氧化锰电催化剂用于PEM电解水制氢

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/25781.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！

氧化锰电催化剂用于PEM电解水制氢。
2024年1月17日，日本理化学研究所孔爽研究员、李爱龙研究员、Ryuhei Nakamura教授团队与中国科学院大连化学物理研究所龙军博士、肖建平研究员团队合作在Nature Catalysis期刊上发表了一篇题为Acid Stable Manganese Oxides for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis的研究成果。

该研究报道了非贵金属氧化锰催化剂在质子交换膜（PEM, Proton Exchange Membrane）电解水制氢中的应用。通过对氧化锰结构进行原子级别调控，提高了氧化锰催化剂的稳定性，实现了长时间、高电流密度的PEM电解水制氢，为替代昂贵的铱催化剂打下了坚实基础。

论文通讯作者是李爱龙、肖建平、Ryuhei Nakamura；第一作者是孔爽、李爱龙、龙军。

将太阳能转化为氢能，是应对化石燃料枯竭和气候变化的重要可再生能源策略。其中，光伏发电-电解水制氢是备受关注的一种环境友好的制氢技术。在众多电解水技术中，质子交换膜（PEM）型水电解以其高能效和大电流密度的特点而著称，同时能够迅速响应可再生能源发电的电压波动，因此备受期待。然而，该技术在强酸条件下工作，大部分催化剂不稳定。目前，只有贵金属铱（Ir）能在质子交换膜电解槽中稳定工作，这极大地限制了PEM电解水技术的大规模应用。因此，开发能够取代贵金属的廉价、高效、稳定的电解水催化剂，对发展大规模低成本PEM电解水制氢技术尤为关键。

氧化锰相对于稀有贵金属铱具有显著的资源和价格优势。首先，氧化锰是一种常见的材料，其原材料较为广泛，因此价格通常较低。与之相比，铱是一种稀有贵金属，其资源相对有限，主要来自于铂族金属矿石，因此价格较高。这种资源和价格优势使得氧化锰成为一种有望降低制氢成本的催化剂。然而，为了实现这一目标，关键在于提高氧化锰催化剂的稳定性，尤其是在质子交换膜的强酸性环境下。研究表明，通过对氧化锰的结构进行精密控制和调控，可以增强其在电解水中的稳定性。通过提高氧化锰晶格中平面氧的比例，氧化锰催化剂的稳定性提高了40倍。与此同时，在2伏的电压下，实现了2安培的电流密度，实现了与铱相媲美的催化活性。这意味着氧化锰不仅能够在较低成本下取得出色的催化效果，还能够适应质子交换膜电解水技术的酸性工作条件。这些优势有望推动可再生能源制氢技术的大规模应用，为可持续发展和清洁能源生产做出重要贡献。

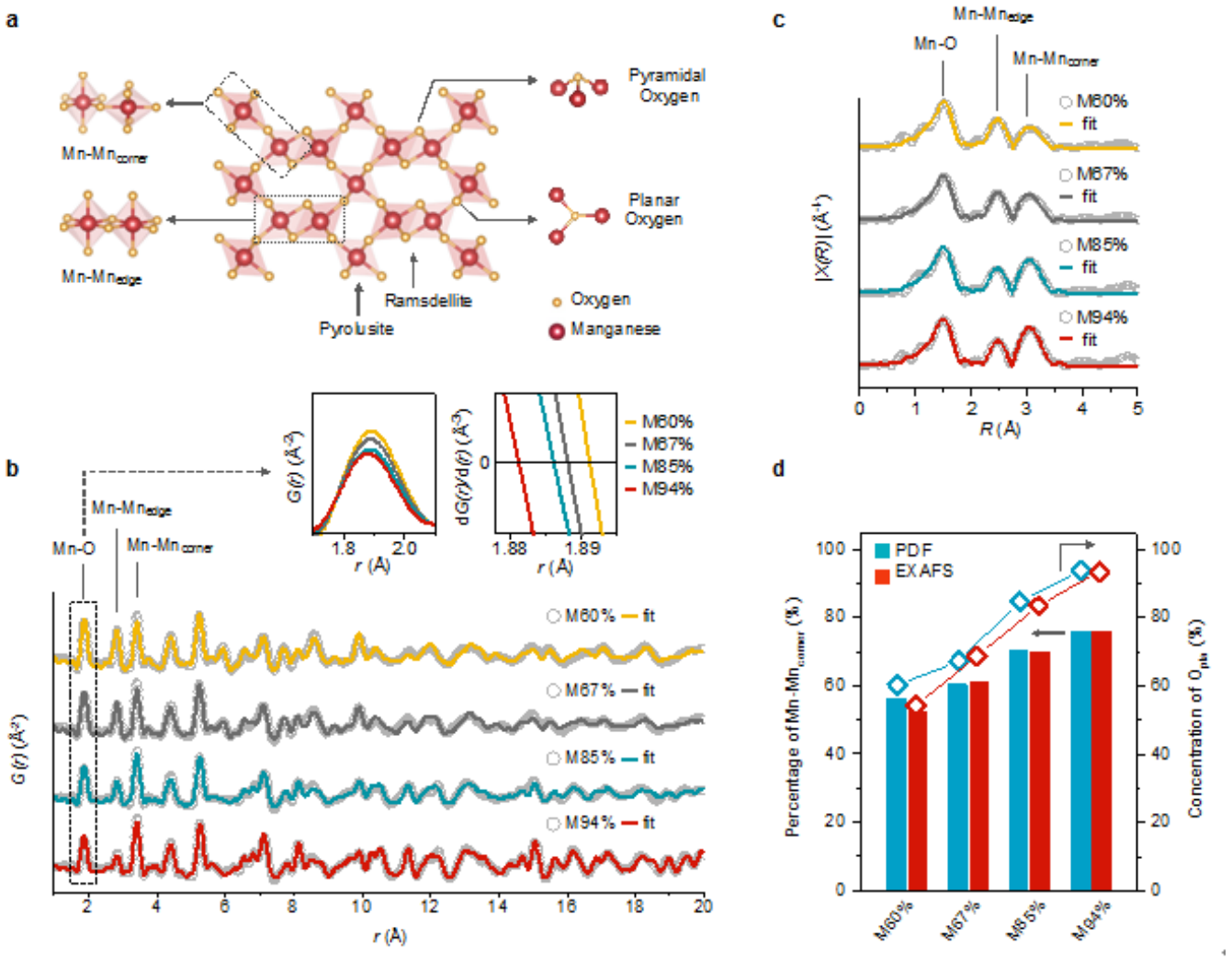


图1：合成的四种MnO2材料的同步辐射光源表征。（a）MnO2的晶体结构示意图。（b）样品的原子配对分布函数分析结果（PDF）。（c）锰K边缘扩展X射线吸收谱（EXAFS）。（d）从PDF和EXAFS获得的四种氧化锰材料的锰corner-配位的百分比以及平面氧（Opla）的比例。通过同步辐射光源表征，确定了合成催化剂中平面氧的比例。研究结果表明，将烧结温度从150 ° C提高到450 ° C，平面氧的比例从60%增加到94%。此外，还发现平面氧的比例越高，Mn-O键越短，锰与氧原子之间的结合更紧密，有助于防止催化剂的溶解。

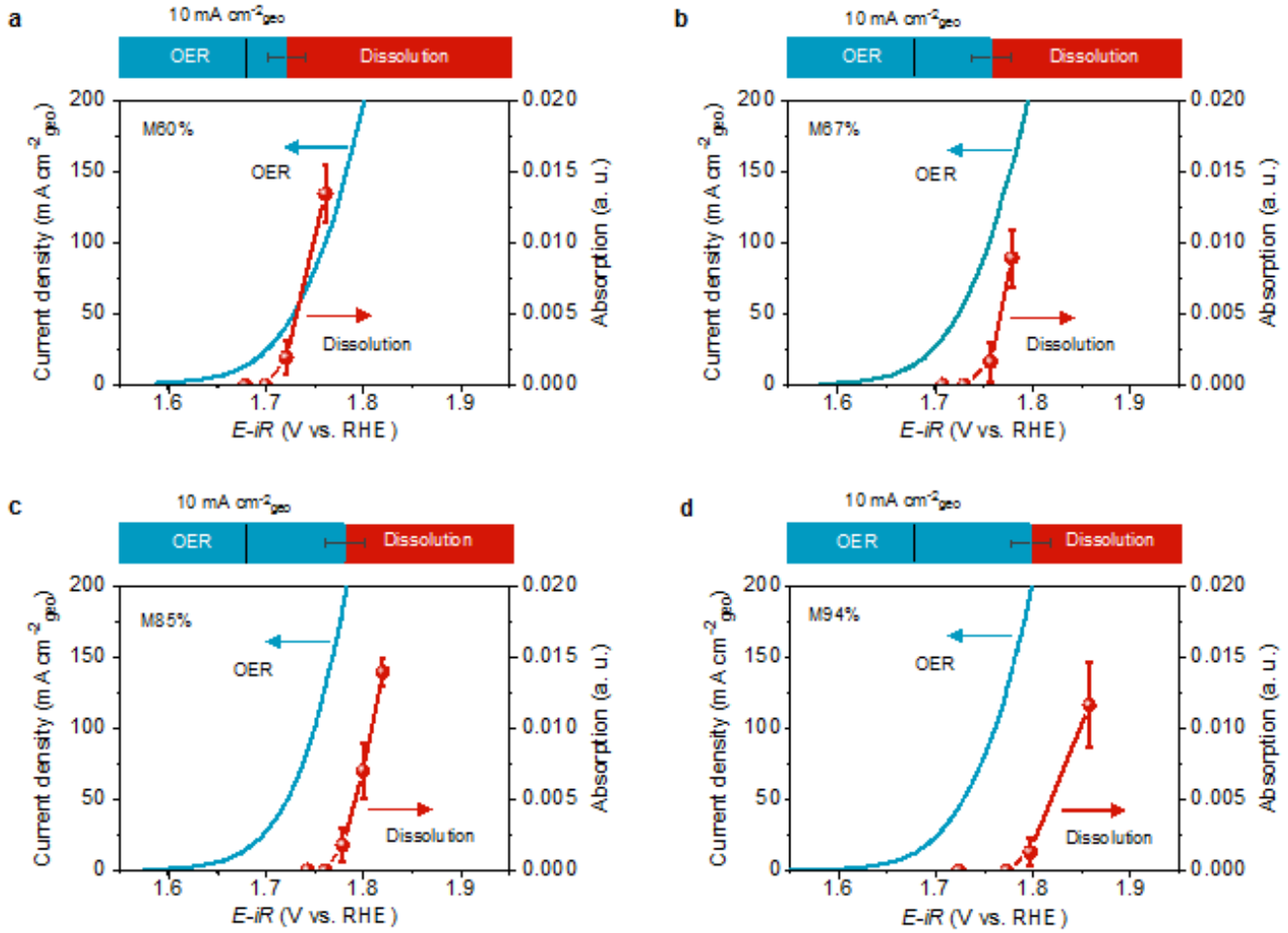


图2：四种MnO2催化剂的光谱电化学测量。四种氧化锰平面氧的浓度分别为（a）60%、（b）67%、（c）85%和（d）94%。每个图上方的条形图显示了稳定水分解（蓝色）和催化剂溶解（红色）的电位范围。随着平面氧比例的增加，催化剂溶解所需的电位呈正移位。这意味着通过增加平面氧的比例，可以抑制氧化锰的溶解，从而提高其稳定性。

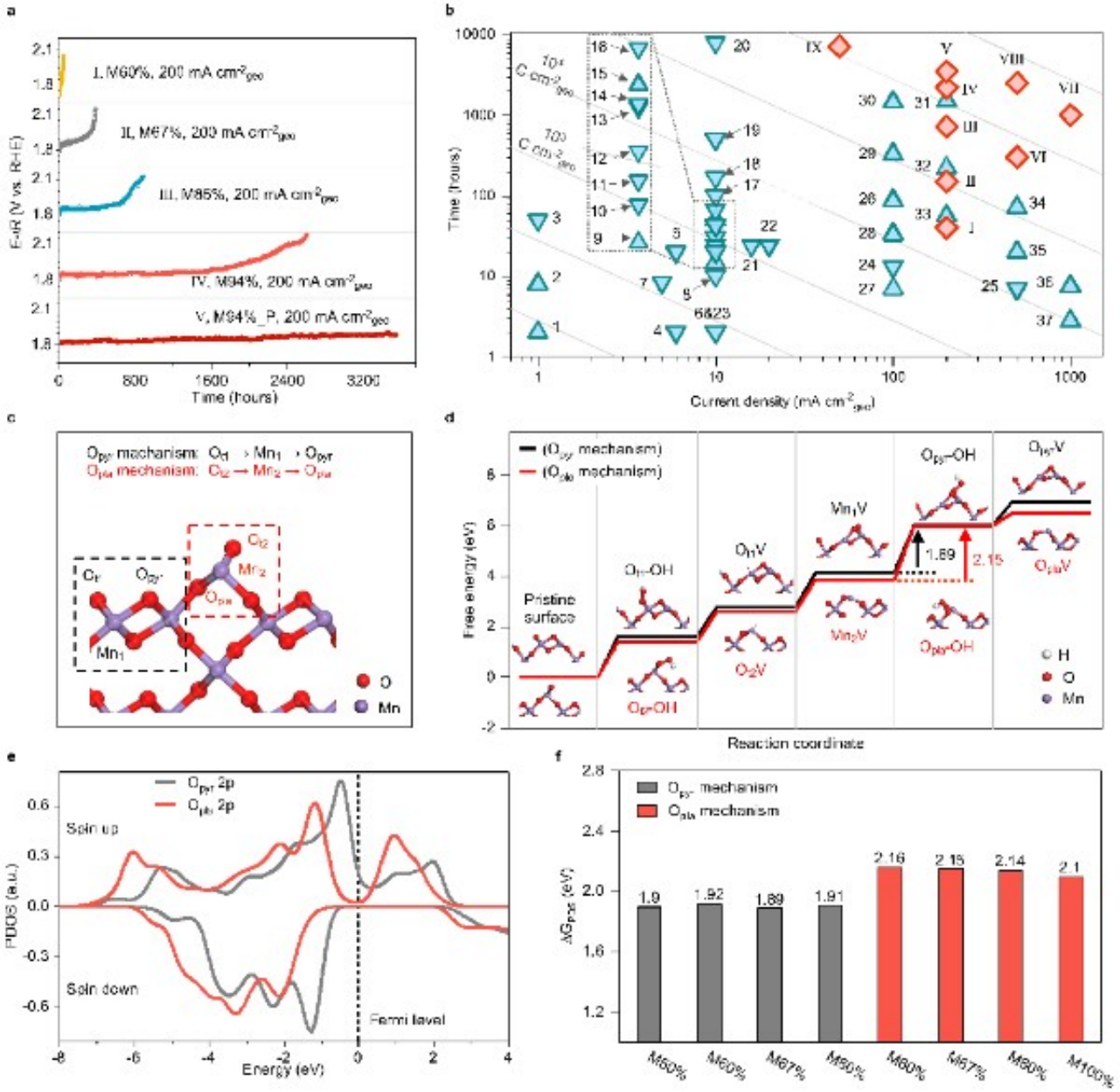


图3：MnO2在酸性电解液中的长期OER稳定性和理论分析。（a）四种MnO2催化剂的稳定性数据。（b）该研究结果与文献中报道的其他催化剂的稳定性比较，体现出明显优势。（c-d）理论分析结果。MnO2的溶解可以通过平面氧溶解路径或三角锥氧溶解路径发生。理论计算表明，氧化锰通过平面氧路径溶解比通过三角锥氧路径更加困难，反应能比三角锥氧（Opry）路径高0.26 eV。因此，增加平面氧的含量， MnO2的溶解更加困难，催化剂的稳定性得到提高。这与使用紫外可见光光谱（图2）观察到的氧化锰溶解电位的正向偏移一致。

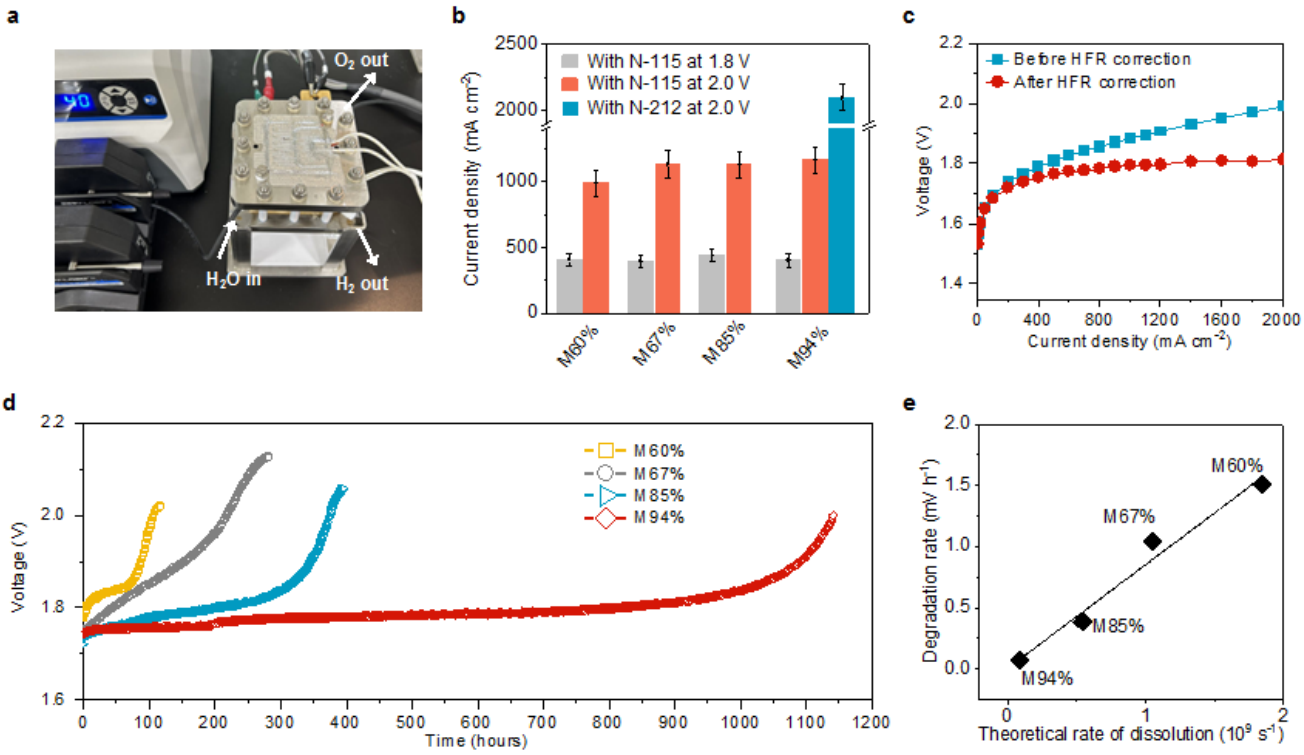


图4：MnO2用于PEM水电解的性能分析。（a）本研究中使用的PEM电解槽装置。在1.8V和2.0V电池电压下，四种催化剂的活性（b）和极化曲线（c）。催化剂的稳定性评价（d）和稳定性的理论拟合（e）。通过在80°C, 200mA/cm2的电流密度下进行耐久性测试，发现仅含60%平面氧的材料在不到100小时内失活，而含有94%平面氧的材料可以持续1000小时以上的电解。

（来源：科学网）

相关论文信息：https://dx.doi.org/10.1038/s41929-023-01091-3

其它相关链接：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ange.201813361

作者：李爱龙等 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