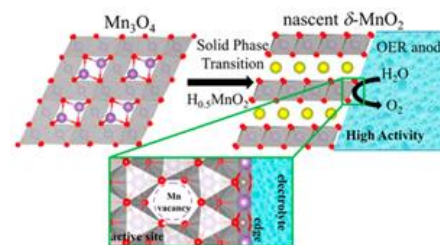


## 刘智攀教授研究团队通过势能面搜索新方法确定层状MnO<sub>x</sub>裂解水活性位

发布时间: 2018-06-12

近日, 刘智攀教授与李晔飞青年研究员, 在氧化水条件下的动态结构相变及其催化活性的研究中取得了新进展。研究人员通过自主研发的表面随机行走算法 (SSW) 对Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>在电化学条件下原位的结构相变进行研究, 阐明了相变过程中可能产生的缺陷结构及其对于氧化水催化活性的影响。该工作是继MnO<sub>2</sub>层状到交联结构相变研究(J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 5371)之后, 该课题组在MnO<sub>x</sub>材料结构领域的又一个重要突破。该研究成果以“Active-Site Revealed for Water Oxidation on Electrochemically Induced  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>: Role of Spinel-to-layer Phase Transition”为题发表于重要化学期刊《美国化学会志》(J. Am. Chem. Soc., 140, 5, 1783-1792)。



自从在自然界中发现PSII光催化氧化水系统以来, 寻找活性MnO<sub>x</sub>材料作为人工水分解催化剂的研究已经有很长的历史了。大量文献报道表明, 常见的MnO<sub>x</sub>晶型 (比如 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>) 在酸性或者中性pH值条件下氧化水活性很低。而最近的研究表明, 在电化学条件下从尖晶石Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相上原位产生的层状 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>相结构具有远超其他MnO<sub>x</sub>材料的氧化水活性, 但是对其内在原因还没有一个清楚的理论解释。在本研究中, 采用SSW路径取样方法, 研究人员首次阐明了在含水电解液中尖晶石Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>到层状 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>固-固相变的原子级别机制。研究人员发现H<sub>0.5</sub>MnO<sub>2</sub>相是在高电压条件下 (> 1V) 发生相变的前驱体, 它随后经历固-固相转变之后产生层状 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>相。其相变过程中会伴随着Mn离子的溶解, 错位, 以及水分子、阳离子层的嵌入, 并导致缺陷结构的产生。使用第一原理计算, 研究人员发现了一个特殊的缺陷结构, 即含Mn离子空位的 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>相层状边缘, 其可以显著增强边缘位的氧化水活性。该缺陷位的理论过电位只有0.59V, 比无缺陷的 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>边缘低了近0.2V。这样的一个活性增强效应是由于其形成了一个缺角Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>立方烷结构。这种有缺陷的立方结构与PSII系统中的CaMn<sub>4</sub>O<sub>4</sub>团簇在多方面具有相似的几何和电子特征。该工作不仅显著地加深了对于Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料结构-氧化水性之间构效关系的理解, 同时也在氧化水新催化材料的设计提供了新思路。

该研究工作得到了国家自然科学基金 (21533001, 91545107, 21773032, 91745201), 上海市科委(08DZ2270500), 上海市教委(东方学者) 等项目的资助。

友情链接: [复旦首页 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=236980\)](#) |

[首页 \(http://chemistry.fudan.edu.cn/main.htm\)](http://chemistry.fudan.edu.cn/main.htm) | [国书馆 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=236979\)](#) | [本系概况 \(/bxgkw/list.htm\)](#) | [师资队伍 \(http://chemistry.fudan.edu.cn/xsdtr/list.htm\)](http://chemistry.fudan.edu.cn/xsdtr/list.htm)

[教务处 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=236978\)](#) |

[科学研究 \(/21865/list.htm\)](/21865/list.htm)

[人才培养 \(/21866/list.htm\)](/21866/list.htm)

[教工之家 \(/21867/list.htm\)](/21867/list.htm) |

[党团活动 \(/21868/list.htm\)](/21868/list.htm)

[ehall办事大厅 \(/redirect?siteId=169&columnId=21877&articleId=322603\)](/ehall/) |

[学生园地 \(/xsyd/list.htm\)](/xsyd/list.htm)

[校友天地 \(/21869/list.htm\)](/21869/list.htm)

[招聘信息 \(/21870/list.htm\)](/21870/list.htm)

地址: 上海市杨浦区淞沪路2005号复旦大学江湾校区化学楼 邮编: 200438 电话: 86-21-31242791

版权所有 © 复旦大学化学系 2014 技术支持: 维程互联 (<http://51eweb.cn/Home/>)