

合肥光源用户在电催化水分解研究领域取得系列进展

发布时间: 2022-04-26



氢气因为热值高、无污染,被认为是一种高效、清洁的能源,电催化水分解制氢是一种非常有前景获取氢的方式。然而,电催化分解水这一过程面临着反应动力学缓慢和过电位较高的问题,导致了较低的能量转换效率。因此,需要开发高活性、价格低廉的催化剂以大幅降低电能消耗从而有效降低制氢成本。针对此问题,中国科学技术大学国家同步辐射实验室闫文盛教授课题组基于同步辐射技术开展了HER(析氢反应)和OER(析氧反应)催化剂的设计制备、微观结构和催化性能三者之间内在联系的研究,取得了系列研究成果(ACS Catal. 2020, 10, 5691-5697; J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 43, 18001-18009; Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 7251-7258; ACS Catal. 2022, 12, 4318-4326; Nat. Commun. 2022. DOI: 10.1038/s41467-022-29710-w)。近日,闫文盛教授课题组与其合作者在电催化水分解领域取得了新进展。

1. 通过调控局域反应环境实现高效析氢

电催化反应中发挥功效的并不局限于催化中心,其周围的局域反应微环境对催化性能的影响也扮演着至关重要的角色。因此,通过固-液界面之间的多种物理化学作用来调节局部反应环境,将是提高电催化性能和设计高效电催化剂的一种新途径。基于此,该研究团队提出了通过调控催化剂的反应环境来优化电催化剂催化性能的技术策略。在实验上,将此策略应用到了负载于MgO纳米片上的Pt纳米颗粒催化剂,突破了其在碱性溶液中析氢反应(HER)活性低的内在缺陷。通过原位拉曼光谱、同步辐射红外光谱和X射线吸收光谱测试表明该催化剂能够在碱性介质中产生局部的酸性环境(图1),并获得了与Pt/C在酸性介质中相当的HER性能(在电流密度为10 mA cm⁻²时,过电位低至39 mV)。结合理论计算,提出了Pt/MgO催化剂在碱性介质中显示出优异HER性质的微观机制:首先,VO-MgO有利于水的解解和负价Pt^{δ-}物种的形成。然后,由于静电相互作用,H₃O⁺会向Pt^{δ-}附近迁移并聚集,从而在碱性介质中形成局部类酸性反应环境。这种局部酸性环境为Pt在碱性电解质中提供了良好的反应条件,从而实现了高效HER催化活性。相关研究成果以“Engineering a local acid-like environment in alkaline medium for efficient hydrogen evolution reaction”为题发表在国际著名学术期刊《自然-通讯》上(Nat. Commun. 2022, doi.org/10.1038/s41467-022-29710-w)。

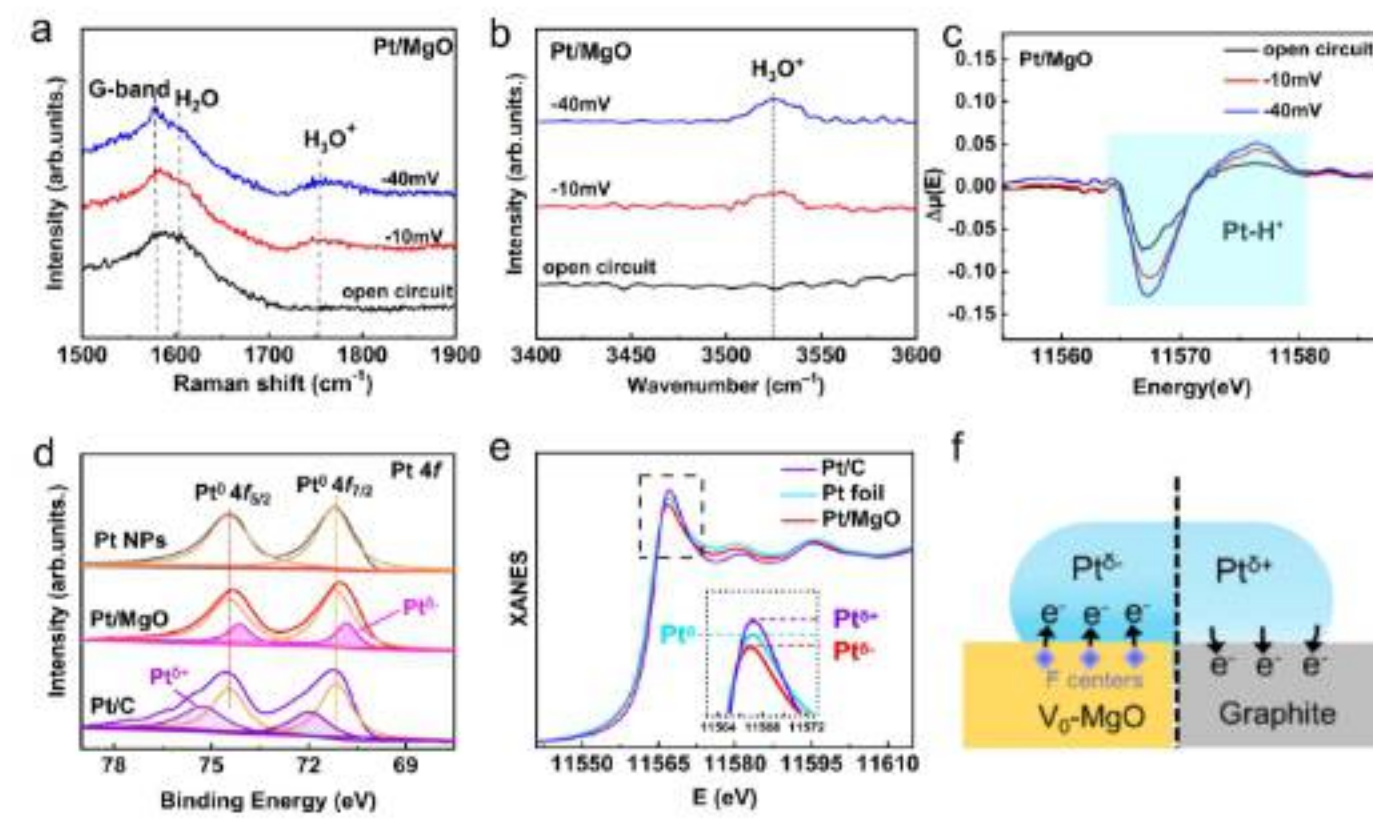


图1. 原位多谱学解析局域类酸性环境形成的微观机制。(a) 原位Raman谱图, (b) 原位SR-FTIR谱图, (c) 原位XANES谱图, (d) Pt 4f XPS谱图, (e) Pt L₃-edge XANES谱图, (f) Pt纳米粒子和载体(VO-MgO和石墨)之间电子转移示意图。

2. 大电流下Co₉S₈@Fe₃O₄在OER过程中的动态演变

过渡金属硫化物因其低成本和独特的电化学性能被认为是新一代高性能的OER催化材料。但是,过渡金属硫化物在OER过程中不可避免的会发生结构和化学组分重构从而引起催化剂三维结构坍塌,导致催化活性的下降。针对这一科学问题,课题组通过水热法合成Co₉S₈@Fe₃O₄异质结构纳米电催化剂,用Fe₃O₄发挥“栅栏”的作用来稳定催化剂的结构,从而提高电催化活性。原位软X射线吸收光谱和原位拉曼光谱证明了预催化剂Co₉S₈@Fe₃O₄中的Co₉S₈经过CoOx这一中间物相转变至CoOOH,进而形成了真正的催化剂CoOOH@Fe₃O₄。电化学测试结果表明,重构后的CoOOH@Fe₃O₄在1.0 M KOH电解质溶液中的电流密度为500 mA cm⁻²时,过电势仅为350 mV,且该电催化剂可以在500 mA cm⁻²大电流密度下稳定工作120 h。进一步通过原位X射线精细谱学揭示了重构后的CoOOH是OER反应的活性物种,而Fe₃O₄作为“栅栏”组分起到了稳定催化剂三维结构和增强导电性的作用(图2)。研究成果以“Operando Identification of Active Species and Intermediates on Sulfide Interfaced by Fe₃O₄ for Ultraprecise Alkaline Oxygen Evolution at Large Current Density”为题发表在催化领域权威期刊《ACS Catalysis》上(ACS Catal. 2022, 12, 4318-4326)。

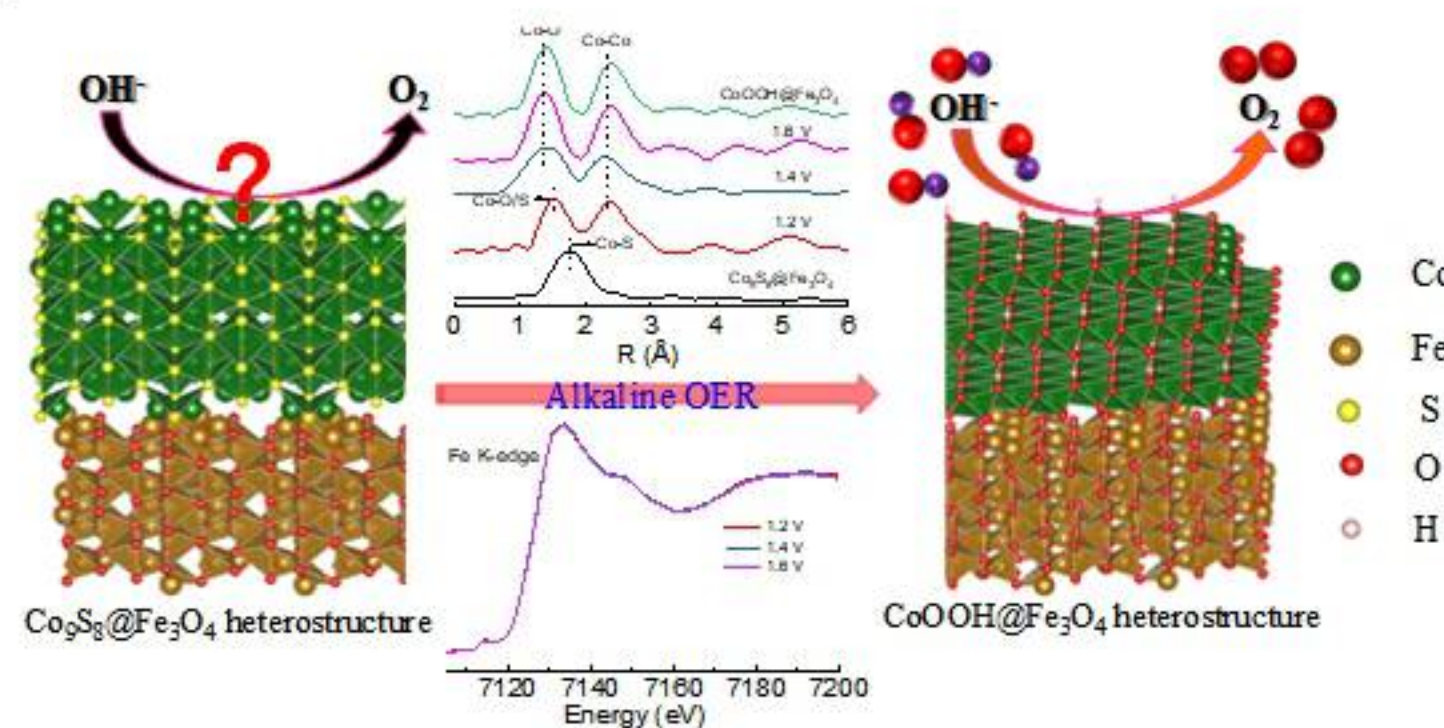


图2. Co₉S₈@Fe₃O₄重构为CoOOH@Fe₃O₄的示意图

以上研究工作得到了合肥光源(NSRL)、北京同步辐射装置(BSRF)、上海同步辐射装置(SSRF)和中国科学技术大学微纳研究与制造中心的宝贵支持,也受到了国家重点研发计划、国家自然科学基金、中央高校基本科研业务费专项资金、中国科学院合肥大科学中心等项目的支持等基金资助。

最新推荐

- 2021.06.22
国家同步辐射实验室入选全国爱国主义教育示范基地
- 2021.04.26
“党史、校史、室史、院史,从胜利走向胜利”——国家同步辐射实验...
- 2021.03.30
安徽省省长王清宪来我室调研
- 2020.12.18
【安徽日报】追光
- 2020.12.31
合肥先进光源预研项目总体工艺测试会顺利召开
- 2021.01.14
合肥先进光源预研项目顺利通过工艺验收

