinano.ac.cn)

Abstract: The application of cobalt-based catalysts in the oxygen evolution reaction (OER) has garnered widespread attention. Despite demonstrating excellent catalytic performance in experiments, the specific mechanisms remain not fully elucidated, particularly regarding the dynamic regulation of spin state and coordination environment and their impacts on catalytic activity and stability. This paper, based on coordination field theory, reveals the essence of the performance differences of cobalt-based catalysts in acidic and alkaline environments. In acidic conditions, the low-spin Co^{3+} in octahedral strong field coordination enhances stability by suppressing proton attack and lowering the d-band center. In contrast, in alkaline environments, the high-spin Co^{3+} induced by weak field coordination optimizes the occupancy of the e_g orbitals and facilitates spin-polarized charge transfer, thereby reducing the overpotential. The results indicate that the precise regulation of the synergistic effects of coordination field strength and spin structure is key to enhancing the performance of cobalt-based catalysts. We also envision the integration of advanced characterization techniques with artificial intelligence and machine learning to construct a dynamic mechanism of spin-coordination field-reconstruction-catalysis for cobalt-based catalysts, aiming to achieve efficient and stable catalytic performance and promote their scalable application.

Keywords: oxygen evolution reaction, cobalt-based catalysts, coordination field, spin state

doi: [10.1360/SSC-2025-0070](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0070)