



尖晶石析氧催化剂的挑战、应用与调控策略

肖抗, 刘兆清*

广州大学化学化工学院/清洁能源材料研究所, 广州市清洁能源材料重点实验室, 广州 510006

* 联系人, E-mail: lzqgz@gzhu.edu.cn

2024-06-13 收稿, 2024-08-23 修回, 2024-09-11 接受, 2024-09-13 网络版发表

国家自然科学基金(22278094)和广东省自然科学基金杰出青年项目(2020B1515020028)资助

摘要 高效析氧催化剂的发展对提高电解水制氢效率具有重要意义。尖晶石型金属氧化物材料由于其独特的性质、精确的结构和组成, 被认为是贵金属电催化剂最佳的替代品之一。然而, 如何改进和调控尖晶石析氧催化剂的活性和稳定性仍然面临挑战。本文总结了近年来尖晶石型电催化剂的研究进展, 介绍了析氧反应机理, 包括常规吸附质演化机制和晶格氧演化机制, 重点讨论了优化尖晶石电催化剂电化学性能的改性策略, 如: 位点调控、应变调控和表面重构等。最后, 探讨了当前电催化剂在基础研究和工业化应用中所面临的挑战, 并对未来发展方向进行了展望。

关键词 尖晶石, 析氧反应, 调控策略, 电解水

实现“双碳”目标, 主要有两条路径: 一是转变终端用能的生产工艺, 从技术上、源头上减少甚至消除二氧化碳的排放; 二是大幅提高可再生能源在一次能源中的占比^[1]。基于此, 具有无毒、清洁、高燃值的氢能无疑是最佳的选择^[2]。早在2006年, 国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006–2020年)就对氢能和氢燃料电池进行了规划。2016年国家发展和改革委员会、国家能源局联合印发了《能源技术革命创新行动计划(2016–2030)》, 里面也包括了氢能和氢燃料电池应用。氢能产业链源头在于制氢。目前氢气的制取方式主要有三种: 以煤炭、石油、天然气为代表的化石能源重整制氢(灰氢); 以焦炉煤气、氯碱尾气、丙烷脱氢为代表的工业副产物提纯制氢(蓝氢); 以电解水制氢为代表的可再生能源制氢(绿氢)^[3,4]。灰氢成本低、碳排放量高, 是世界主要制氢来源。蓝氢成本较低、碳排放量低, 但产量有限。与传统工业制氢方法相比, 电解水制氢具有绿色、条件温和、可持续的特点。电化学水分解可以在酸性、碱性和中性电解质中进行。无论是在

何种体系下, 电解水效率主要受制于阳极析氧(OER)和阴极析氢反应(HER)^[5,6]。但由于阳极析氧反应涉及多种氧中间体的缓慢四电子转移过程, 该反应具有较高的催化过电位, 电解水效率受到OER半反应更为显著的限制^[7,8]。因此, 发展低成本、高效稳定的OER催化剂是突破当前电解水制氢技术瓶颈的根本途径之一。

典型的尖晶石结构通式为 AB_2O_4 ($A = \text{Li, Zn, Mn, Co, Cu, Ni, Mg, Fe, Ca}$ 等; $B = \text{Al, Mn, Fe, Co, Ni}$ 等), 其中O在晶胞中以面心立方密堆积方式排列, 形成64个四面体空隙和32个八面体空隙, A位占据1/8的四面体空隙, 形成8个四面体配位构型; B位占据1/2的八面体空隙, 形成16个八面体配位构型^[9,10]。通常来说, 金属阳离子的占位情况与离子半径、八面体择位能(octahedral site preference energy, OSPE)等因素相关。由于四面体空隙比八面体空隙小, 因此较小的阳离子倾向于占据四面体位点, 较大的阳离子倾向于占据八面体位点。此外, OSPE反映过渡金属在八面体场稳定化能与四面体场稳定化能的差值, 因此OSPE值越大, 则金属阳离子

引用格式: 肖抗, 刘兆清. 尖晶石析氧催化剂的挑战、应用与调控策略. 科学通报, 2025, 70: 2966–2980

Xiao K, Liu Z Q. Regulation strategy of spinel OER electrocatalyst (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2966–2980, doi: 10.1360/TB-2024-0633

更有利于占据八面体位点。根据金属阳离子在尖晶石中的位点分布情况,分为正尖晶石、反尖晶石、复合尖晶石,可以用 $A_{1-\lambda}B_{\lambda}(A_{\lambda}B_{2-\lambda})O_4$ 来表示。当 $\lambda = 0$ 为 AB_2O_4 ,即A离子全部占据四面体位点,B离子全部占据八面体位点,称之为正尖晶石(如 $MgAl_2O_4$ 和 Mn_3O_4)。当 $\lambda = 1$ 时,即 $B(AB)O_4$,其中B离子一半占据四面体位点,另一半和全部的A离子占据八面体位点,称之为反尖晶石(如 $CoFe_2O_4$ 和 Fe_3O_4 可分别表示为 $Fe(CoFe)O_4$ 和 $Fe(III)[Fe(II)Fe(III)]O_4$)。当 $0 < \lambda < 1$ 为 $A_{1-\lambda}B_{\lambda}(A_{\lambda}B_{2-\lambda})O_4$,即A离子和B离子均部分占据四面体和八面体位点,称之为复合尖晶石。常见的 $CuAl_2O_4$ 为复合尖晶石,可以表示为 $Cu_{1-x}Al_x(Cu_xAl_{2-x})O_4$ ^[11]。在尖晶石 AB_2O_4 的结构中,存在 $A_{Td}-O-B_{Oh}$ 角共享结构和 $B_{Oh}-O-B_{Oh}$ 边共享结构。因此,常见的O位点掺杂可以改变阳离子的电子结构和电荷迁移能力,更好活化尖晶石金属活性位点,使尖晶石具有更多样的化学组成和更优异的催化性能^[12]。

不同种类的离子排列以及暴露的不同晶面对尖晶石材料的电子结构和化学性质产生显著影响^[13]。因此,尖晶石因其可控的组成、价态、结构等优势,作为催化剂被广泛应用于各类反应,例如析氢反应^[14,15]、析氧反应^[16]、氧还原反应^[17,18]、尿素氧化^[19]、二氧化碳还原^[20]、氮还原^[21]等。作为OER电催化剂,尖晶石材料因其低成本和在碱性电解质中优异的抗氧化性引起了人们的研究兴趣。然而,高活性、高稳定性的尖晶石OER催化剂仍然面临挑战,亟须从不同维度对尖晶石材料进行设计开发。本文围绕尖晶石材料电子结构调控,归纳总结了近年来先进OER催化剂的设计和调控方法。首先介绍OER的反应机理,其次从位点角度出发总结了最新的结构调控方法,包括四面体位、八面体位、阴离子位、表面重构以及应力形变调控等。最后对尖晶石材料作为OER电催化剂的放大应用进行了总结与展望。

1 析氧反应机理

目前普遍接受的OER过程有两种电子转移路径。第一种是,当费米能级附近的电子态为金属时,金属作为氧化还原中心的吸附质演化机制(adsorbate evolution mechanism, AEM)。第二种是,当费米能级附近电子态为氧时,晶格氧为氧化还原中心的晶格氧氧化机制(lattice oxygen oxidation mechanism, LOM)^[22,23]。AEM机制相当于经历了四个协同的质子-电子转移反应,如图1

(a)所示。以催化剂金属作为氧还原中心,催化剂表面稳定,催化中心的价态发生变化。在碱性电解液中, OH^- 首先被化学吸附在配位不饱和金属位上(图1(a),步骤1),然后去质子化生成 $*O$ 中间体(图1(a),步骤2)。然后,通过 OH^- 吸附在 $*O$ 反应中间体上进行O-O偶联,形成 $*OOH$ 中间体(图1(a),步骤3)。最后,随着第二次去质子化, O_2 分子从催化剂表面解吸,恢复了金属活性中心(图1(a),步骤4)。这种分布的吸脱附路径为探究催化位点的活性差异提供了途径,其中催化剂活性中心与氧中间体($*OH$ 、 $*O$ 和 $*OOH$)之间的相互作用是评价活性位点有效性的有效指标,通常情况下势能决定步骤最有可能位于步骤2($*OH$ 去质子化)或步骤3($*OOH$ 形成与O-O耦合)。根据Sabatier原理,优异的催化活性取决于催化位点和氧中间体($*OH$ 、 $*O$ 、 $*OOH$)的结合能之间的平衡^[24]。

在LOM机制中,催化表面不再是热力学稳定的,而是随着析氧过程发生动态变化。其中晶格氧配体的氧化、交换和释放是实现LOM机制OER循环所必需经历的^[25,26]。最近的研究结果报道了几种具有不同活性中心的LOM机制。例如:氧空穴位点机制(OVSM,图1(b)),在碱性电解液中, OH^- 被化学吸附在金属位上的活性晶格氧上(图1(b),步骤1),形成了 $*OOH$ 反应中间体。然后去质子化生成 O_2 并形成氧空位(图1(b),步骤2)。由 O_2 释放产生的氧空位随后吸附溶液中的 OH^- (图1(b),步骤3)。最后通过去质子化形成新的活性晶格氧,并为下一个循环做准备(图1(b),步骤4)。区别于AEM中生成的 $*O$ 反应中间体。气态 O_2 产物的释放产生氧空位中心,该氧空位中心被 OH^- 重新填充。因此,要成功触发LOM途径,晶格氧的活化是先决条件,这就要求催化剂表现出独特的电子结构,特别是晶格氧本身^[27,28]。如果在催化过程中进行LOM途径,在金属-氧共价键属性的材料中,金属的3d轨道(特别是low Hubbard-Band, LHB)需要下移至氧的2p轨道以下进入氧配体的p带,或者O 2p能带提升到费米能级(E_F)以上,加强与金属d带的轨道杂化,可以推动电子从晶格氧转移到过渡金属阳离子,促进电子从氧位点流出,从而激活晶格氧形成氧化物配体,诱导晶格氧的氧化,进而实现LOM途径^[29]。晶格氧的氧化和还原可能涉及质子的转移或酸/碱平衡相关,这种pH依赖性可以作为LOM路径的一个判断指标^[30]。单金属中心机制(SMSM,图1(c)),在碱性电解液中,吸附在金属位上 OH^- 直接与金属位点上的活性晶格氧进行去质子化,表面形成的 $*O$ 中间体和活性晶格

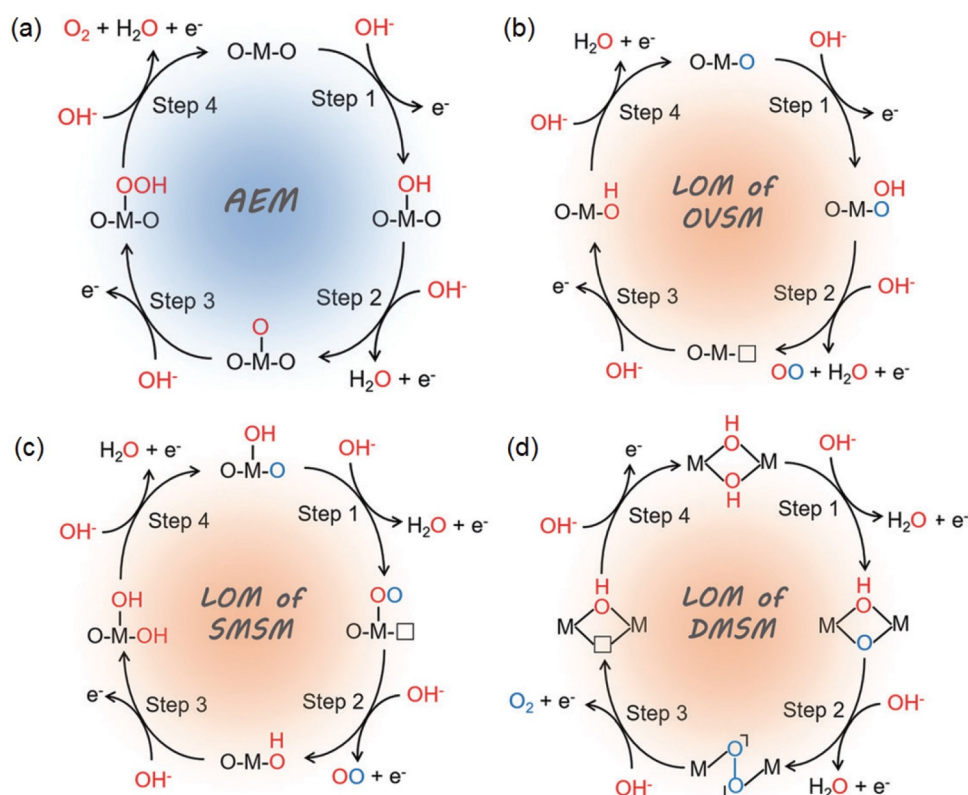


图1 (网络版彩色)不同的OER反应路径^[28]. (a) 碱性体系下的吸附质演化机制. 不同活性中心的晶格氧化机制: (b) 空穴位点机制, (c) 单金属位点机制, (d) 双金属位点机制

Figure 1 (Color online) Different reaction pathways for OER^[28]. (a) AEM pathway of OER in alkaline media. LOM pathway of different active centers: (b) Oxygen-vacancy-site mechanism, (c) single-metal-site mechanism, and (d) dual-metal-site mechanism

氧直接偶联, 产生一个氧空位(图1(c), 步骤1). 形成的*OO可以看成新的O₂分子进行脱附, 形成的氧空位更容易与溶液中的OH⁻先结合(图1(c), 步骤2). 溶液中的OH⁻通过化学吸附在配位不饱和金属位上(图1(c), 步骤3). 最后通过去质子化形成新的活性晶格氧, 以此循环(图1(c), 步骤4). 双金属位机制(DMSM, 图1(d)): 在碱性电解液中, 吸附在双金属位上OH⁻与电解液中的OH⁻通过去质子化进行晶格氧的预先激活, 产生两个活性晶格氧(图1(d), 步骤1, 2). 形成的双活性晶格氧*OO*以O₂形式释放, 形成的两个氧空位与电解液中的OH⁻结合, 使反应循环(图1(d), 步骤3, 4)^[31].

相较于碱性介质, 酸性介质中的OER往往更具挑战性, 原因是酸性介质中OER涉及质子耦合电子转移过程, 这一过程比碱性介质中的单纯电子转移更为复杂, 动力学更迟缓^[32]. 酸性条件下的OER也通过AEM或LOM进行. AEM具有协同的质子-电子转移步骤, 而LOM为非协同的质子-电子转移步骤, LOM活性机制随

pH变化发生改变. 此外, LOM机制因其晶格氧与含氧中间体的直接结合而具有更好的催化活性, 但氧空位形成也会加速金属溶解, 大大削弱了催化剂的稳定性. 而AEM机制不涉及晶格氧的消耗, 具有更好的稳定性. 因此, 仍需有效平衡催化剂AEM和LOM之间的竞争, 进而实现高稳定性和高活性的酸性OER^[33].

2 尖晶石催化剂面临的挑战

2.1 本征导电性及稳定性

电催化剂的本质任务是将电荷从电极传导至吸附中间体上, 而高电导率是电催化剂的基本要求. 尖晶石类催化剂因其半导体属性在这一方面不够理想, 需要进一步引入外源元素、复合高导电材料或形貌设计等方式进行调控. 此外, 尖晶石氧化物的溶解问题是性能下降的主要原因之一^[34]. OER过程中的恶劣条件包括强酸或强碱环境和氧化环境能会触发催化剂溶解或转

化为活性较低的结晶相。电解质中溶解的催化剂或离子也会影响催化性能,甚至在电化学反应过程中经历再沉积过程。目前多数研究关注的是如何提高催化剂的活性,而苛刻条件下提高催化剂稳定性的探究和失稳机制研究较少。大多数的研究和应用局限于碱性环境中,酸性条件下尖晶石类OER催化剂的应用仍面临巨大的挑战^[35]。

2.2 不同配位构型间的构效关系

包含四面体配位和八面体配位的尖晶石是一种典型的多配位构型催化剂。尽管已经被广泛研究和应用于电催化领域,但尖晶石催化剂中关于确认主导活性的配位构型仍存在争议,不同配位构型之间的活性差异起源仍然模糊不清,配位构型的晶面依赖性尚未被深入探究^[36]。而过渡金属催化剂的整体性能显著依赖于局部配位构型,因此,明确不同配位构型对催化活性的具体贡献,并进一步揭示活性差异的潜在机理,对于精确选择并构筑高效催化剂具有重要意义^[37]。

3 尖晶石催化剂活性调控策略

3.1 四面体位调控

在尖晶石氧化物中,四面体位(A_{Td})的原子取代理论上可以通过 $A_{Td}-O-B_{Oh}$ 相互作用实现八面体位(B_{Oh})电荷的有效优化^[38-40]。四面体位点由4个氧原子包围,形成四面体对称的配位几何,这种配位结构对金属离子的d轨道电子排布和能级分裂产生重要影响。四面体位点通常由体积较小的阳离子占据,其空间受限,但电荷密度较高,适合容纳高电荷密度的阳离子,且维持尖晶石结构的稳定性。八面体位点阳离子主要影响材料的OER性能,因尖晶石内部角共享结构的存在,四面体金属离子的掺杂与改性可以调整八面体位点金属离子的结构,从而提高八面体活性位点本征活性,改善材料性能。同时,四面体位点的阳离子亦可参与催化反应,影响反应速率和选择性,并有助于维持尖晶石结构的热稳定性。四面体位点由于其具有较小的空间和较高的电荷密度,会影响吸附在活性位点上中间体的稳定性,从而影响反应路径的选择性。此外,四面体位点的d轨道能级分裂通常大于八面体位点,是因为四面体场的配位更紧凑,进而影响其催化活性;在四面体位引入掺杂或诱导缺陷,可以有效调控晶格畸变,从而调节材料的电子性质和催化活性。华中科技大学钱立华团

队^[41]采用缺陷工程,通过在CoMoO尖晶石结构的四面体位点引入氧空位诱导晶格畸变,从而增强了材料的电催化析氧活性,如图2(a)所示。该策略不仅提升了整体的OER性能,而且降低了生成CoOOH所需的过电位,实现了对反应动力学的优化。此外,本课题组^[42]采用简单的溶剂法来调控钴基尖晶石氧化物($ACo_2O_4/NCNTs$, $A = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$),优化后的 $MnCo_2O_4/NCNTs$ 在氧还原/氧析出反应中表现出高活性和良好的稳定性。如图2(b)所示,A位取代可以调节 Co^{3+}/Co^{2+} 的比例,伴随着d带中心的移动,以优化其电子结构。四面体和八面体位点通过Mn-O-Co相互作用,使得 $MnCo_2O_4$ 的 Co^{3+} 具有最佳的电子结构,进而优化了活性中心和含氧物种之间结合作用,提高了钴基尖晶石氧化物的氧电催化性能。

尖晶石中阳离子不同的占位情况也会影响金属阳离子与配体氧及反应中间体的相互作用,进而影响整体电子结构和反应催化活性。南洋理工大学徐桂川团队^[12]通过比较3种不同占位的钴基尖晶石的OER反应活性,即四面体占位的 $CoAl_2O_4$ 、八面体占位的 $ZnCo_2O_4$ 以及四面体八面体同时占位的 Co_3O_4 ,电化学测试结果显示3种材料的OER活性依次增强,如图2(c)~(e)所示。这主要归因于八面体位点金属和氧有着较强 $\sigma-\sigma$ 相互作用,而四面体金属和氧却呈现相对弱的 $\pi-\pi$ 相互作用。这种强相互作用使得与八面体位点金属相连的氧有更多的电荷偏移,在OER反应过程中金属活性位点转移吸附氧离子的电子能力更强,具有更高的OER催化活性。

3.2 八面体位调控

八面体位点则由六个氧原子包围,形成八面体对称的配位构型,为OER反应物提供了较大的接触面积,从而增强了反应物的吸附能力和效率,金属离子与氧原子之间的较长距离导致了较低的电荷密度,具有较强的电子吸引能力,这有利于促进金属离子与氧分子之间的电子转移,优化了OER过程中的电子转移步骤^[43]。八面体位点的阳离子也可作为磁性中心,影响材料的磁性。在OER反应中, OH^- 和 H_2O 等反应物均为单线态,而产物 O_2 则为平行自旋的三线态。在配位场效应作用下,尖晶石八面体位点金属离子d轨道分裂为3个 t_{2g} 轨道和2个 e_g 轨道, e_g 轨道的电子填充水平与OER活性之间呈现火山形关系。因此,调控八面体位点适度的电子自旋态也可以提升其OER电催化性能^[44,45]。此外,

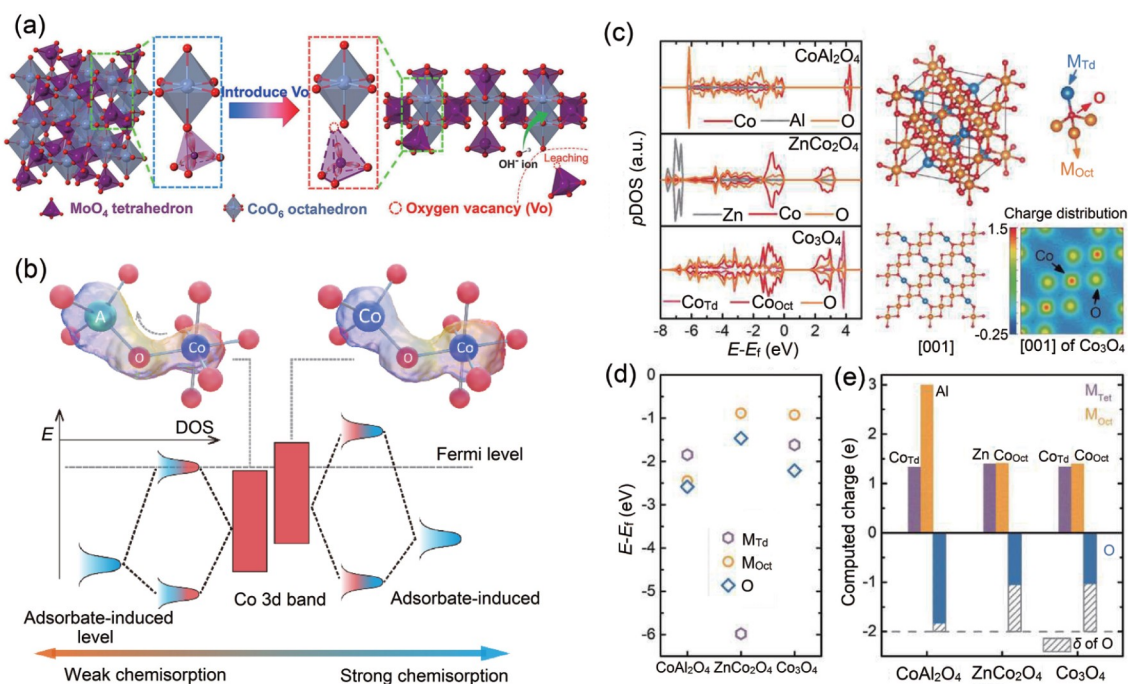


图 2 (网络版彩色)尖晶石四面体位调控策略. (a) CoMoO₄中引入氧空位示意图^[41]. (b) 四面体与八面体相互作用示意图^[42]. (c) 计算得到的CoAl₂O₄、ZnCo₂O₄和Co₃O₄的pDOS; (d) 八面体TM、四面体TM和O的能带中心; (e) ZnCo₂O₄、Co₃O₄和CoAl₂O₄中Zn、Co、Al和O的计算电荷值^[12]

Figure 2 (Color online) Modulation strategy of spinel tetrahedron site. (a) Schematic illustration of introduce oxygen vacancies into CoMoO₄^[41]. (b) Schematic diagram of tetrahedral and octahedral interaction^[42]. (c) The computed pDOS of CoAl₂O₄, ZnCo₂O₄, and Co₃O₄; (d) band centers of octahedral TM, tetrahedral TM and O; (e) computed charge values of Zn, Co, Al, and O in ZnCo₂O₄, Co₃O₄, and CoAl₂O₄^[12]

八面体位点金属离子的改性也可以通过调控尖晶石内部A_{Td}-O-B_{Oh}相互作用, 进而优化反应的选择性^[46]. 这些位点的金属离子与氧原子之间形成的较强共价键有助于稳定OER反应中间体, 降低反应活化能, 并加速反应动力学. 八面体位点金属离子的可变价态特性, 对于OER中涉及的多电子转移过程至关重要, 有助于实现氧化还原循环. 在OER过程中, 尖晶石表面的重构可以诱导生成羟基氧化物(MOOH), 而八面体位点的金属离子在这一过程中尤为活跃, 这对提升OER活性具有积极作用^[47]. 八面体位点的金属离子还能够参与晶格氧的活化, 这是晶格氧机制途径进行OER的关键步骤^[48,49]. 实验和理论研究均证实, 通过精确调控八面体位点的金属离子种类、价态或配位环境, 可以显著提升尖晶石催化剂的OER性能; 且八面体位点的金属离子倾向于暴露在材料表面, 与OER反应物接触更为频繁, 常被视为主要活性位点.

金属-氧共价性的差异是八面体与四面体金属配位之间的重要区分. 南洋理工大学徐桔川团队^[36]研究表明, 在氢氧化物重构过程中, 阳离子处于八面体配位环

境中的八面体单元比四面体单元具有更强的金属-氧共价性, 这有利于重构过程. 氧偏置的M_{Td}-O-M_{Oh}骨架与八面体阳离子的结合更为紧密, 而MO₄和MO₆之间的高金属-氧共价极性可能导致表面重构, 这是氢氧化物重建的关键因素. 在八面体和四面体金属-氧键之间, 共价键之间的竞争通过金属-氧p轨道的交叠发生, 导致不对称的M_{Td}-O-M_{Oh}结构. 在电催化反应过程中, 偏压作用下的结构重排导致M_{Td}-O-M_{Oh}中键合作用较弱的组分首先断裂, 生成M-O和M-结构. M-O由于配位饱和, 对催化反应无贡献, 而M-是催化活性的主要贡献者. OH⁻的吸附导致M-OH的形成, 并进一步参与催化产氧反应(图3(a)). 通过调控八面体位点的占据程度, 增加M-O₆活性位密度, 也可以提升催化剂的OER性能. 例如广东工业大学黄少铭团队^[50]采用水热法制备了八面体高占位的泡沫铁负载的NiFe₂O₄立方纳米材料. 结构表征如图3(b)所示, 通过锚定剂蚀刻M-O₆单元, 外源铁离子可以沿着与六氧阴离子配位的过渡金属阳离子的几何缺陷通道填充到八面体间隙中. 通过填充阳离子和构建M-O₆缺陷诱导晶格应变. 所制备的电催化剂

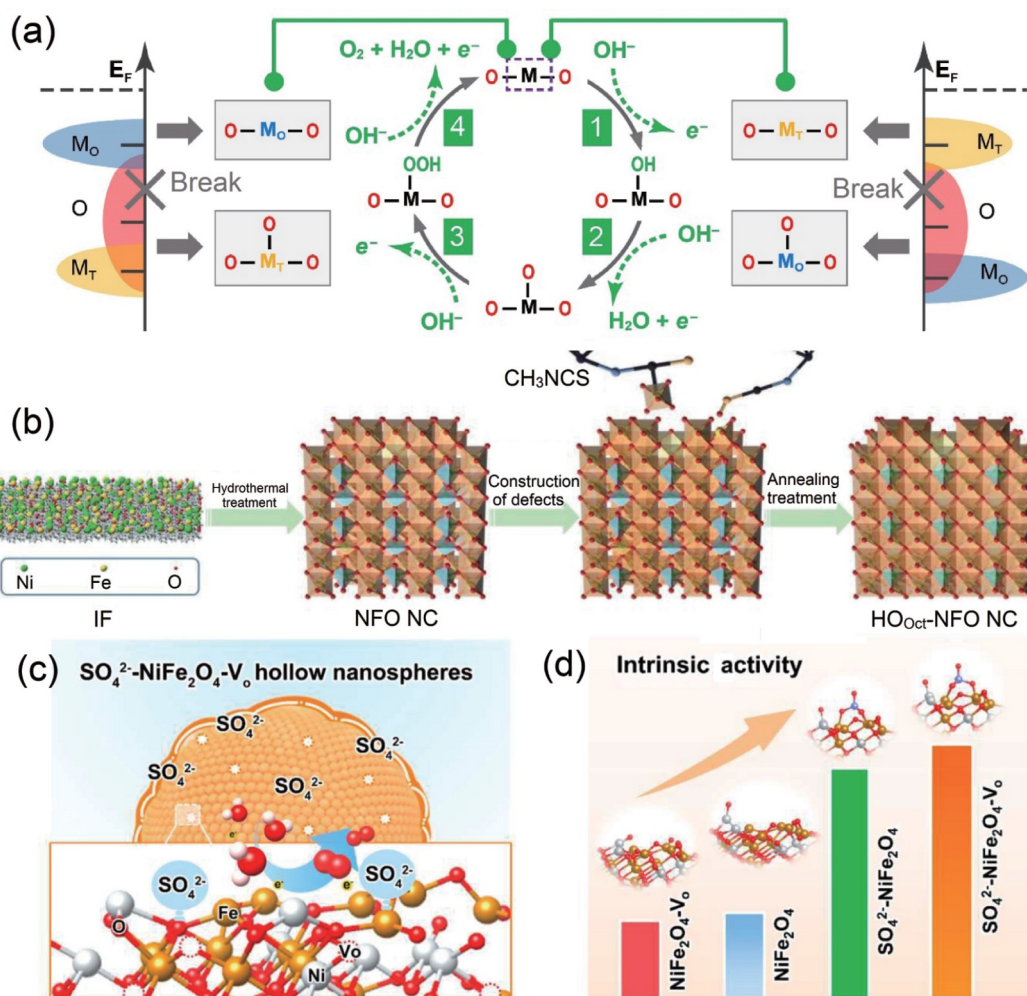


图 3 (网络彩色版)尖晶石八面体位调控策略. (a) M_1 与 M_0 竞争诱导的不对称 M_1 -O- M_0 主链, 以及M-O键断裂后组分参与反应循环示意图^[36]. (b) 八面体高占位的泡沫铁负载 $NiFe_2O_4$ 合成示意图^[50]. (c) SO_4^{2-} - $NiFe_2O_4$ - V_o 催化剂提升OER活性示意图^[51]. (d) $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4-V_o$, SO_4^{2-} - $NiFe_2O_4$ 以及 SO_4^{2-} - $NiFe_2O_4-V_o$ 催化剂活性对比^[51]

Figure 3 (Color online) Modulation strategy of spinel octahedral site. (a) The M_1 - M_0 competition leads to an asymmetry in the M_1 -O- M_0 main chain, and how the two components generated by M-O bond breakage participate in reaction cycles^[36]. (b) Synthetic process of high octahedral occupied $NiFe_2O_4$ /iron foam^[50]. (c) The enhanced mechanism of SO_4^{2-} - $NiFe_2O_4-V_o$ for OER^[51]. (d) Intrinsic OER activity comparison of pure $NiFe_2O_4$, $NiFe_2O_4-V_o$, SO_4^{2-} - $NiFe_2O_4$, and SO_4^{2-} - $NiFe_2O_4-V_o$ ^[51]

表现出优异的OER性能, 在10和400 $mA\ cm^{-2}$ 电流密度下过电位分别为260和310 mV, 同时还展示了较好的稳定性. 除此之外, 八面体位点电子结构调控, 也有利于改善其电化学活性, 例如: $NiFe_2O_4$ 中Ni的3d轨道的高电子填充态($t_{2g}^6 e_g^2$)使得其与O 2p轨道结合能力减弱, 不利于O中间体的吸附. 根据晶体场能量稳定原理, $Ni_{O-sub-h}(e_g^1)$ 处于一种不稳定的高能态. 这使得CFSE有利的 $Ni_{O-sub-h}(e_g^2)$ 很难调整为具有OER活性的 $Ni_{O-sub-h}(e_g^1)$. 新加坡南洋理工大学范红金等人^[51]报道了一种阴离子辅助调控反相尖晶石八面体结构的方法. 在 $NiFe_2O_4$ 中, Ni原子完全占据八面体位点, 而Fe则均匀

地分布在八面体和四面体位中, 其为典型的反相尖晶石结构. 如图3(c), (d)所示, 可将 $NiFe_2O_4$ 中八面体位点 $Ni_{O-sub-h}(e_g^2)$ 调整为具有OER活性的 $Ni_{O-sub-h}(e_g^1)$, 并证实碱性体系中电催化析氧活性主要来源于表面吸附的 SO_4^{2-} 结合 V_o 对Ni物种eg轨道自旋电子的调控.

3.3 氧位点调控

金属位点调控通常会减少电催化剂的活性位点数量, 而阴离子调控则不会. 但阴离子位调控机理尚不明确. 例如中国科学技术大学陆亚林等人探究了不同电负性阴离子取代对尖晶石电子结构和电导率的调节影

响^[52]. 由于 Co^{2+} (高自旋, $t_{2g}^3 e_g^2$) 的析氧活性要高于 Co^{3+} (低自旋态, $t_{2g}^6 e_g^0$), 与 Co^{3+} 为主的 ZnCo_2O_4 相比, S 掺杂的 ZnCo_2O_4 由于钴离子和阴离子之间的电子密度再分布, 增加了二价钴的占比, 而且钴和硫离子间的强共价作用也会加速了电荷迁移. ZnCo_2O_4 -S 在 1.65 V 下的比活性比原始 ZnCo_2O_4 高 11 倍. 相反, 掺入具有较高电负性的氟并不能有效地改善电子结构, 最终导致材料析氧活性的降低. 然而, 对于 AEM 过程 (即金属作为氧化还原中心), O-O 成键非常难, 而 LOM 过程中的晶格氧化还原能够直接生成 O-O 化学键, 突破了 AEM 的限制. 但 LOM 过程中晶格氧化引起的表面重构会影响催化剂稳定性, 而 AEM 过程则通常表现出较高的稳定性. 因此, 实现 AEM 和 LOM 过程的调控能协同优化催化剂活性和稳定性仍然面临挑战. 基于此, 我们以 ZnCo_2O_4 尖晶石为研究对象, 将 F 离子填充进 ZnCo_2O_4 的氧空位中, 建立了催化剂电子结构与 OER 催化机制之间的联系 (图 4(a))^[53]. 其中, F 离子填充提高了 O 2p 中心, 激活了晶格 O 的氧化还原能力, 实现电催化 OER 从 AEM 到 LOM 路径的转换. 此外, F 离子的强电负性可以

有效平衡去质子化过程, 提升了催化剂结构稳定性.

除此之外, 缺陷工程是提高活性的有效策略, 引入氧缺陷能够有效调节反应机制, 优化中间物种的吸脱附能垒^[55,56]. 然而, 不可控的缺陷程度, 尤其是过量的缺陷, 会诱导不同的反应机制或相变, 不可逆地加速催化剂结构的崩溃, 从而导致稳定性的丧失. 针对这一问题, 新南威尔士大学赵川团队^[54] 针对 Co_3O_4 阴离子缺陷和材料形态进行设计, 构建了一种富含氧空位的 Co_3O_4 中空纳米立方体 ($\text{V}_o\text{-Co}_3\text{O}_4$ HNC) 催化剂, 并在酸性体系下显示出优异的活性和稳定性. 结果表明: 适当优化的表面氧空位不仅能有效提高 OER 的电导率, 降低 OER 的能垒, 还能绕过 LOM 途径, 提高 OER 的稳定性 (图 4(b)~(d)). 此外, 空心纳米立方体结构提供了更多暴露的活性位点, 增强了传质过程.

3.4 晶格应变工程

通常催化剂中的应变可以总结为以下五个方面:

(1) 晶格不匹配导致的应变^[57]; (2) 界面相互作用导致的应变^[58]; (3) 合金催化剂中的应变^[59]; (4) 由形貌差异

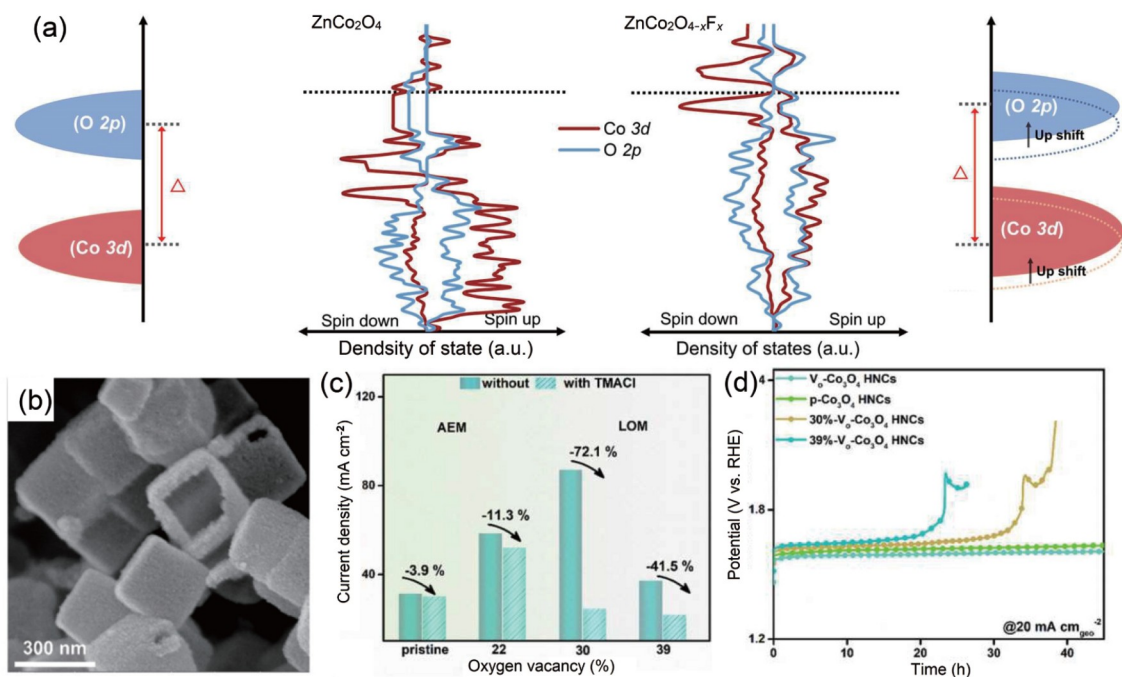


图 4 (网络彩色版)尖晶石氧位点调控策略. (a) ZnCo_2O_4 和 $\text{ZnCo}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 的能带图和态密度示意图^[53]. (b) $\text{V}_o\text{-Co}_3\text{O}_4$ HNCs扫描电子显微镜图^[54]. (c) 添加和不添加TMACl溶液中, 1.60 V时 $\text{V}_o\text{-Co}_3\text{O}_4$ HNCs和对照样品在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的电流密度对比^[54]. (d) $\text{V}_o\text{-Co}_3\text{O}_4$ HNCs和对照样品在 $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的计时电位曲线^[54]

Figure 4 (Color online) Modulation strategy of spinel oxide site. (a) The schematic band diagrams and density of states of ZnCo_2O_4 and $\text{ZnCo}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ^[53]. (b) SEM image of $\text{V}_o\text{-Co}_3\text{O}_4$ HNCs^[54]. (c) Current density at 1.60 V vs. RHE of $\text{V}_o\text{-Co}_3\text{O}_4$ HNCs and reference samples in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ with/without adding TMACl^[54]. (d) Chronopotentiometry curves of $\text{V}_o\text{-Co}_3\text{O}_4$ HNCs and reference samples in $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ^[54]

导致的应变^[60]; (5) 缺陷产生的应变^[61]. 在OER过程中, 每个步骤涉及一个电子的转移, 其本质上速控步受限于电催化剂的电子能带结构性质. 传统的引入空位、缺陷和界面等方式已证实对金属活性中心电子结构调控非常有效^[62~64], 但相关研究表明晶格应变会导致原子间距变化, 并影响电子能带之间重叠分布, 特别是过渡金属化合物的d带中心, 进而改变其电化学活性. 例如哈尔滨工业大学刘钧雷及合作者^[65]通过非平衡热冲击法控制热膨胀制备了具有晶格应变的 NiFe_2O_4 材料, 如图5(a)~(d)所示, 其最佳的晶格应变可接近约14.7%. 这种拉伸应变导致费米能级附近 γ 能带变平, 相应的电荷数目增加; 同时, 活性中心Fe的d带中心上移, 这意味着更多的电荷参与到OER催化, 具有应变的 NiFe_2O_4 在

10 mA cm^{-2} 电流密度下的OER过电位仅为180 mV, 且具备优异的长稳定性(图5(e), (f)).

应变调节通常产生于局部环境, 而微小的应变通常难以控制和测量. 在这种情况下, 组成和应变之间的关系是模糊的, 且应变依赖于组成的变化, 因此, 如何明晰应变与电催化性能之间结构-活性之间的内在关系仍然是个很大的挑战. 斯坦福大学Zheng等人^[66]开发了一种尖晶石型(CoFeNiCrMn)高熵氧化物, 如图5(g)所示. 与金属阳离子数量较少的氧化物相比, 高熵氧化物(high entropy oxide, HEO)具有最低的过电位(约307 mV, 10 mA cm^{-2})、最小的Tafel斜率(34.7 mV dec^{-1}), 以及最好的稳定性(10 mA cm^{-2} 下连续反应168 h后过电位增加12%). 由于金属离子之间的

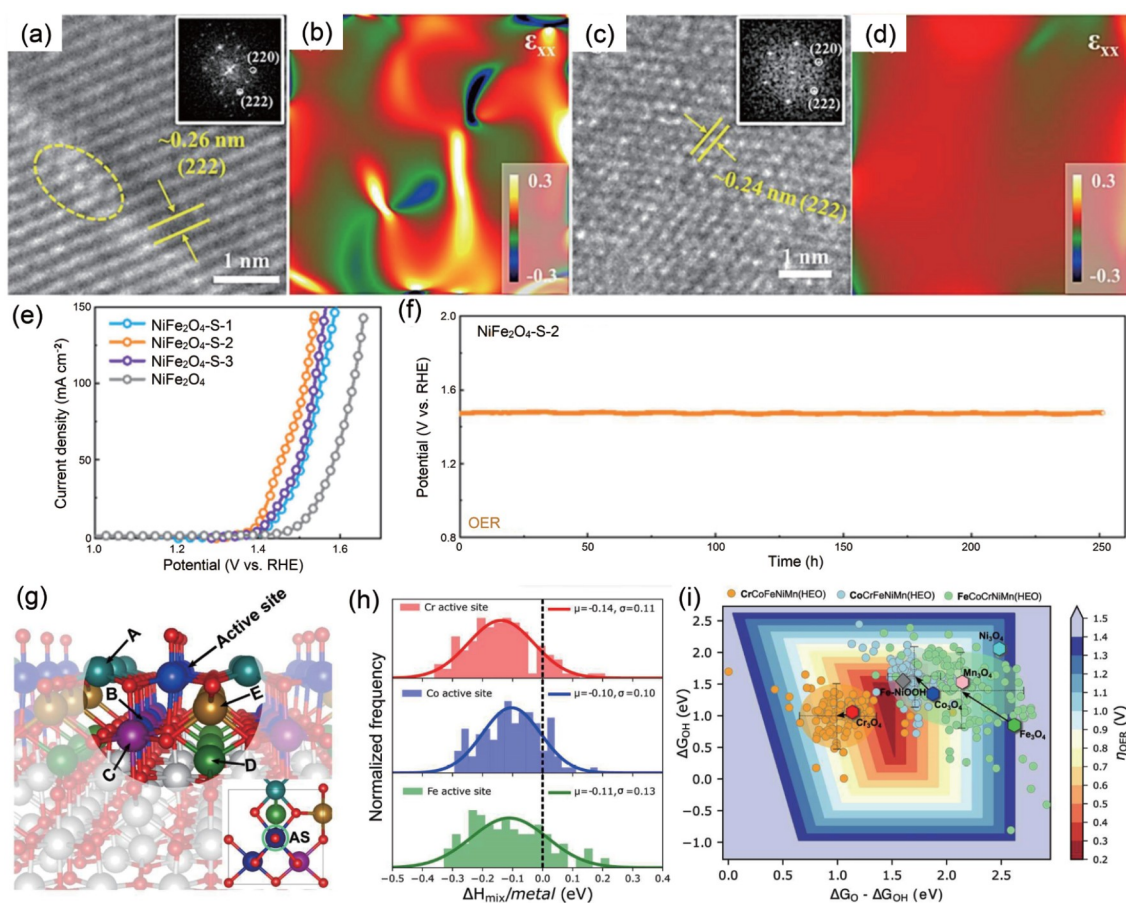


图 5 (网络彩色版)尖晶石晶格应变工程. (a, b) 具有最佳应变 NiFe_2O_4 -S-2和(c, d) 缓和应变 NiFe_2O_4 的高分辨率透射电子显微镜及几何相分析图^[65]. (e) NiFe_2O_4 -S-2样品的极化曲线^[65]. (f) NiFe_2O_4 -S-2经过250 h OER的计时电位分析^[65]. (g) 含OER活性位点的高熵氧化物体系示意图(Cr, Co, Mn, Ni, Fe标记为A至E)^[66]. (h) 混合金属在高熵氧化物表面不同活性部位的相对混合焓^[66]. (i) 高熵氧化物体系OER活性火山图^[66]

Figure 5 (Color online) Strain engineering of spinel lattice. High-resolution transmission electron microscope and geometric phase analysis mapping of (a, b) the optimal strained NiFe_2O_4 -S-2 nanoparticles and (c, d) strain-relieved NiFe_2O_4 nanoparticles^[65]. (e) Polarization curves of NiFe_2O_4 -S-2 sample^[65]. (f) Long-term chronopotentiometric analysis of NiFe_2O_4 -S-2 under OER for 250 h^[65]. (g) Schematic diagram of HEO system containing OER active site (labeled as A to E for Cr, Co, Mn, Ni, Fe)^[66]. (h) Relative mixing enthalpy per mixing metals for various active sites of the HEO surface as referred to their bulk systems^[66]. (i) OER activity volcano plot of the HEO^[66]

相互作用对OER活性的影响相当复杂,从Co的二元氧化物出发,添加Fe对活性的提高可以忽略不计,而添加Ni则显著提高了活性;对于五元氧化物, Mn与CoFeNi的复合对OER活性略有改善,而Cr的效果最好.此外,由于各种活性位点的吸附能可调,含Co的HEO的活性最高,其次是Cr和Fe以及测量过程中形成的羟基氧化物(图5(h), (i)). 其关键在于,由于大量稳定的局部键合结构, HEO中的OER活性由活性金属位点-O键的局部应变控制,其中键的收缩(膨胀)导致较弱(较强)的OER表面热力学.

3.5 表面重构

在OER过程中,电催化剂的表面活性位是完全动态的,这意味着催化剂表面会发生重构现象.这种动态的重构过程将电催化剂表面与参与OER过程的真正活性位点连接起来^[67,68].一般来说, OER过程中的pH、施加电位和电解液离子会不同程度影响催化剂表面重构^[69].有趣的是,这种表面重构能够调节电催化剂的内在性质,如吸附、活化和解吸,而这些参数会直接影响OER性能.特别是,重构过程也会对电催化剂的局部电子结构产生重要影响,例如配位环境、M-O共价和亲水性等^[70].例如, Co_3O_4 尖晶石电催化剂在OER电位区自重构为无定形 $\text{CoO}_x(\text{OH})_y$,当电位返回到非OER区时,可以恢复到原来的结构^[71].此外,在OER条件下,钙钛矿和尖晶石结构还伴随着金属离子溶解和晶格氧氧化的重构,这种现象也被认为是OER性能增强的原因.因此,利用重构过程(激活)也被认为是合理开发高性能OER电催化剂的有效策略^[47,72,73].然而,由于活性位点的动态演变非常复杂,需要借助原位分析技术才能有效地监测这些动态重构过程.例如以尖晶石 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ 为模型催化剂,结合计算和实验分析,可准确指出和论证尖晶石氧化物表面重构的结构-重构关系,如图6(a)~(c)所示^[74].结果显示,尖晶石结构中的四面体和八面体单元之间的 $\text{M}_\text{T}-\text{O}-\text{M}_\text{O}$ 共价极性强弱可以反映出材料的重构能力大小,例如 CoCo_2O_4 和 $(\text{Co}_{0.75}\text{Li}_{0.25})\text{Co}_2\text{O}_4$,氧与四面体和八面体阳离子分别结合,形成非极性的 $\text{M}_\text{T}-\text{O}-\text{M}_\text{O}$ 主链,因材料相对稳定很难发生重构,而对于 LiCo_2O_4 尖晶石中,其共价间隙高达11.03 eV,这意味着尖晶石骨架高度不稳定,容易重构为八面体配位氢氧化物.此外,重构能力的强弱不会影响重构之后产物(无定形氢氧化物)活性中心的内在催化活性,活性的强弱还是取决于重构之后活性组分

的数量.

另一方面,催化剂的重构过程往往意味着催化剂自身的动态变化过程,如何平衡催化剂自身稳定性和活性也是需要考虑的重要因素.重庆大学魏子栋课题组^[75]解析了重构过程中阳离子析出和表面重构的机制并建立了催化活性和稳定性的关联.如图6(d)所示,首先构建了Co基尖晶石,并发现经过Fe掺杂改性的 Co_2VO_4 前驱体材料可在电催化过程中重构生产Fe、V共掺杂的 CoOOH 高活性相,其中V组分的析出加速了表面重构过程,并以耐碱性的 V_2O_3 组分形成保留在重构后的 CoOOH 相中,其作用包括动态电荷补偿、防止晶格氧和Co的过度损失.而Fe取代促进了Co的预氧化,并通过调控提高了O 2p能带能级,从而激活晶格氧参与OER反应.经过优化的 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_4$ 电极在低过电位下分别可以提供10和500 mA cm^{-2} 的电流密度,分别为205和320 mV,并且在600 h内保持良好的稳定性,如图6(e)~(h)所示.与Pt/C阴极耦合,组装的碱性电解槽在低电池电压1.798 V下可以提供500 mA cm^{-2} 的电流密度,优于商业化的 $\text{RuO}_2\|\text{Pt/C}$.

3.6 其他调控策略

尖晶石因半导体属性具有较低的导电性,这阻碍了其OER电催化性能的进一步提升.因此,通过构建异质界面或引入导电衬底,可以提升其导电能力,增强其OER电催化性能.南京大学孟祥康课题组^[76]构建了尖晶石氧化物 $\text{FeNiMnO}_4/\text{CeO}_2$ 异质结,异质结形成了内置电场,其中 CeO_2 作为体系中的“电子泵”,促进了电子从 FeNiMnO_4 到 CeO_2 的转移,提升了尖晶石的导电率,增强了其OER电催化性能.此外,锚定在石墨烯上的 CoFe_2O_4 尖晶石,因层状石墨烯与尖晶石之间的良好接触促进电荷转移,减少了界面电阻,提高了OER催化反应的速率和效率^[77].尖晶石的OER电催化性能也可以通过相调控得到改善,例如:具有立方和四方相的混合尖晶石型 MnCo_2O_4 纳米晶体,两相均介于正相尖晶石和反相尖晶石之间,组成分别为 $[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}][\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{2/3}]_2\text{O}_4$ 和 $(\text{Co,Mn})[\text{Mn,Co}]_2\text{O}_4$.随着混合相尖晶石八面体位点的Co阳离子比例增加,不仅仅提升了其传荷能力,还增强了与载体之间的共价耦合作用,提高了尖晶石OER电催化活性和稳定性^[78].值得注意的是,尖晶石形貌上的合理设计也可以增加暴露活性位点的数目,这也是提升其OER电催化活性的有效策略.比如:通过对MOF模板进行酸刻蚀、阳离子交换、热氧化,得到

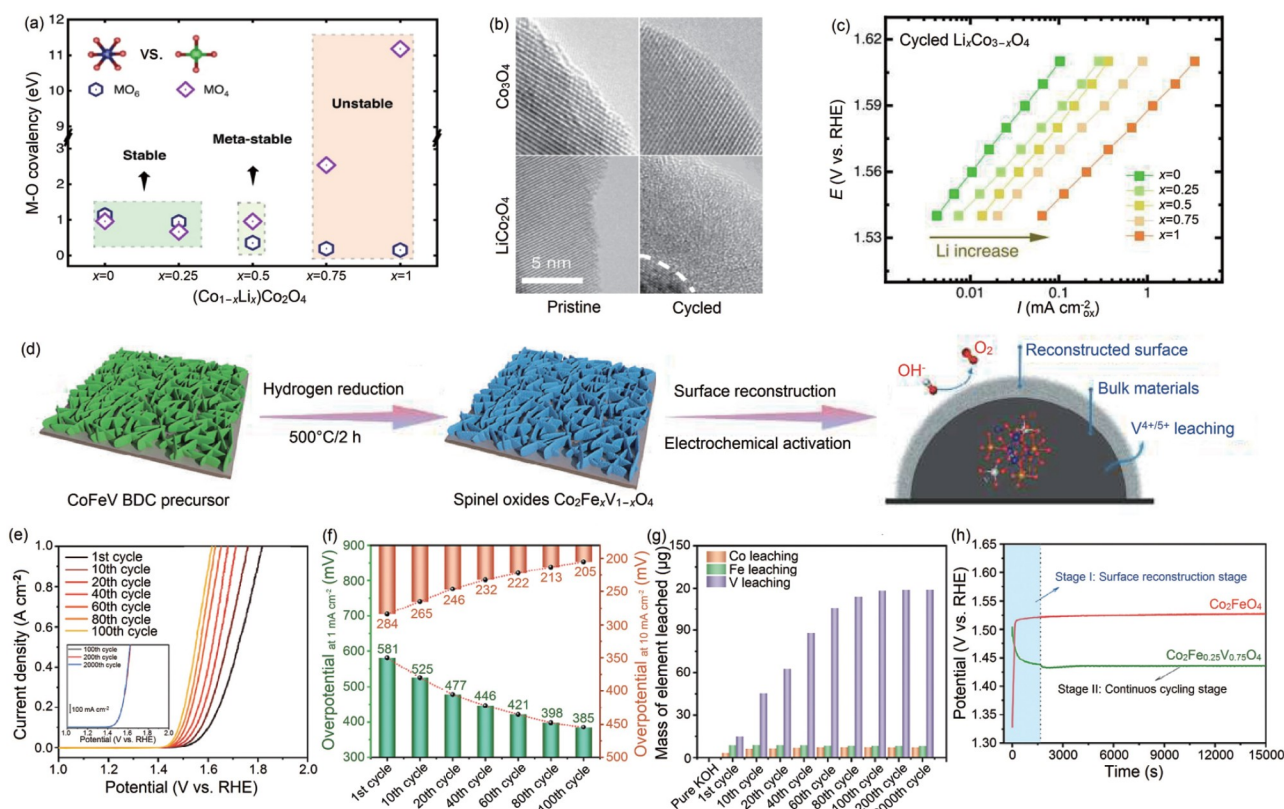


图6 (网络彩色版)尖晶石表面重构。(a) $(\text{Co}_{1-x}\text{Li}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ 尖晶石中 MO_4 和 MO_6 单元金属氧共价性($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)^[74]。(b) 原始以及循环后 Co_3O_4 和 LiCo_2O_4 尖晶石的高分辨率透射电子显微图像^[74]。(c) 循环后尖晶石 $\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 样品的Tafel图^[74]。(d) $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ 的制备流程示意图^[75]。(e, f) 过电位与CV活化的关系: $\eta_{10} \sim \eta_{100}$ ^[75]。(g) 电解液中 V 析出浓度^[75]。(h) 在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$, 15000 s时, Co_2FeO_4 和 $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_4$ 的时间变化的电位曲线^[75]

Figure 6 (Color online) Spinel surface reconstruction. (a) Metal-oxygen covalency of the MO_4 and MO_6 units in spinel $(\text{Co}_{1-x}\text{Li}_x)\text{Co}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)^[74]. (b) The high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images of the pristine and cycled spinel Co_3O_4 and LiCo_2O_4 ^[74]. (c) The Tafel plots of the cycled spinel $\text{Li}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ ^[74]. (d) Schematic illustration for the fabrication of $\text{Co}_2\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ ^[75]. (e, f) Relationship between overpotential and CV activation: η_{10} to η_{100} ^[75]. (g) Correlation between the concentration of V in electrolytes^[75]. (h) Time-dependent potential curves of the Co_2FeO_4 and $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_4$ in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ for 15000 s^[75]

形貌可控 $\text{NiCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 尖晶石纳米盒, 展示了优异的OER电催化性能^[79]。

4 结论与展望

催化剂是高效电解水装置设计及工程化应用的核心。本文聚焦尖晶石类型材料, 从电解水关键半反应(析氧反应)机理出发, 结合尖晶石材料特点和面临的挑战, 总结了高效尖晶石析氧催化剂的设计原则和调控策略。当前, 借助先进的物理表征手段和材料合成技术, 无论是酸性还是碱性体系下, 尖晶石类析氧电催化剂的基础研究工作已取得了较大突破。然而, 如何实现基础研究到工程化应用的跨越, 仍然存在一些问题亟须解决。

(1) 统一标准制度下的性能对比。优异的OER活性有着对应的评价参数。例如过电势, Tafel参数, 稳定性

等, 在对比获取以及报道这类参数时应当注意一些隐含的参数对上述关键指标的重要影响。例如: ① 评价过电势时, 电流是否经过 iR 补偿, 未经 iR 补偿或者补偿程度不同会影响电极实际施加的电压, 进而影响催化电流。此外, 还应当科学地矫正参比电极避免参比电极与电解液pH带来的误差; ② 催化剂负载量的影响, 通常较低的催化剂载量容易获得较好的电化学活性数据, 但低载量的催化层与实际工业化应用存在较大差距。研究表明过电位(η_{10})和Tafel斜率都随着负载量的增加而降低, 同时也会影响实际的电化学活性面积。此外, 负载量增加也会影响到催化剂的电荷转移电阻, 本征活性反而下降。

(2) 器件级性能表达。催化剂作为电解水装置的核心, 其中的电催化反应过程评价至关重要, 尽管很多已

报道的催化剂性能非常突出,但是目前仍然较少涉及电解槽(器件级别)进行实际运行的测试数据.膜电极实际工况条件下,除了考虑催化剂自身问题以外,离聚物、催化层、扩散层等对催化剂在器件中的影响表达都会有较大的影响,如何克服这类问题,并发展出相应的组装新工艺需要深入探究.

(3) 工业级低成本制备方法.过渡金属材料作为替代贵金属催化剂的优势在于其较低的成本,然而目前文献中所报道的各类高效催化剂材料或涉及复杂漫长的制备流程,或涉及高昂精密的生产设备.推动高效催化剂的实际应用,关键还在于能否在合成方法上采用简单、批量且可重复的生产方法,这对于后续的实际应用具有重要的现实意义.

(4) 计算模拟优化.通过计算模拟可以揭示OER反

应中尖晶石氧化物表面的具体过程,包括吸附、解离、电子转移等步骤,为优化催化剂结构和性能提供理论依据.但是,计算模型的构建与实际材料存在一定的差异,许多计算模型可能均未能准确捕捉到实际系统的复杂性.因此,仍需基于现有的理论和实验数据对计算模拟进行优化,持续迭代和优化计算模拟.

(5) 机理探究手段.通过原位表征技术,如原位X射线吸收光谱(XAS)、原位透射电子显微镜(TEM)等,可以实时监测OER过程中尖晶石氧化物的结构和性质变化,为揭示反应机理提供直接证据.但是OER过程涉及多个中间体,如氧空位、羟基物种和过氧化物等.目前对这些中间体的直接观测和表征仍然存在挑战,且缺乏系统的表征手段.因此,仍需要发展新的表征技术来更准确地监测反应过程中的中间体.

参考文献

- 1 Zhou Y, Li R, Lv Z, et al. Green hydrogen: A promising way to the carbon-free society. *Chin J Chem Eng*, 2022, 43: 2–13
- 2 Xu X, Zhou Q, Yu D. The future of hydrogen energy: Bio-hydrogen production technology. *Int J Hydrogen Energy*, 2022, 47: 33677–33698
- 3 Wan K, Xiang Z P, Liu W B, et al. Recent progress of transition metal sulfides as electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution reactions (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2022, 67: 2126–2141 [万凯, 向志朋, 刘文博, 等. 过渡金属硫化物电解水析氢/析氧反应电催化剂研究进展. 科学通报, 2022, 67: 2126–2141]
- 4 Liu J, Duan S, Shi H, et al. Rationally designing efficient electrocatalysts for direct seawater splitting: Challenges, achievements, and promises. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202210753
- 5 Wang C, Zhang Q, Yan B, et al. Facet engineering of advanced electrocatalysts toward hydrogen/oxygen evolution reactions. *Nano-Micro Lett*, 2023, 15: 52
- 6 Chen J, Long Q, Xiao K, et al. Vertically-interlaced NiFeP/MXene electrocatalyst with tunable electronic structure for high-efficiency oxygen evolution reaction. *Sci Bull*, 2021, 66: 1063–1072
- 7 Wang H, Zhai T, Wu Y, et al. High-valence oxides for high performance oxygen evolution electrocatalysis. *Adv Sci*, 2023, 10: 2301706
- 8 Wang Q, Cheng Y, Tao H B, et al. Long-term stability challenges and opportunities in acidic oxygen evolution electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202216645
- 9 Sickafus K E, Wills J M, Grimes N W. Structure of spinel. *J Am Ceramic Soc*, 1999, 82: 3279–3292
- 10 Huang S, Feng F, Huang R, et al. Activating C–H bonds by tuning Fe sites and an interfacial effect for enhanced methanol oxidation. *Adv Mater*, 2022, 34: 2208438
- 11 Zhao Q, Yan Z, Chen C, et al. Spinel: Controlled preparation, oxygen reduction/evolution reaction application, and beyond. *Chem Rev*, 2017, 117: 10121–10211
- 12 Sun S, Sun Y, Zhou Y, et al. Shifting oxygen charge towards octahedral metal: A way to promote water oxidation on cobalt spinel oxides. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 6042–6047
- 13 Cai J, Zhang H, Zhang L, et al. Hetero-anionic structure activated Co–S bonds promote oxygen electrocatalytic activity for high-efficiency zinc–air batteries. *Adv Mater*, 2023, 35: 2303488
- 14 Zhang J, Shang X, Ren H, et al. Modulation of inverse spinel Fe₃O₄ by phosphorus doping as an industrially promising electrocatalyst for hydrogen evolution. *Adv Mater*, 2019, 31: 1905107
- 15 Wei J, Xiao K, Chen Y, et al. *In situ* precise anchoring of Pt single atoms in spinel Mn₃O₄ for a highly efficient hydrogen evolution reaction. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 4592–4600
- 16 Zhang Q, Hu Y, Wu H, et al. Entropy-stabilized multicomponent porous spinel nanowires of NiFeXO₄ (X = Fe, Ni, Al, Mo, Co, Cr) for efficient and durable electrocatalytic oxygen evolution reaction in alkaline medium. *ACS Nano*, 2023, 17: 1485–1494
- 17 Liu Z, Cheng H, Li N, et al. ZnCo₂O₄ quantum dots anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as reversible oxygen reduction/evolution

- electrocatalysts. *Adv Mater*, 2016, 28: 3777–3784
- 18 Wang Z, Wu P, Zou X, et al. Optimizing the oxygen-catalytic performance of Zn–Mn–Co spinel by regulating the bond competition at octahedral sites. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2214275
 - 19 Dai Z, Du X, Wang Y, et al. Promoting urea oxidation and water oxidation through interface construction on a $\text{CeO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ heterostructure. *Dalton Trans*, 2021, 50: 12301–12307
 - 20 Cheng C, Xu H, Ni M, et al. Interfacial electron interactions governed photoactivity and selectivity evolution of carbon dioxide photoreduction with spinel cobalt oxide based hollow hetero-nanocubes. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 345: 123705
 - 21 Hu Q, Qi S, Huo Q, et al. Designing efficient nitrate reduction electrocatalysts by identifying and optimizing active sites of co-based spinels. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 2967–2976
 - 22 Wang C, Zhai P, Xia M, et al. Identification of the origin for reconstructed active sites on oxyhydroxide for oxygen evolution reaction. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209307
 - 23 Yang S, Liu X, Li S, et al. The mechanism of water oxidation using transition metal-based heterogeneous electrocatalysts. *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 5593–5625
 - 24 Yin Z H, Huang Y, Song K, et al. Ir single atoms boost metal–oxygen covalency on selenide-derived NiOOH for direct intramolecular oxygen coupling. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 6846–6855
 - 25 Yao N, Jia H, Zhu J, et al. Atomically dispersed Ru oxide catalyst with lattice oxygen participation for efficient acidic water oxidation. *Chem*, 2023, 9: 1882–1896
 - 26 Wang Y, Yang R, Ding Y, et al. Unraveling oxygen vacancy site mechanism of Rh-doped RuO_2 catalyst for long-lasting acidic water oxidation. *Nat Commun*, 2023, 14: 1412
 - 27 Wang Y, Li L, Shi J, et al. Oxygen defect engineering promotes synergy between adsorbate evolution and single lattice oxygen mechanisms of OER in transition metal-based (oxy)hydroxide. *Adv Sci*, 2023, 10: 2303321
 - 28 Zhang N, Chai Y. Lattice oxygen redox chemistry in solid-state electrocatalysts for water oxidation. *Energy Environ Sci*, 2021, 14: 4647–4671
 - 29 Pan Y, Xu X, Zhong Y, et al. Direct evidence of boosted oxygen evolution over perovskite by enhanced lattice oxygen participation. *Nat Commun*, 2020, 11: 2002
 - 30 Han J, Wang H, Wang Y, et al. Lattice oxygen activation through deep oxidation of Co_4N by Jahn–Teller–Active dopants for improved electrocatalytic oxygen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202405839
 - 31 Xu X, Pan Y, Zhong Y, et al. New undisputed evidence and strategy for enhanced lattice-oxygen participation of perovskite electrocatalyst through cation deficiency manipulation. *Adv Sci*, 2022, 9: 2200530
 - 32 Rong C, Shen X, Wang Y, et al. Electronic structure engineering of single-atom Ru sites via Co–N₄ sites for bifunctional pH-universal water splitting. *Adv Mater*, 2022, 34: 2110103
 - 33 Ma Q, Mu S. Acidic oxygen evolution reaction: Mechanism, catalyst classification, and enhancement strategies. *Interdisciplinary Mater*, 2023, 2: 53–90
 - 34 Qi Y, Xiao X, Mei Y, et al. Modulation of Brønsted and Lewis acid centers for $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ spinel catalysts: Towards efficient catalytic conversion of lignin. *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2111615
 - 35 Rong C, Dastafkan K, Wang Y, et al. Breaking the activity and stability bottlenecks of electrocatalysts for oxygen evolution reactions in acids. *Adv Mater*, 2023, 35: 2211884
 - 36 Sun Y, Liao H, Wang J, et al. Covalency competition dominates the water oxidation structure–activity relationship on spinel oxides. *Nat Catal*, 2020, 3: 554–563
 - 37 Wu J, Wang X, Zheng W, et al. Identifying and interpreting geometric configuration-dependent activity of spinel catalysts for water reduction. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 19163–19172
 - 38 Zhang Z, Ma P, Luo L, et al. Regulating spin states in oxygen electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202216837
 - 39 Wei C, Feng Z, Scherer G G, et al. Cations in octahedral sites: A descriptor for oxygen electrocatalysis on transition-metal spinels. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606800
 - 40 Wang X, Ouyang T, Wang L, et al. Surface reorganization on electrochemically-induced Zn–Ni–Co spinel oxides for enhanced oxygen electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 6492–6499
 - 41 Xiao H, Chi K, Yin H, et al. Excess activity tuned by distorted tetrahedron in CoMoO_4 for oxygen evolution. *Energy Environ Mater*, 2024, 7: e12495
 - 42 Wang Z, Huang J, Wang L, et al. Cation-tuning induced d-band center modulation on Co-based spinel oxide for oxygen reduction/evolution reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202114696
 - 43 Yue X, Qin X, Chen Y, et al. Constructing active sites from atomic-scale geometrical engineering in spinel oxide solid solutions for efficient and robust oxygen evolution reaction electrocatalysts. *Adv Sci*, 2021, 8: 2101653

- 44 Zhou Y, Sun S, Song J, et al. Enlarged Co–O covalency in octahedral sites leading to highly efficient spinel oxides for oxygen evolution reaction. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802912
- 45 Wang X, Ouyang T, Wang L, et al. Redox-inert Fe^{3+} ions in octahedral sites of Co-Fe spinel oxides with enhanced oxygen catalytic activity for rechargeable zinc–air batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13291–13296
- 46 Fang Z, Zhao W, Shen T, et al. Spin-modulated oxygen electrocatalysis. *Precision Chem*, 2023, 1: 395–417
- 47 Duan Y, Sun S, Sun Y, et al. Mastering surface reconstruction of metastable spinel oxides for better water oxidation. *Adv Mater*, 2019, 31: 1807898
- 48 Chen R, Wang Z, Chen S, et al. Activating lattice oxygen in spinel oxides via engineering octahedral sites for oxygen evolution. *ACS Energy Lett*, 2023, 8: 3504–3511
- 49 Zhao H, Zhu L, Yin J, et al. Stabilizing lattice oxygen through Mn doping in $\text{NiCo}_2\text{O}_{4-\delta}$ spinel electrocatalysts for efficient and durable acid oxygen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402171
- 50 Peng Y, Huang C, Huang J, et al. Filling octahedral interstices by building geometrical defects to construct active sites for boosting the oxygen evolution reaction on NiFe_2O_4 . *Adv Funct Mater*, 2022, 32: 2201011
- 51 Zhang T, Liu Y, Tong L, et al. Oxidation state engineering in octahedral Ni by anchored sulfate to boost intrinsic oxygen evolution activity. *ACS Nano*, 2023, 17: 6770–6780
- 52 Xiong B, Ge L, Lei X, et al. Tailoring the electronic structure of ZnCo_2O_4 by incorporating anions with low electronegativity to improve the water oxidation activity. *Sci China Mater*, 2023, 66: 1793–1800
- 53 Xiao K, Wang Y, Wu P, et al. Activating lattice oxygen in spinel ZnCo_2O_4 through filling oxygen vacancies with fluorine for electrocatalytic oxygen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202301408
- 54 Rong C, Wang S, Shen X, et al. Defect-balanced active and stable $\text{Co}_3\text{O}_{4-x}$ for proton exchange membrane water electrolysis at ampere-level current density. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 4196–4204
- 55 Liu Y, Xiao L, Tan H, et al. Amorphous/crystalline phases mixed nanosheets array rich in oxygen vacancies boost oxygen evolution reaction of spinel oxides in alkaline media. *Small*, 2024, 20: 2401504
- 56 Triolo C, Moulae K, Ponti A, et al. Spinel-structured high-entropy oxide nanofibers as electrocatalysts for oxygen evolution in alkaline solution: Effect of metal combination and calcination temperature. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2306375
- 57 Zhao J, Chen B, Wang F. Shedding light on the role of misfit strain in controlling core–shell nanocrystals. *Adv Mater*, 2020, 32: 2004142
- 58 Qian K, Yan Y, Xi S, et al. Elucidating the strain–vacancy–activity relationship on structurally deformed Co@CoO nanosheets for aqueous phase reforming of formaldehyde. *Small*, 2021, 17: 2102970
- 59 Liu X, Jiang S, Lu J, et al. The dual effect of grain size on the strain hardening behaviors of Ni-Co-Cr-Fe high entropy alloys. *J Mater Sci Tech*, 2022, 131: 177–184
- 60 Yang X, Wang Y, Tong X, et al. Strain engineering in electrocatalysts: Fundamentals, progress, and perspectives. *Adv Energy Mater*, 2022, 12: 2102261
- 61 Santra P, Ghaderzadeh S, Ghorbani-Asl M, et al. Strain-modulated defect engineering of two-dimensional materials. *npj 2D Mater Appl*, 2024, 8: 33
- 62 Xiao Z, Huang Y C, Dong C L, et al. *Operando* identification of the dynamic behavior of oxygen vacancy-rich Co_3O_4 for oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 12087–12095
- 63 Xiao Z, Wang Y, Huang Y C, et al. Filling the oxygen vacancies in Co_3O_4 with phosphorus: An ultra-efficient electrocatalyst for overall water splitting. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 2563–2569
- 64 Li J Y, Hu H Y, Li H W, et al. Interfacial spinel local interlocking strategy toward structural integrity in P3 oxide cathodes. *ACS Nano*, 2024, 18: 12945–12956
- 65 Yan Y, Lin J, Huang K, et al. Tensile strain-mediated spinel ferrites enable superior oxygen evolution activity. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 24218–24229
- 66 Baek J, Hossain M D, Mukherjee P, et al. Synergistic effects of mixing and strain in high entropy spinel oxides for oxygen evolution reaction. *Nat Commun*, 2023, 14: 5936
- 67 Chung D Y, Lopes P P, Farinazzo Bergamo Dias Martins P, et al. Dynamic stability of active sites in hydr(oxy)oxides for the oxygen evolution reaction. *Nat Energy*, 2020, 5: 222–230
- 68 Li Y, Du X, Huang J, et al. Recent progress on surface reconstruction of earth-abundant electrocatalysts for water oxidation. *Small*, 2019, 15: 1901980
- 69 Jiang H, He Q, Zhang Y, et al. Structural self-reconstruction of catalysts in electrocatalysis. *Acc Chem Res*, 2018, 51: 2968–2977
- 70 Shan J, Zheng Y, Shi B, et al. Regulating electrocatalysts via surface and interface engineering for acidic water electrooxidation. *ACS Energy Lett*, 2019, 4: 2719–2730
- 71 Bergmann A, Martinez-Moreno E, Teschner D, et al. Reversible amorphization and the catalytically active state of crystalline Co_3O_4 during oxygen

- evolution. *Nat Commun*, 2015, 6: 8625
- 72 Laha S, Lee Y, Podjaski F, et al. Ruthenium oxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis in acidic medium. *Adv Energy Mater*, 2019, 9: 1803795
- 73 Wang M, Dong C L, Huang Y C, et al. Operando spectral and electrochemical investigation into the heterophase stimulated active species transformation in transition-metal sulfides for efficient electrocatalytic oxygen evolution. *ACS Catal*, 2020, 10: 1855–1864
- 74 Sun Y, Wang J, Xi S, et al. Navigating surface reconstruction of spinel oxides for electrochemical water oxidation. *Nat Commun*, 2023, 14: 2467
- 75 Li A, Tang X, Cao R, et al. Directed surface reconstruction of Fe modified Co_2VO_4 spinel oxides for water oxidation catalysts experiencing self-terminating surface deterioration. *Adv Mater*, 2024, 36: 2401818
- 76 Wu H, Wang Z, Shi Y, et al. Constructing a medium-entropy spinel oxide $\text{FeNiMnO}_4/\text{CeO}_2$ heterojunction as a high-performance electrocatalyst for the oxygen evolution reaction. *Inorg Chem Front*, 2024, 11: 3786–3798
- 77 Liu L, Huang H, Tai J, et al. The catalytic activity of reduced graphene aerogel anchored with CoFe_2O_4 spinel via self-assembly technique for enhanced oxygen evolution reaction. *Carbon*, 2024, 219: 118847
- 78 Ge X, Liu Y, Goh F W T, et al. Dual-phase spinel MnCo_2O_4 and spinel $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{nanocarbon}$ hybrids for electrocatalytic oxygen reduction and evolution. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 12684–12691
- 79 Huang Y, Zhang S L, Lu X F, et al. Trimetallic spinel $\text{NiCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ nanoboxes for highly efficient electrocatalytic oxygen evolution. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 11841–11846

Summary for “尖晶石析氧催化剂的挑战、应用与调控策略”

Regulation strategy of spinel OER electrocatalyst

Kang Xiao & Zhao-Qing Liu*

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Clean Energy and Materials, Key Laboratory for Clean Energy and Materials, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China** Corresponding author, E-mail: lzqgz@gzhu.edu.cn

The electrocatalytic water decomposition process enables the environmentally friendly separation of water into oxygen and high-energy-density hydrogen, offering significant advantages in terms of environmental preservation, mild operating conditions, and sustainability. Furthermore, this approach holds great potential for effectively mitigating or even eliminating carbon dioxide emissions at their source, thereby facilitating the achievement of “carbon peak” and “carbon neutrality” objectives. The reaction of water separation involves two crucial half-reactions: The cathodic hydrogen evolution reaction and the anodic oxygen evolution reaction. However, the anodic half-reaction includes a multi-step electron-coupled proton transfer process, which significantly raises the activation energy barrier for reaction kinetics. Consequently, additional overpotential is required to drive water electrolysis. Although efficient noble metal-based electrocatalysts (such as RuO_2 and IrO_2) can reduce the overpotential for oxygen evolution, their scarcity and poor durability render them unsuitable for large-scale practical applications. Therefore, it is of great research significance to design low-cost and highly catalytically active materials for oxygen evolution in order to promote sustainable development of hydrogen energy. Spinel oxides with multi-valence states, low-cost and earth-abundance are promising electrocatalysts for the OER. The structure of spinel oxide is AB_2O_4 , where A represents elements such as Li, Zn, Mn, Co, Cu, Ni, Mg, Fe, Ca, and B represents elements like Al, Mn, Fe, Co, and Ni. The A site occupies 1/8 of the tetrahedral space resulting in 8 tetrahedral coordination configurations. Similarly, the B-site occupies 1/2 of the octahedral space leading to 16 octahedral coordination configurations. By altering reaction temperature, metal ratio and introducing heteroatom doping, the composition, structure, morphology, and defect characteristics can be modified. These flexible structured multi-valent transition metal oxides with excellent conductivity have emerged as potential candidates for next-generation OER electrocatalysts. The widespread utilization of spinel materials in electrocatalysis could substantially reduce costs associated with water electrolysis devices while offering alternatives to noble metal-based catalysts.

In order to maximize the catalytic activity of spinel, many strategies including controlling its morphology, composition, structure, and defects have devoted to optimize its electronic structure for enhancing its binding energy with oxygen-containing groups. However, due to the unique structural characteristics of spinel materials, the research has become particularly complex. Firstly, spinel materials contain tetrahedral and octahedral geometrical structures, providing multiple sites for doping and substitution of transition metal cations. Secondly, some spinel oxides exhibit a structural inversion phenomenon which is an important factor affecting the electrocatalytic activity. Therefore, it is crucial to determine the optimal geometric configuration and active sites of spinel materials while improving their catalytic performance and elucidating the influence of different positions of metal ion doping on catalyst's electronic structure and performance. Accordingly, modifying and controlling the activity and stability of spinel OER catalysts still remain a big challenge. This article summarizes recent advances in research on spinel-type electrocatalysts. Firstly, it introduces OER mechanisms including conventional adsorbate evolution mechanism and lattice oxygen evolution mechanism; then focuses on discussing various effective modification strategies that have been proven to optimize electrochemical performance of spinel catalysts such as tetrahedral site control, octahedral site control, oxygen vacancy control, strain control, surface reconstruction, etc. Finally, this paper discusses the current challenges in both fundamental research and industrial applications of electrocatalysts, while also highlighting potential solutions to address these issues. These challenges encompass: (1) Reasonable performance comparison; (2) device performance optimization; (3) developing cost-effective methods for industrial-scale synthesis; (4) precise mechanism exploration; (5) advanced characterization techniques.

spinel, oxygen evolution reaction, modification strategy, water splittingdoi: [10.1360/TB-2024-0633](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0633)