掺杂协同扭转应变效应提高酸性释氧电催化剂的活性和稳定性

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/16270.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！

掺杂协同扭转应变效应提高酸性释氧电催化剂的活性和稳定性。质子交换膜（PEM）电解水制氢技术具有电流密度大、能量效率高的优点。PEM阳极区是强酸性环境，阳极释氧反应（OER）催化剂的性能是限制PEM电解槽性能的主要因素，提高酸性OER催化剂的活性和稳定性对PEM电解制氢系统的发展至关重要。

浙江大学张兴旺/雷乐成课题组与美国威斯康星大学麦迪逊分校金松课题组合作利用快速升温氧化调控晶界，制备了一种新型的扭应变Ta0.1Tm0.1Ir0.8O2-δ纳米催化剂，通过应变协同掺杂的共同作用使得IrO2-δ纳米催化剂对酸性OER表现出了出色的活性和优异的稳定性。

北京时间2021年10月25日晚23时，该研究以Torsion strained iridium oxide for efficient acidic water oxidation in proton exchange membrane electrolyzers为题，发表在Nature Nanotechnology上。

文章的第一作者为浙江大学郝少云，通讯作者为张兴旺、金松。

电解水制氢技术由于其绿色（水为反应介质和氢源）、条件温和、可持续（可直接利用太阳能等可再生能源）的特点，是近年来全世界研究的热点，是绿氢的重要制备技术。与传统碱性电解槽相比，质子交换膜（PEM）电解水制氢由于具有较低的电阻损失，具有电流密度大、能量效率高的优点。由于析氧反应（OER）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，电解水的效率通常受到OER的显着限制。此外，许多OER催化剂在酸性溶液（PEM阳极区处于酸性环境）中的稳定性差，使得对PEM电解槽的应用提出了更多挑战。目前为止，IrOx是唯一已知的在PEM中工业化应用的OER电催化剂。然而，目前的IrOx催化剂仍然存在质量活性低的问题，无法满足商业电流密度下高性能和长期稳定性的要求。进一步提高其催化性能并降低贵金属的负载量，同时提高酸性OER催化剂的稳定性将使PEM电解水制氢技术更具竞争力。

大量的理论研究表明，OER催化活性可以根据OH*和O*中间体的吸附自由能之间的差异来预测，这与活性位点的电子结构密切相关。首先，将金属掺杂到IrOx或Ir基钙钛矿氧化物中，通过调整Ir位点的电子结构，可有效提高其OER活性。除此以外，各种类型电化学反应的催化活性也可以通过应变工程使其增强。在精心设计的核壳或贵金属催化剂合金纳米结构中，通常存在压缩或拉伸应变。将类似的概念扩展到核-壳金属氧化物纳米结构或薄膜中生成压缩或拉伸晶格应变，通过调节金属-氧（M-O）键来增强OER活性。然而，在高度氧化和酸性OER环境下，这种无序的纳米结构催化剂很容易被溶解或氧化，导致活性急剧下降。在晶格应变下实现增强其活性的同时保持其催化稳定性一直具有挑战性。另一方面，晶界（Grain boundary，GB）可以通过在材料

生长过程中的堆垛层错运动或定向附着引入到晶体材料中。最近研究表明GB的存在可以提高金属的催化活性，因为在这种GB结构中不仅可以灵活地引入和控制压缩或拉伸应变，也可以引入新型的应变以优化催化性能，而且由于GB结构的可逆性，催化稳定性也可以更好地保持。

张兴旺/雷乐成课题组通过使用快速热解（Fastpyrolysis）合成策略并将金属（Ta和Tm）掺杂到IrO2-δ中，研制了一种新型扭转应变的TaxTmyIr1-x-yO2-δ纳米催化剂，其具有丰富的晶界。经采用几何相位（GPA）分析，GB-Ta0.1Tm0.1Ir0.8O2-δ纳米催化剂在晶格扭转下，不仅存在轴向应变（可以是压缩应变或拉伸应变），也存在新型的剪切应变。GPA分析表明，轴向应变和剪切应变都沿着GB的两侧分布。并且，GB-Ta0.1Tm0.1Ir0.8O2-δ纳米催化剂表面的剪切应变最大值是轴向应变的两倍，表明晶格扭转引起的剪切应变是主要应变（图1k）因此，GPA分析证实了通过快速热解形成的GB-Ta0.1Tm0.1Ir0.8O2-δ纳米催化剂中沿GB和stackfaults
(SF)存在剪切应变，而通过缓慢热解形成的相同组成的纳米催化剂不存在剪切应变。

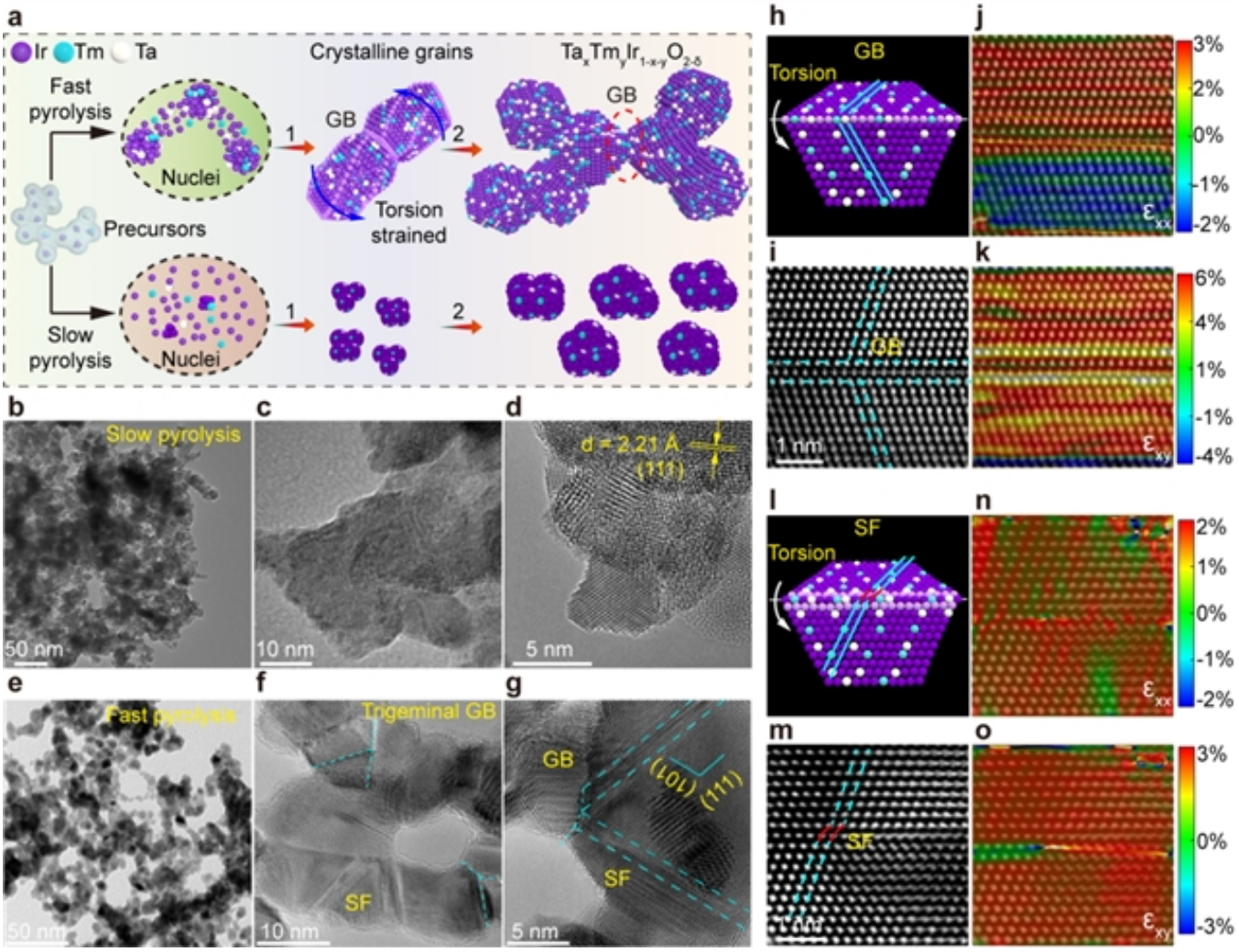


图1：合成样品的TEM分析

课题组通过对比合成的GB纳米催化剂和非GB纳米催化剂的性能，得出应变可以有效提高IrO2-δ的酸性OER性能；通过对比合成的一系列含GB的掺杂和非掺杂纳米催化剂的性能，得出掺杂可

以有效提高IrO2-δ的酸性OER性能；通过掺杂协同晶界致应变使得GB-Ta0.1Tm0.1Ir0.8O2-δ纳米催化剂具有最高的性能，并且其在酸性条件下可以稳定运行500 h（图2）。

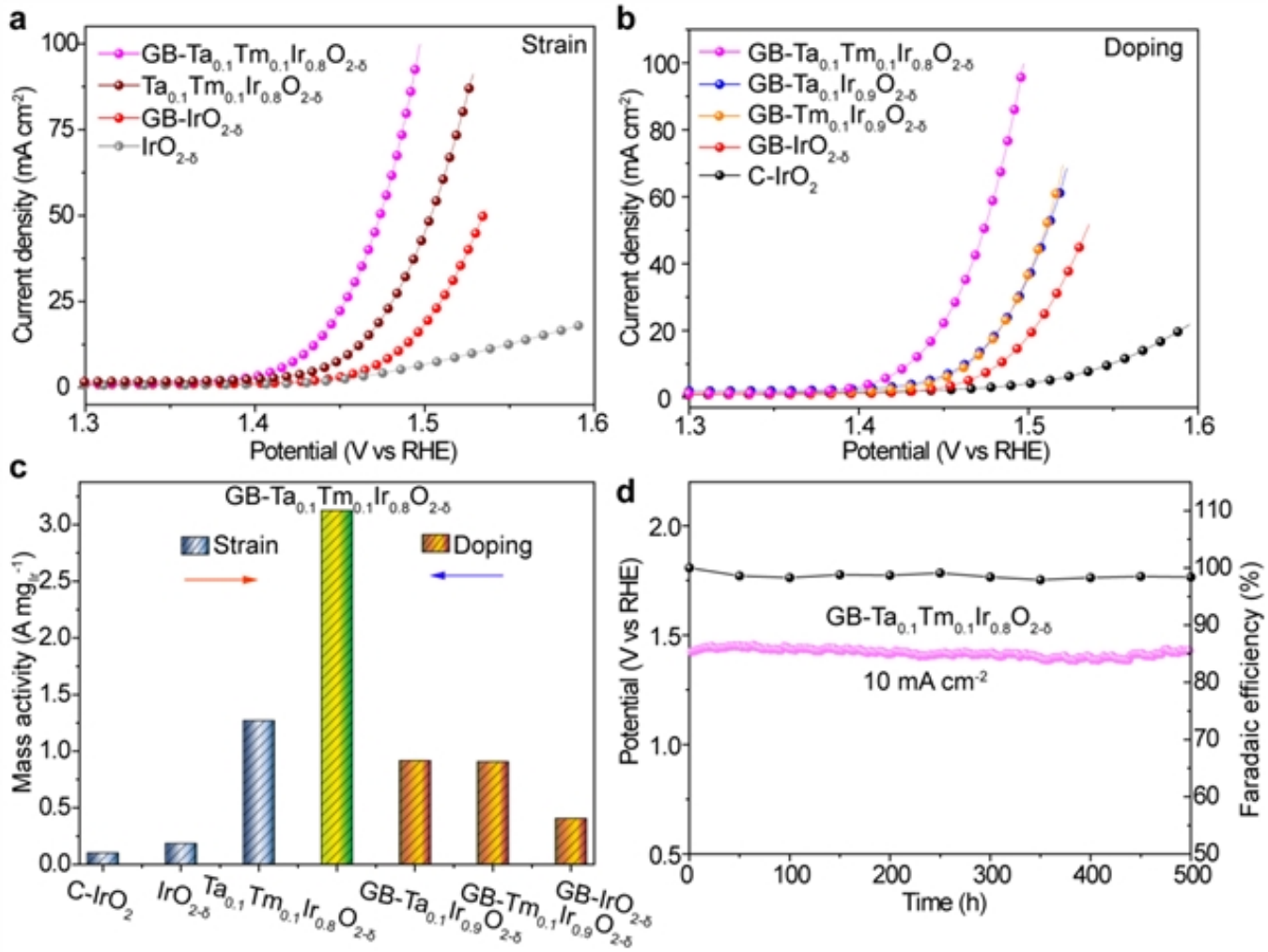


图2：合成样品的酸性OER性能分析

该论文提出了一种新型的扭应变Ta0.1Tm0.1Ir0.8O2-δ纳米催化剂，晶界致应变和掺杂的协同作用使其对酸性OER表现出优异的活性和稳定性。纳米晶域之间的晶界应变主要扭转调整了Ir-O键长，优化了氧中间体的吸附能并降低了OER的能垒，同时保持了出色的催化剂稳定性。此外，由Ta和Tm掺杂到IrO2-δ中引起的掺杂效应也调整了活性位点的电子结构，优化了活性位点对催化中间体的结合能。新型扭转应变Ta0.1Tm0.1Ir0.8O2-δ纳米催化剂在商业相关条件下运行的PEM电解槽实现了高稳定和高性能的电解水制氢。这项工作不仅展示了一种高效的OER催化剂来促进PEM电解槽的工业应用，而且还提出了一种使用扭应变纳米结构催化剂来提高电化学和其他催化反应的催化活性的新策略。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41565-021-00986-1

作者：张兴旺等 来源：《自然-纳米技术》

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转发