研究揭示镍-钨合金催化剂化学计量效应起源

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/27847.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！

研究揭示镍-钨合金催化剂化学计量效应起源。近日，中国科学技术大学教授高敏锐课题组发现在碱性氢气氧化反应中，镍-钨合金中钨的比例可以精细调控镍的未配对电子，进而调节合金的零电荷电势和羟基吸附能力，打破电解液中钾离子溶剂鞘，释放自由水，提升氢键网络的连通性，从而带来催化性能的增益。相关成果日前发表于《德国应用化学》。

氢-氧燃料电池以其能量转换效率高、加氢速度快、续航里程长、零碳排放等优点，成为极具吸引力的汽车动力源。与依赖铂催化剂的质子交换膜燃料电池相比，阴离子交换膜燃料电池容许使用非铂金属催化剂。然而，在碱性电解质中，阳极氢气氧化反应（HOR）动力学比在酸性介质中降低约100倍。目前，镍基HOR催化剂在碱性中表现出极具潜力的性能。然而，要达到商业应用要求，其活性和稳定性仍需进一步提升。

研究人员通过微波热策略制备了镍-钨氢氧化物前驱体，再经过退火即可制备镍-钨合金。不同化学计量比的镍-钨合金的HOR活性依次为Ni19W＜Ni9W＜Ni3W＜Ni4W＜Ni17W3，其中Ni17W3的性能最佳，优于商业铂碳催化剂。

通过原位拉曼光谱对界面水结构的探究发现，与其他镍-钨合金相比，Ni17W3表面斯特恩层自由水分子比例最高，表明其氢键网络的连通性最好。此外，系列电化学表征表明，Ni17W3具有最强的羟基结合能和最小的表面功函数与零电荷电势。较小的零电荷电势有利于界面水结构的重组，而吸附的羟基则易与溶剂中钾离子配位，打破其溶剂鞘，释放自由水，有利于构建更联通的氢键网络结构。

为进一步验证镍-钨比在电子结构调制方面的作用，研究人员通过电子顺磁共振、温度相关磁化率测量，确定Ni17W3的未配对镍 3d电子平均数为3.7，大于其他镍-钨合金。未配对电子的增加改变了镍三维轨道电子构型，不但减小了表面功函、带来零电荷电势的减小，并且导致d带中心的上移、提高了羟基的吸附能。

因此，通过将镍与电负性小的钨合金化，微调镍的未配对电子，实现有利于羟基吸附的零电荷电势和表面电子态。吸附的羟基可以与电解液中的钾离子配位，打破钾阳离子的溶剂鞘，增加自由水分子，构建连通性更好的氢键网络，从而有利于氢离子/氢氧根中间体通过Grotthuss机制传输，提升了催化性能。

研究人员介绍，该工作揭示的新机制对于突破当前非贵金属碱性HOR催化剂的性能极限和创制新一代非铂催化剂具有重要的借鉴意义。（来源：中国科学报 王敏）

相关论文信息：https://doi.org/10.1002/anie.202407613

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转发