
中科大研制新型强耦合电催化剂高效稳定催化氧还原制备过氧化氢

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15962.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！

中科大研制新型强耦合电催化剂高效稳定催化氧还原制备过氧化氢。近日，中国科学技术大学高敏锐课题组以层状结构的立方CoSe₂纳米带为研究对象，利用离子交换法缩减了层状二硒化钴的层间距，成功制备了一种新型的强耦合CoSe₂催化剂，在酸性介质中展现出优异的两电子氧还原电化学活性和催化稳定性能。

2021年9月22日，该研究以Strongly Coupled Cobalt Diselenide Monolayers Selectively Catalyze Oxygen Reduction to H₂O₂ in an Acidic Environment为题，发表在Angew. Chem. Int. Ed.上。

过氧化氢（H₂O₂）在很多行业中都有重要的应用，包括化学合成、纸浆和纸张漂白以及废水处理等。全球每年需要生产大量的H₂O₂以供所需。例如，2020年，全球H₂O₂的产量约450万吨。预计到2027年，全球年产量将达到600万吨。目前，约99%的H₂O₂是通过高能耗的蒽醌工艺合成的。但是，该工艺只能在集中式工厂中进行，并且会产生大量的废弃化学品。在碳中和大背景下，寻找节能高效绿色的合成H₂O₂的方法显得尤为重要。在过去几年中，通过两电子氧还原反应电化学合成H₂O₂取得了很大进展，它可以由可再生电能驱动生产H₂O₂，不需要昂贵的设备且不产生有机废物。当前，各国研究人员研发了系列可用于在碱性环境中催化两电子氧还原反应制备H₂O₂的多相催化剂。然而，H₂O₂在碱环境中会快速分解为水，因此必须添加酸和卤化物等稳定剂，带来成本提升。同时，二氧化碳极易溶解在碱性电解质中，形成中性的碳酸盐混合物。以上因素在很大程度上限制了H₂O₂在碱性环境中制备的优势。与之相对，在酸性电解质中合成H₂O₂则能很好克服上述问题。

尽管一些贵金属基催化剂（例如，Pt-Hg、Pd-Hg、Pt-HSC和Au-Pd）已被发现可有效地催化H₂O₂在酸性介质中生成，但是这些催化剂价格高昂。其它非贵金属催化剂，例如碳、分子配合物、金属-氮-碳和过渡金属硫属化合物也可作为催化剂驱动H₂O₂在酸性环境下生成，但它们目前的活性、选择性和稳定性并不令人满意。最近，中国科学技术大学高敏锐课题组发现CoSe₂层状纳米带在酸性环境中可长时间保持其结构和形貌稳定性。受此启发，以层状结构的立方CoSe₂纳米带为研究对象，利用离子交换法缩减了层状二硒化钴的层间距，成功制备了一种新型的强耦合CoSe₂催化剂（图1），在酸性介质中展现出优异的两电子氧还原电化学活性和催化稳定性能。

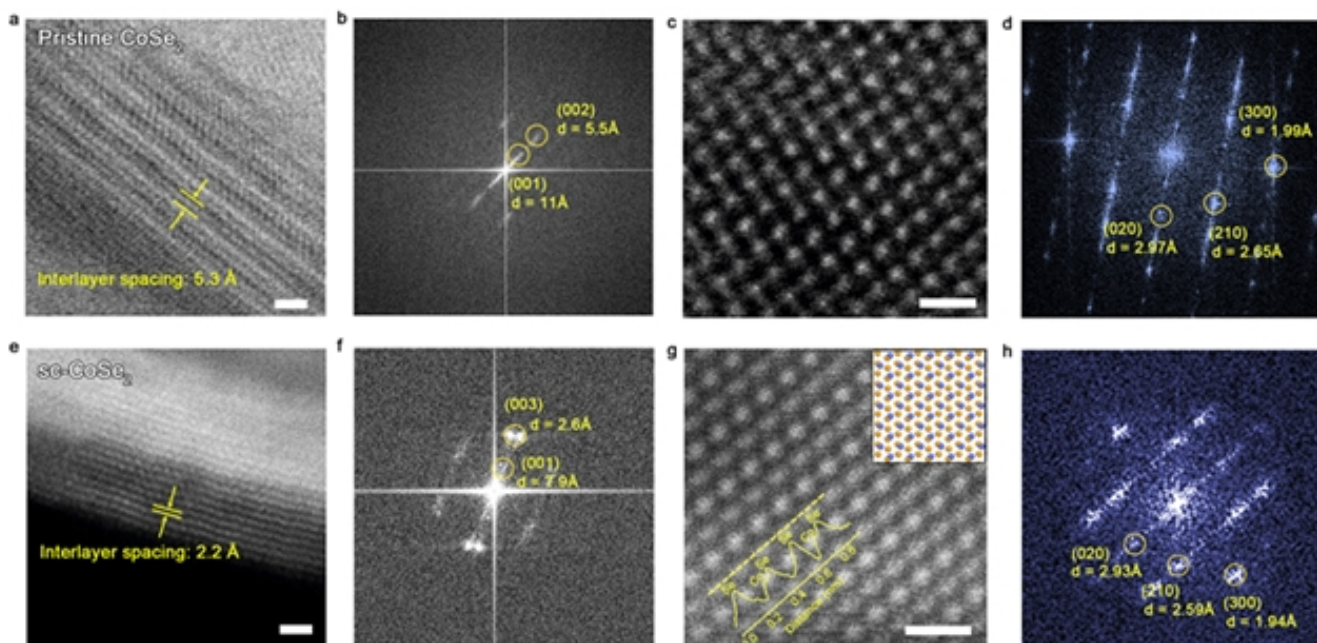


图1：CoSe₂的形貌和结构表征。

电化学结果表明（图2），相对于常规的CoSe₂催化剂，强耦合CoSe₂展现出更高的H₂O₂法拉第效率和部分电流密度，其法拉第效率为96.7%，电流密度为50.04 mA cm⁻²，产率达30.60 mg cm⁻² h⁻¹。特别地，强耦合CoSe₂催化剂具有优异的催化稳定性：在未间断的连续电解过程中，其在63 mA cm⁻²总电流密度下，H₂O₂的法拉第效率在近100 h内保持在90%以上，超过绝大多数文献报导值。然而，常规的CoSe₂催化剂的H₂O₂法拉第效率~20%，其电流密度在10 mA cm⁻²以下，产率为4.25 mg cm⁻² h⁻¹。强耦合CoSe₂催化剂出色的催化活性与稳定性是由于其原子层之间更强的耦合作用，优化了关键*OOH中间体的吸附能。

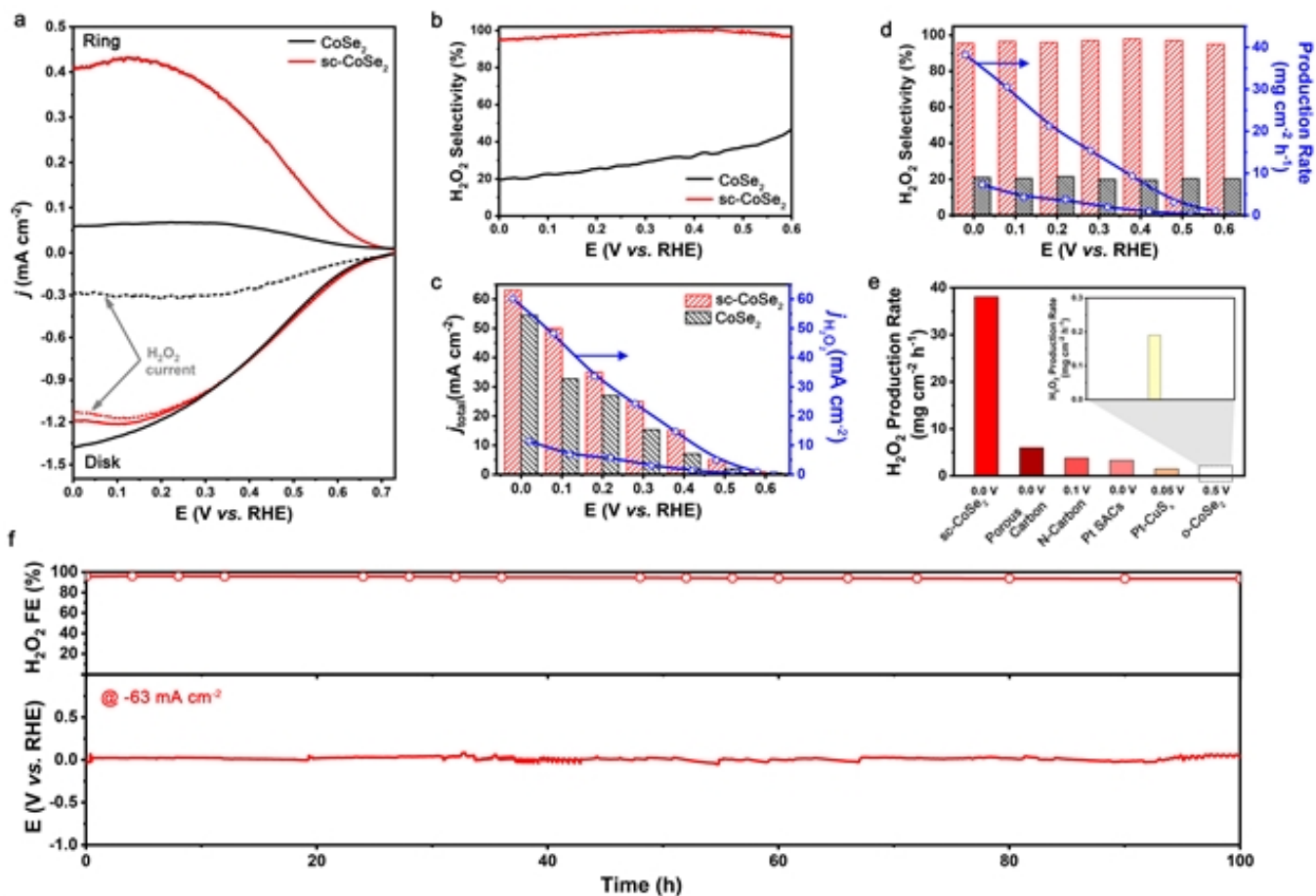


图2：0.5 M H₂SO₄中的两电子氧还原性能。(a)ORR循环伏安曲线图。(b)H₂O₂选择性曲线图。(c) H₂O₂电流密度图。(d) H₂O₂法拉第效率和产率图。(e) H₂O₂产率比较图。(f) H₂O₂稳定性测试图

为了更进一步理解强耦合CoSe₂催化剂的催化活性与稳定性机制，我们进行了工况下EXAFS测试（图3）。结果表明，相比于常规的CoSe₂催化剂，强耦合CoSe₂在ORR过程中会产生更多的*OOH中间体，同时这一中间体更容易脱附形成H₂O₂。另一方面，原位Raman测试表明，在ORR过程中强耦合CoSe₂催化剂结构不会改变。

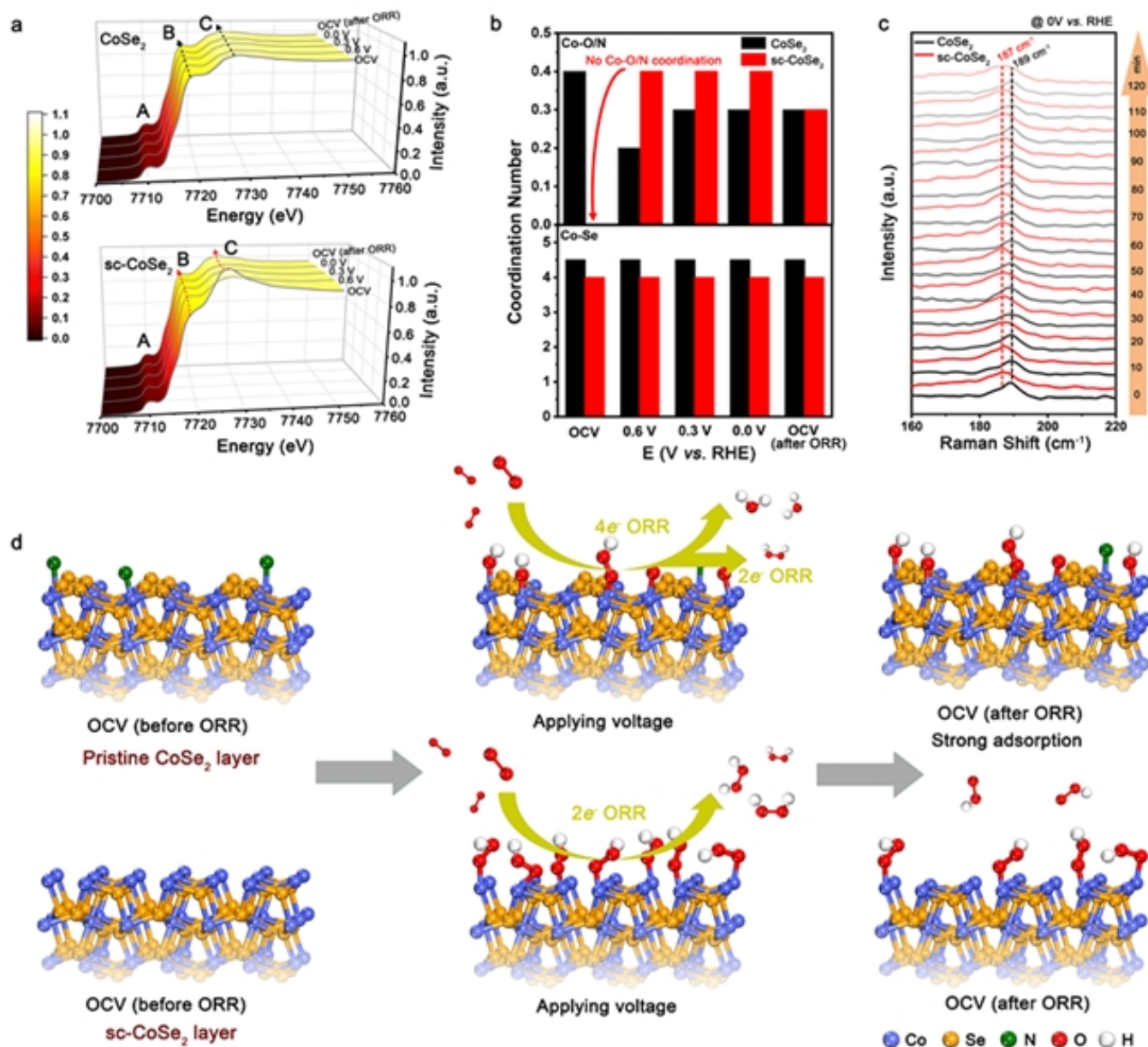


图3：(a,b) 原位EXAFS测试。(c) 原位拉曼光谱测试。(d) 两电子氧还原机理图。

在本工作中，通过简单的离子交换法缩减了CoSe₂层状纳米带的层间距离。研究发现，这种新的强耦合CoSe₂是驱动两电子氧还原反应的高效且稳定的电催化剂，其在酸性电解质中展现出优异的活性、选择性和稳定性。原位表征结合理论计算阐明性能增强的内因在于CoSe₂原子层之间更强的耦合作用，从而优化了关键*OOH中间体的吸附能。这项工作的发现可适用于更广泛的TMD材料。通过适当的层间耦合作用设计，发展高效能催化剂，从而驱动其它重要的电化学反应进行。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1002/anie.202111075>

作者：高敏锐等 来源：《德国应用化学》

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