

质子交换“唤醒”锰基催化剂：无铂ORR催化剂设计新突破

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/42674.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！

质子交换“唤醒”锰基催化剂：无铂ORR催化剂设计新突破。在双碳目标驱动下，氢燃料电池和金属-空气电池等清洁能源技术备受关注。然而，这些器件的核心反应——氧还原反应（ORR）长期依赖昂贵的铂族金属催化剂，严重制约产业化进程。锰基氧化物虽储量丰富、成本低廉，但本征活性不足、稳定性差的问题亟待解决。同济大学马吉伟团队另辟蹊径，采用质子交换策略对尖晶石型锰酸锂（ LiMn_2O_4 ）进行精准改性，在不改变材料组分的前提下，实现了催化性能的显著提升。该工作为设计高效非贵金属ORR催化剂提供了全新思路。

核心策略：通过酸处理实现 LiMn_2O_4 的质子化（ H^+ 部分取代 Li^+ ），系统调控晶体结构与电子构型。

理论支撑：DFT计算证实质子化使Mn d带中心向费米能级移动（从 -1.145 eV 至 -0.835 eV ），理论过电位从 2.16 V 降至 1.23 V 。

关键发现：1. 结构变化：晶格常数从 $8.18\text{ \AA}$ 收缩至 $8.04\text{ \AA}$ ，Mn氧化态从 $+3.51$ 升至 $+3.86$ ，Mn-O键缩短，配位数增加

2. 性能突破：半波电位（ $E_{1/2}$ ）达 0.81 V ，为纯锰基氧化物优异水平；20000次循环后电位偏移 $<4\text{ mV}$ ，100小时运行后电流保持率 85.14%

3. 机理揭示：质子化优化表面电子结构，缓解O中间体过度稳定化，降低OH吸附能垒（决速步）

XRD显示随质子化程度增加，衍射峰向高角度偏移，晶胞逐渐收缩。XANES证实Mn氧化态系统性升高，EXAFS揭示Mn-O键缩短、配位数增加。ICP-OES检测到Li大量浸出（从 35.26% 降至 $\sim 1.5\text{--}2\%$ ），而TG分析证实 H^+ 掺入（失重 5.54% ）。

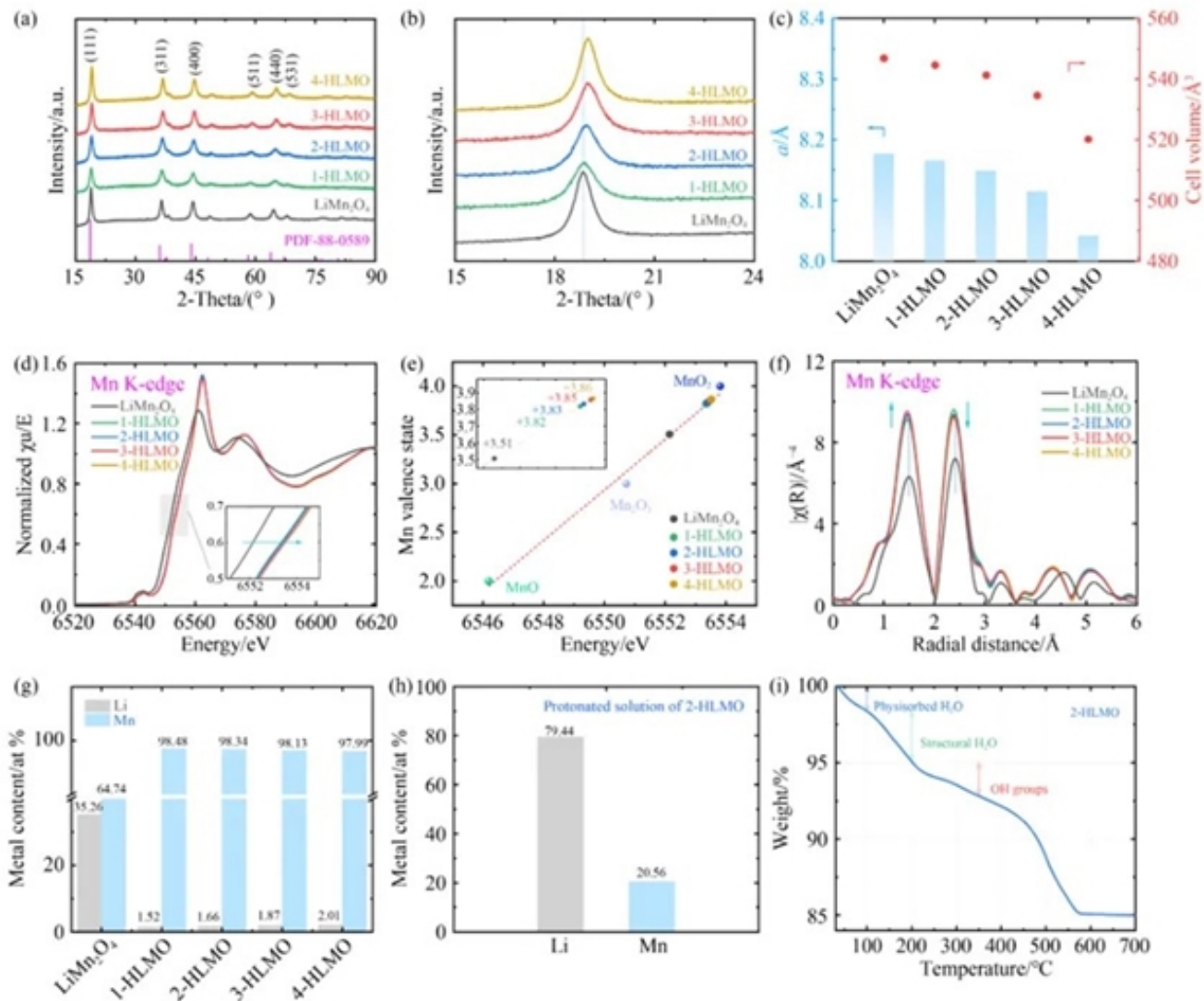


图1.质子化LiMn₂O₄的物理表征

2-HLMO（中等质子化程度）表现最佳：半波电位0.81 V，Tafel斜率降低表明动力学改善。RRDE证实四电子路径主导（电子转移数>3.7）。加速耐久性测试（ADT）20000次循环后性能几乎无衰减，计时电流法100小时后保持85.14%初始电流。

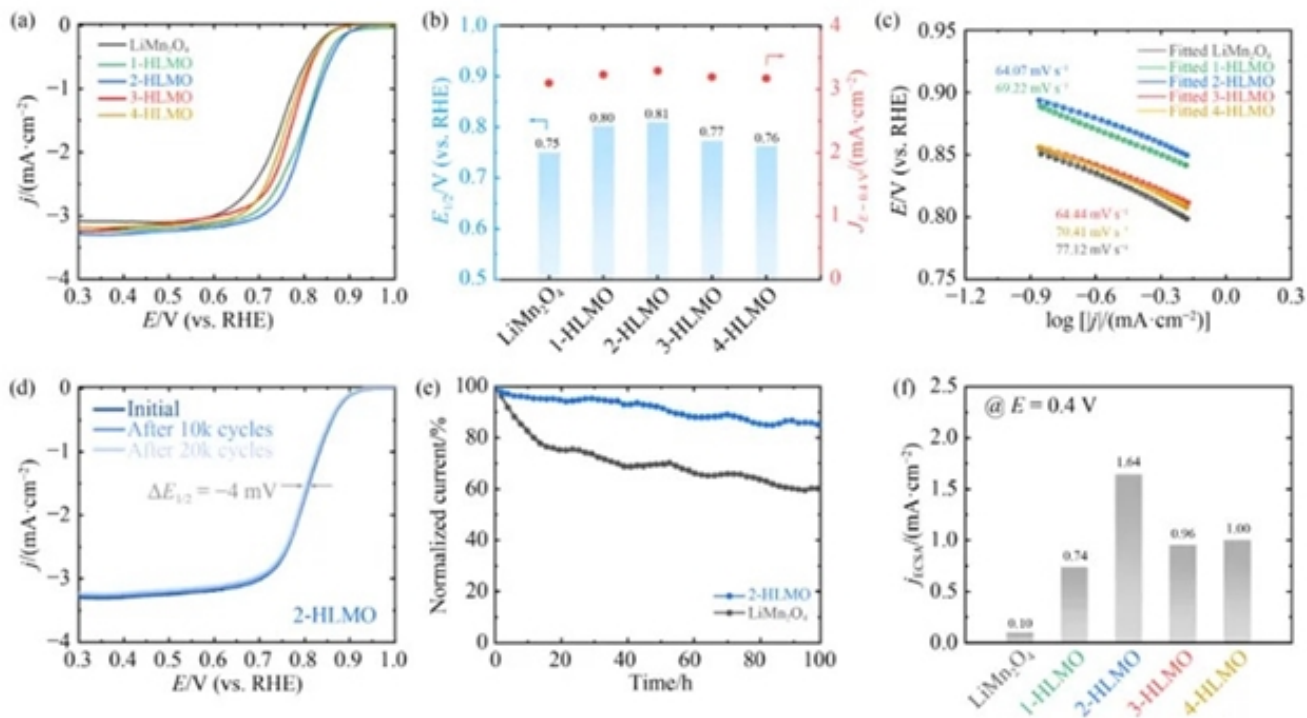


图2. ORR活性与稳定性

SEM/TEM显示质子化使颗粒从70-80 nm细化至30-40 nm, BET比表面积从70.48增至93.43 m²/g。XPS显示表面羟基含量从22.36%增至30.37%, 亲水性改善促进氧吸附与电解质润湿。

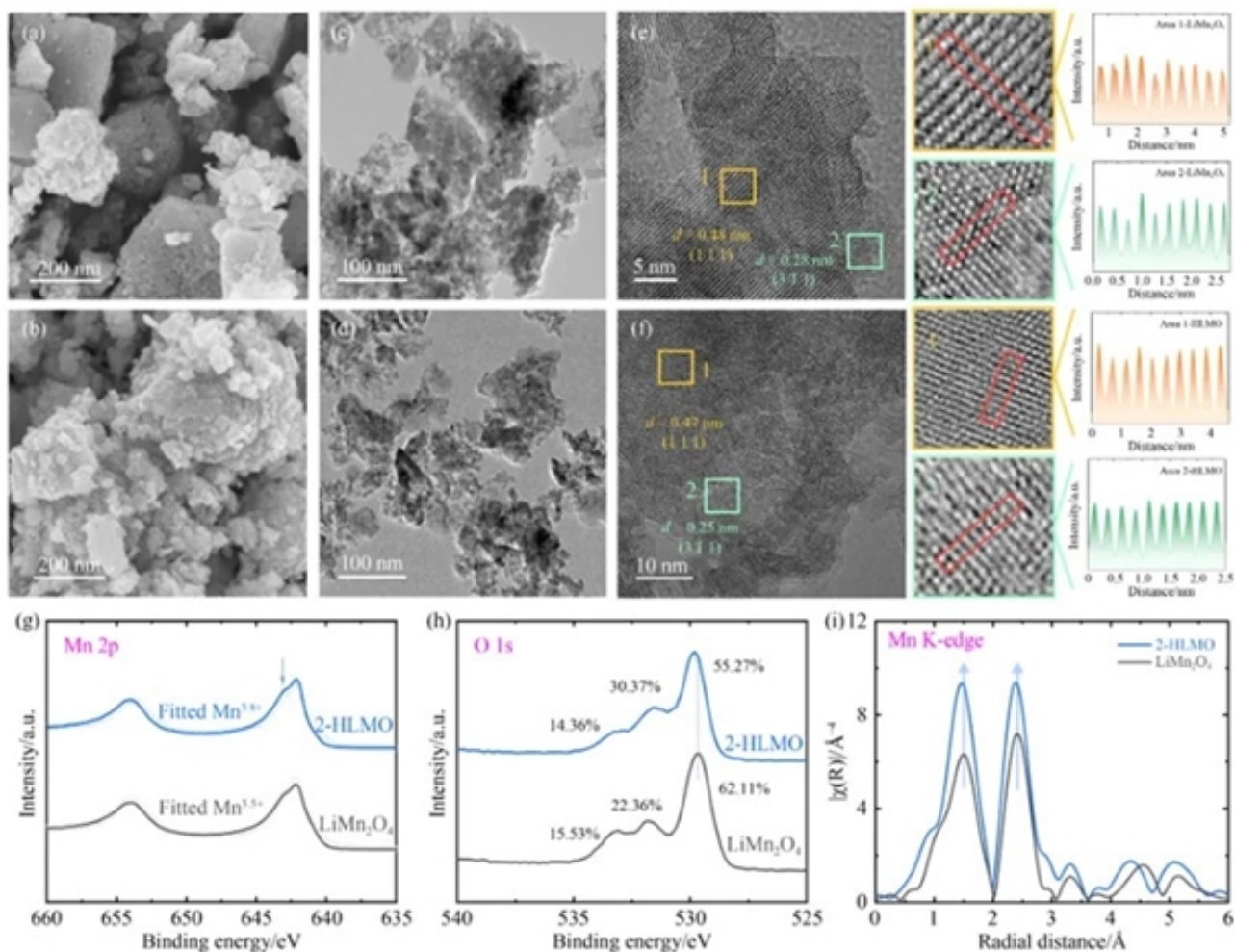


图3.微观结构与电子态演变

10000次循环后形貌保持，晶体结构完整。XPS显示Mn进一步氧化（更稳定的Mn⁴⁺比例增加），Li几乎完全溶出（原子比1.13%），但尖晶石框架未坍塌，表面羟基化增强（49.64%）。

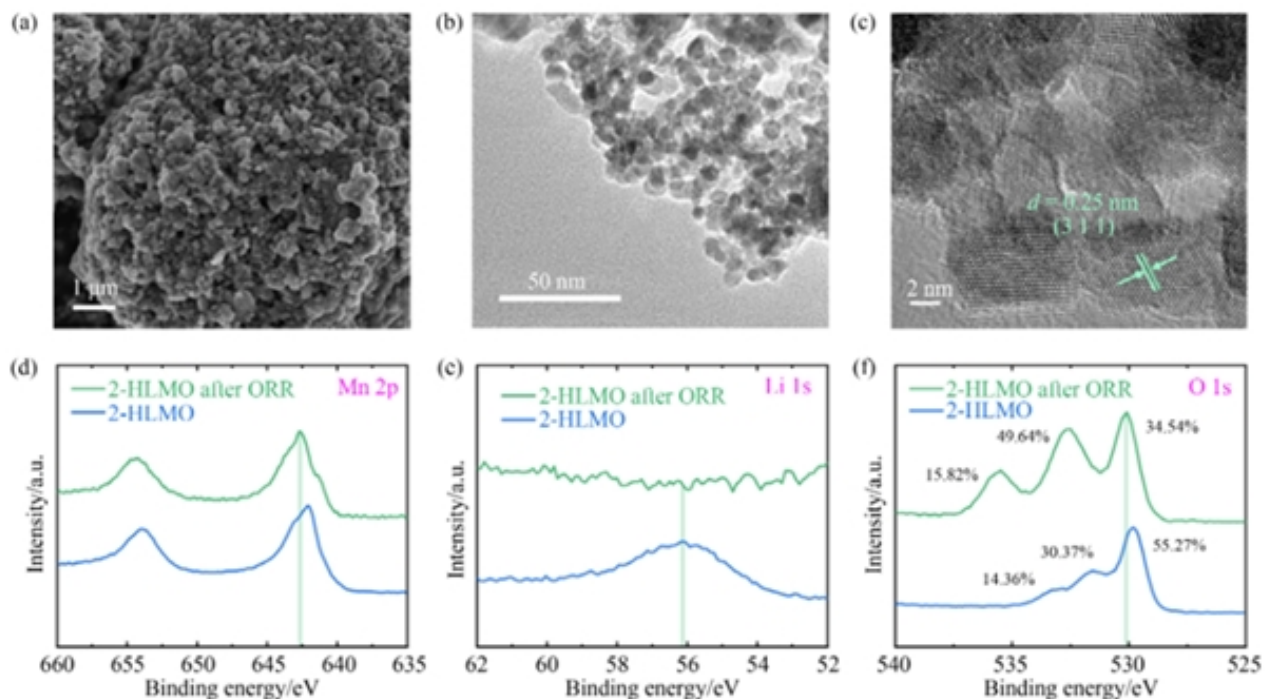


图4. ORR后结构稳定性

电荷差分密度显示LiMn₂O₄表面O过度稳定化（电子转移过多），而2-HLMO吸附更平衡。自由能图证实2-HLMO的OH吸附过电位显著降低（1.23 V vs 2.16 V）。PDOS显示质子化后Mn d电子态密度展宽，利于电子转移。

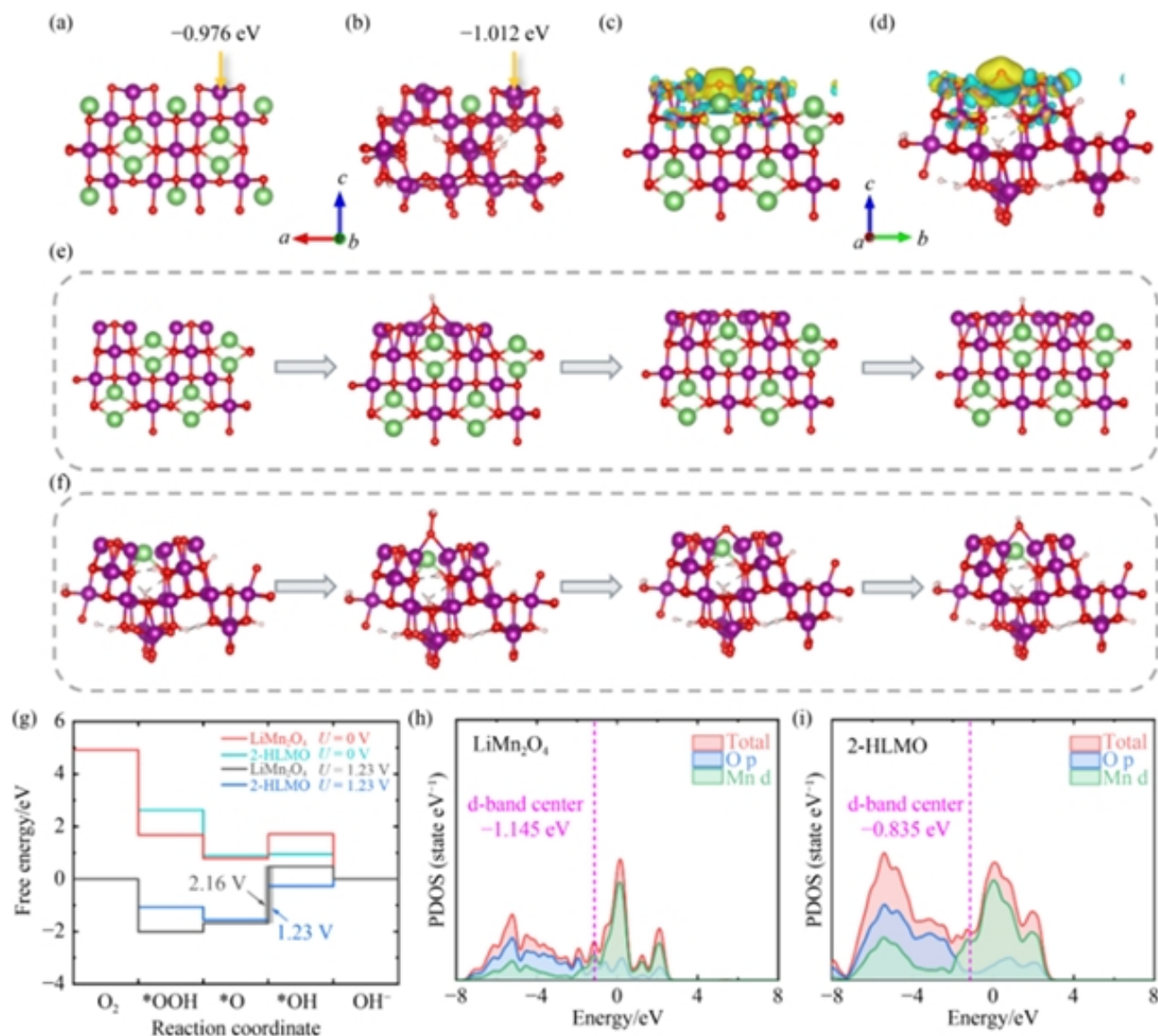


图5.理论计算揭示增强机制

核心创新点

- 1.策略简洁：质子交换作为后合成改性手段，不引入外来金属，保持材料本征组成
- 2.性能优异：0.81 V半波电位逼近铂基催化剂，稳定性远超未改性样品
- 3.机理清晰：实验与理论结合，阐明"质子化→电子结构优化→吸附能调控→动力学提升"的完整链条

应用前景

1. 为锂嵌入氧化物（如LiCoO₂、LiNiO₂等）的催化改性提供通用方法
- 2.推动锰基材料在燃料电池阴极、金属-空气电池等领域的实际应用

3.助力"无铂化"电催化剂的商业化进程

未来方向

- 1.探索其他质子交换介质（如有机酸、熔融盐）对结构的影响
- 2.结合原位表征技术实时监测质子化过程中的结构演变
- 3.拓展至其他过渡金属氧化物体系（如 Co_3O_4 、 MnO_2 等）（来源：EngineeringJournals微信公众号）

相关论文信息：<https://journal.hep.com.cn/fie/EN/10.1007/s11708-026-1039-3>

作者：马吉伟等 来源：《工程·能源》

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