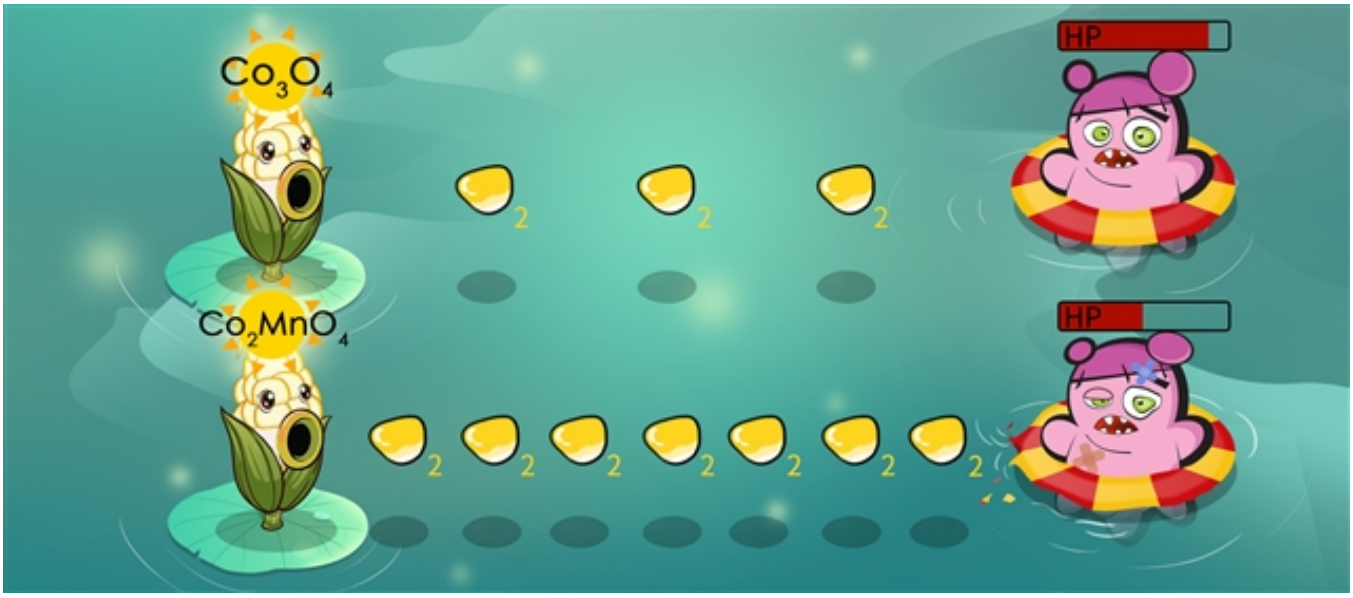
中科院大化所成功制备新型酸稳定非贵金属催化剂

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/17395.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！

中科院大化所成功制备新型酸稳定非贵金属催化剂。



上方玉米射手添加Co3O4，发射少量玉米（代表氧气）；下方玉米射手添加Co2MnO4，可长时间、稳定、快速地发射玉米，代表高效稳定地催化电解水反应。

封面图片由中国科学报社科学可视化中心制作

2022年2月14日，中国科学院大连化学物理研究所的肖建平研究员团队与日本理化学研究所中村龙平教授团队合作在Nature Catalysis上发表了一篇题为Enhancing the stability of cobalt spinel oxide towards sustainable oxygen evolution in acid的新研究。

该课题通过Co3O4中引入Mn元素制备Co2MnO4尖晶石实现超高效安培级电流密度电解水活性，并同时实现在酸性环境中超长的电解稳定性。是目前为止最好的酸稳定非贵金属催化剂。该材料的活性和稳定性均通过理论计算得到验证和解释。论文通讯作者是肖建平、中村龙平；第一作者

是李爱龙、孔爽、郭辰曦。

制备高效电解水（oxygen evolution reaction, OER）材料是当前电催化领域中亟待突破的关键问题。其中，设计能够提供高活性且在酸性电催化环境中保持超长稳定的材料是该领域的一大挑战。然而，目前能够在一定程度上同时实现以上两个目标的电催化材料往往含有贵金属铱，这远远无法满足人类可持续的发展战略。因此，从地球中储量更为丰富的材料中设计高效且高稳定性的电解水催化剂是当前研究的重点。

近日，中国科学院大连化学物理研究所的肖建平研究员团队与日本理化学研究所中村龙平教授团队合作，在金属氧化物Co3O4中掺入Mn元素，制备得到了尖晶石构型的Co2MnO4材料。从能量色散X射线谱和电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）的结果中均可证明，该尖晶石材料中的Co/Mn比约为2:1。更为重要的是，通过X射线吸收精细结构谱可以证明，Mn元素的掺杂取代了原Co3O4中的八面体（Octahedral site）Co位点，而Co则同时占据了四面体（Tetrahedral site）和八面体位点。这些结果为后续进一步了解该材料的性质提供了基础。

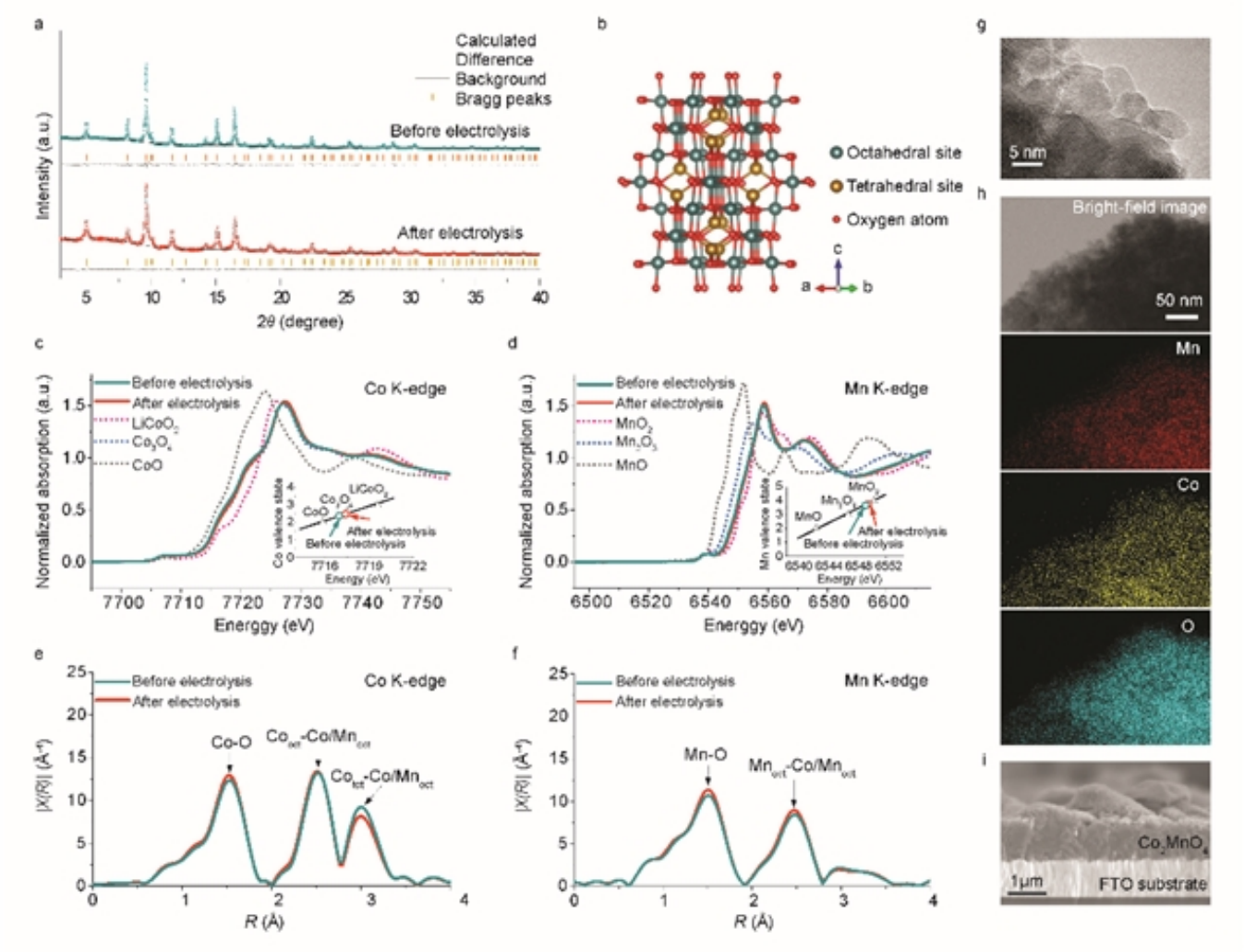


图1：反应前后Co2MnO4的结构表征。（a）Co2MnO4的同步辐射谱粉末XRD；（b）尖晶石结构示意图；（c，d）近边结构X射线吸收谱；（e-f）X射线吸收精细结构谱；（g）高清电镜图像

；（h）能量色散X射线谱面扫分析；（i）电极横截面扫描电子显微镜图像。

中村龙平教授团队测试得到该材料展现出超高电催化OER活性，在2.0 V下电流密度大于2.0 A/cm2。更重要的是在Pt/Ti网作为基底时，该材料在PH=1的酸性电催化环境下，以200 mA/cm2的电流输出稳定工作超过两个月（1500小时）。与现有的OER电催化材料相比，不仅在活性，更是在稳定性上有极大的优势。是目前为止最好的酸稳定非贵金属催化剂。

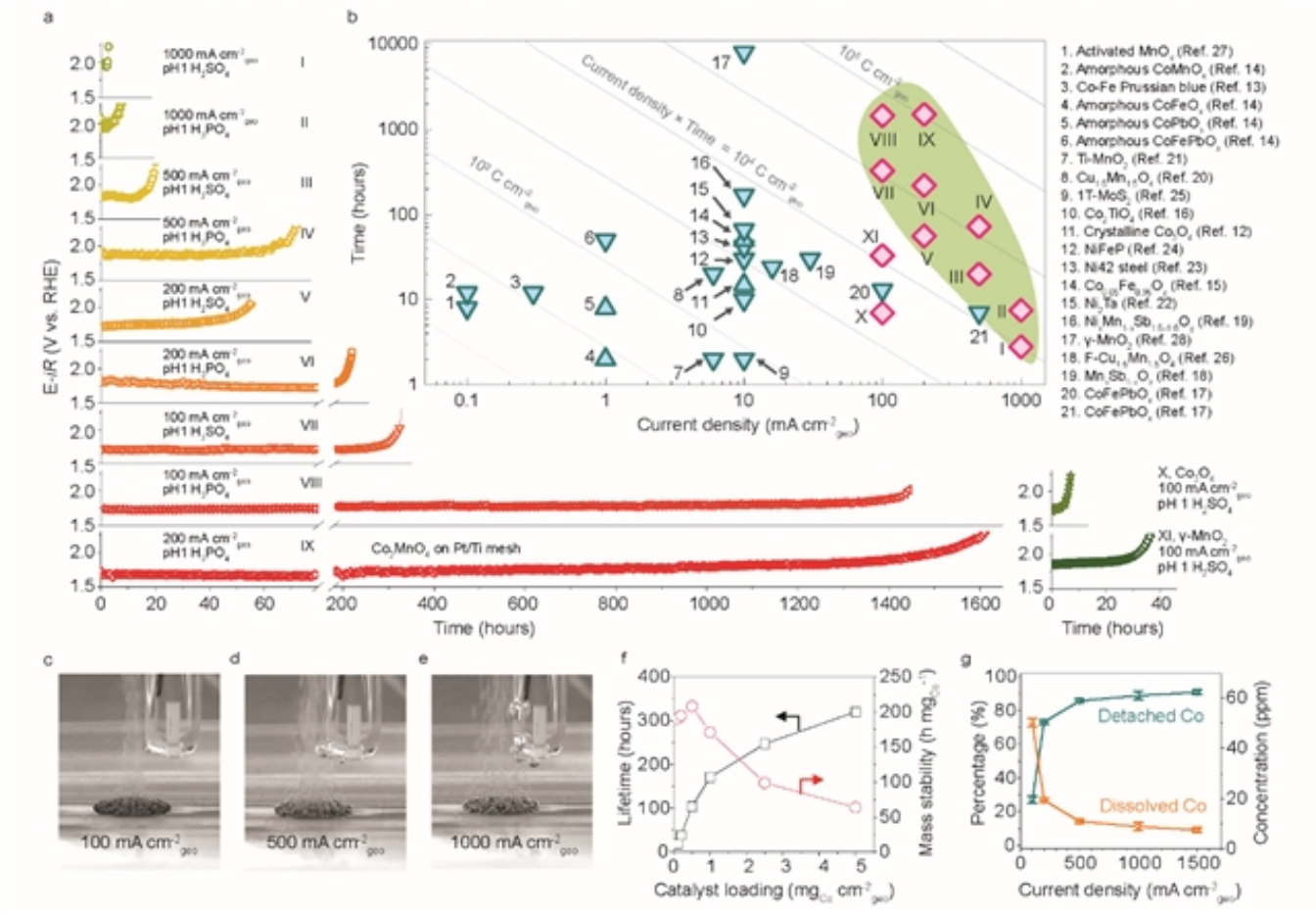


图2：（a）不同电流及酸性环境下的稳定性测试；（b）Co2MnO4的OER活性和稳定性与已有材料的对比；粉红色的菱形数据是Co2MnO4的数据，对应（a）中的原始数据。蓝色的数据是现有催化剂的数据。对角线是对应的电荷转移量，可代表水分解产生的气体总量。Co2MnO4在其寿命结束时电荷转移量为106 C/cm2，远高于现有催化剂（蓝色）。（c-e）不同电流密度下的实时照片；（f）担载量和稳定性关系；（g）Co溶解量和电流密度的关系。

肖建平研究员团队基于第一性原理计算，从理论角度解释了其高活性的本质原因。通过反应相图的建立来理解不同材料催化活性是理论研究的一种全新手段。该方法首先通过建立不同材料表面重要中间物种之间的相互线性关联（scaling relation），由此将体现催化活性的基元过程的反应自由能通过描述符的方式进行表达。根据能量全局最优的基本原则，得到最优反应路径，即可建立描述催化活性的反应相图（reaction phase diagram）。在该相图中，针对原始Co2MnO4材料及实验中发现的该材料的各种局域构型（包括Co/Mn的流失、缺陷、富集等等）都做了其催化活性的预测。结果证明了Co2MnO4能够体现高OER活性且在一定量Co流失后其仍能保持高活性的根本

原因。电化学过程能垒的计算和微观动力学模拟证明了反应相图对于活性预测的准确性。

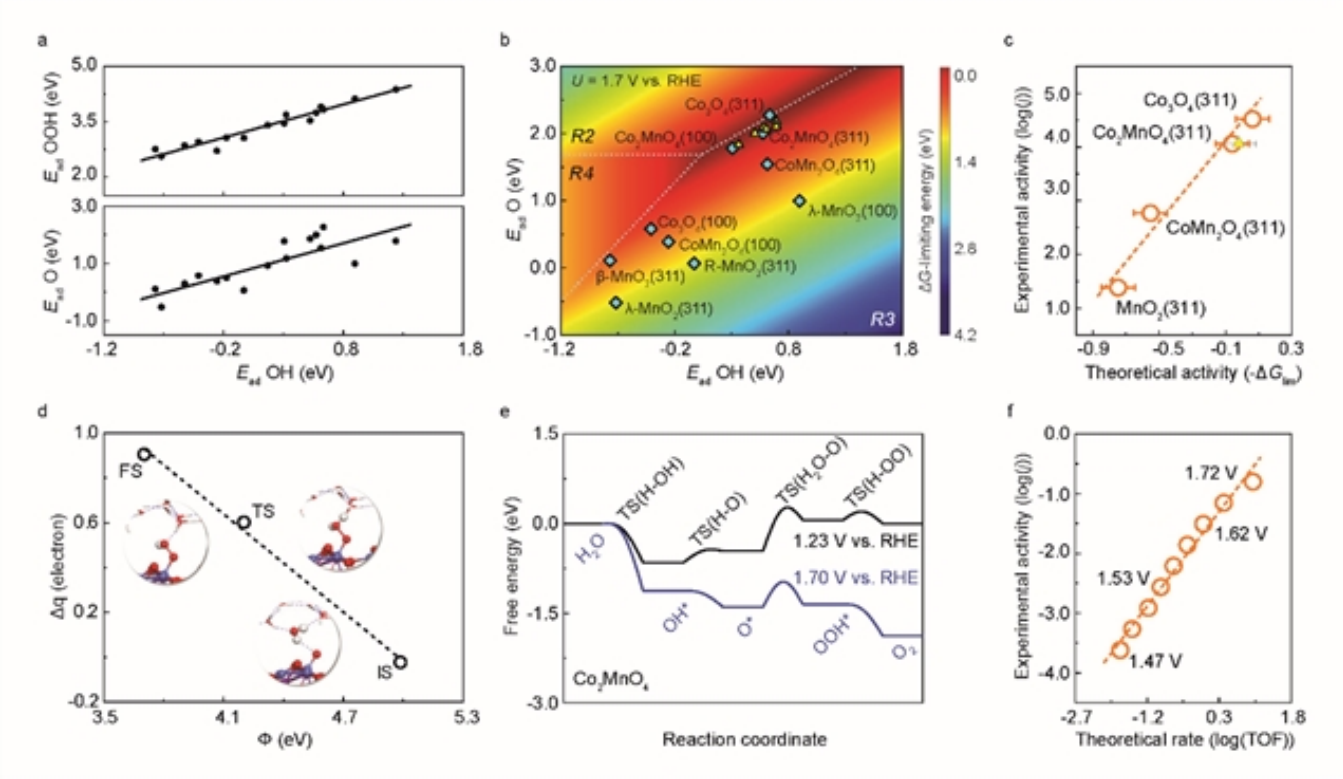


图3：（a）关键中间物种吸附能的scaling关系；（b）OER活性二维反应相图；（c）理论活性与实验的对比；（d）电荷外插值法计算电化学过程能垒；（e）不同电压下的反应能线图；（f）微观动力学模拟验证不同电压下理论活性的准确性。

同时，通过建立多通道溶解路径，理论研究为该材料能够体现超强酸性电催化稳定性提供了支撑。理论研究提出了同时研究金属位点溶解和晶格氧溶解的双溶解反应通路，通过工作电压下不同溶解路径的计算可以发现，其溶解的难易程度与实验稳定性有很好的线性关联。研究证明了该材料在酸性环境中的溶解快慢主要取决于O的溶解。电荷转移和轨道态密度的结果都证明了在Mn参与后，更强的Mn-O键能使得O的稳定性提高，由此增加了Co2MnO4材料的稳定性。

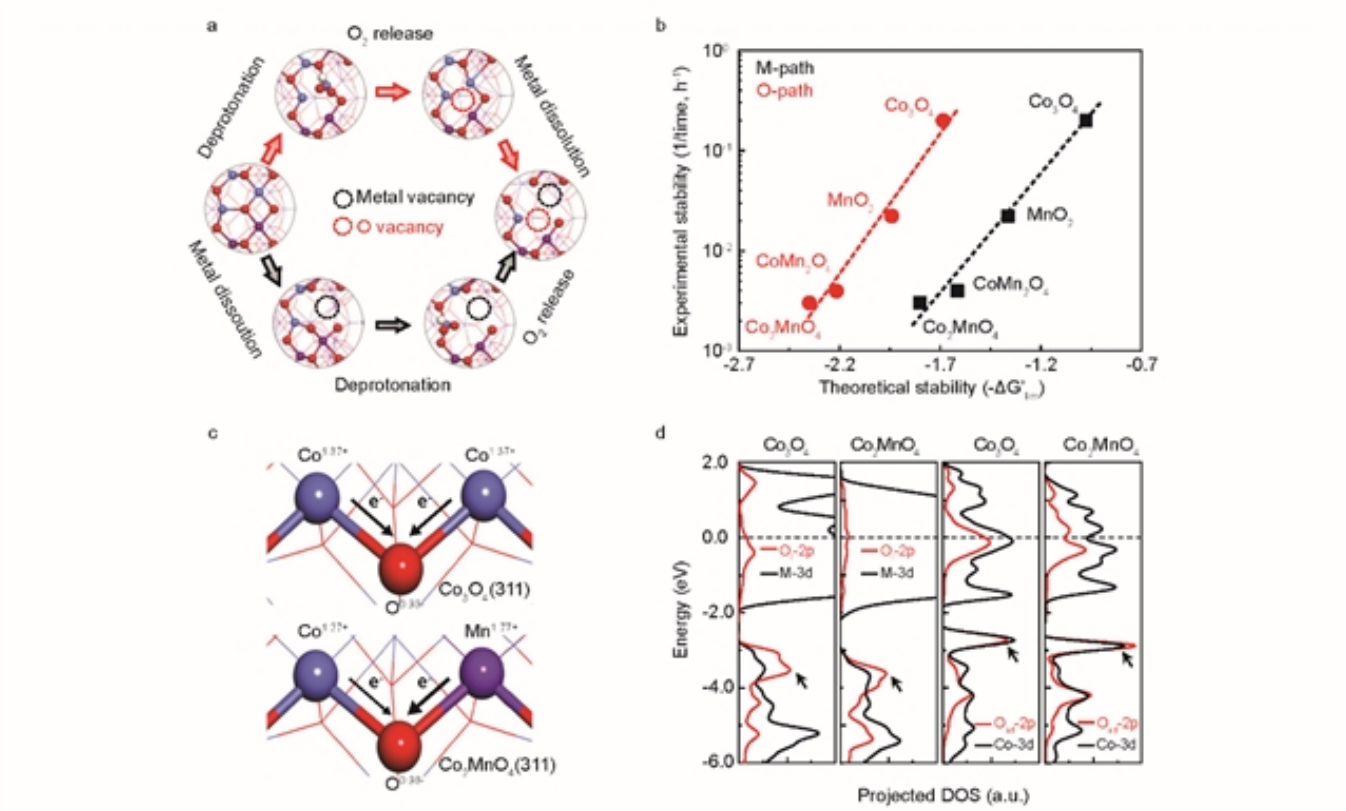


图4：（a）双通道Co2MnO4溶解路径；（b）理论稳定性与实验稳定性的对比；（c）掺入Mn以后的电子转移变化；（d）Co/Mn和O的态密度结果。

（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41929-021-00732-9

作者：肖建平等 来源：《自然-催化》

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