

高效率长寿命金属玻璃电解水催化剂研究取得进展

开发新型可再生清洁能源是当前材料领域关注的焦点问题。氢气，由于极高的质量能量密度、产物无污染等优势成为了极具潜力的可替代清洁能源，而利用高性能催化剂实现低能耗的水分解制氢是当前获得氢能源的主要手段之一。

如何提高催化剂的性能，包括催化活性及其长期稳定性是影响氢能源应用的关键问题之一。迄今为止，已知的高催化活性的材料体系，包括商用的Pt/C催化剂多以晶态结构为主体，由于其特征高活性位点和单一的亚稳局域结构有关，因而很难解决其长期稳定性问题。

中国科学院物理研究所研究员汪卫华研究组与中国科学院北京纳米能源与系统研究所研究员孙春文课题组及北京计算科学研究中心青年千人计划研究员管鹏飞课题组合作，研究发现Pd基非晶态合金（又称金属玻璃Metallic Glass, MG）作为电化学分解水的催化剂，不仅表现出优异的催化活性，并且具备独特的自稳定性。

金属玻璃是通过快速冷却高温熔体形成的合金材料，其独特的微观结构，即短程、中程有序而长程无序的原子排列，使得金属玻璃具有不同于晶态合金的独特性能，如高强度、高弹性、耐蚀性及软磁特性等，因而在一些高科技材料领域有着广阔的应用前景。Pd基金属玻璃作为催化材料具有优异、独特的性能，可能是潜在功能催化材料。

该研究工作主要由博士研究生胡远超、曹乘榕，硕士研究生王义智及博士苏锐共同完成。他们选用具有优异玻璃形成能力的合金体系——Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀非晶条带作为电化学分解水的催化材料。基于实验与理论模拟相结合的研究模式，探索了该材料的催化活性及其稳定性，揭示了其微观机理。研究发现，该材料具有可以和商用10wt% Pt/C催化剂相比拟的起始催化活性，但拥有更加优异的长期稳定性。

该金属玻璃催化剂即使在循环了10000周之后，仍然具有较低的过电压（图1）；更为重要的是，其催化活性具有和商用Pt/C催化剂快速衰减截然不同的先增加后缓慢衰减的趋势，即便在使用超过4万秒后，其效率仍然可以保持在100%左右（图1）。与目前文献中已经报道的大约100种催化材料进行对比（图2），说明该金属玻璃的性能要优于其中的大多数晶态催化材料，并呈现出独特的自稳定性。基于X射线光电子能谱、电化学阻抗谱分析及第一性原理计算，发现金属玻璃表面丰富的局域结构与化学不均匀性及其演化是其优异性能的微观结构起源。第一性原理计算进一步表明，金属玻璃表面具有丰富的与局域化学元素分布相关的高活性位点（图3，自由能 ΔG_H 趋近0），而在催化反应过程中发生的选择性去合金化，使得反应初期（Ni, P元素的减少）材料表面高活性位点的比例增加，进而呈现出催化活性上升的趋势；另一方面，金属玻璃表面本征的不均匀性造就的丰富高活性位点类型，与晶态材料较单一的活性位点类型相比，具有减缓性能衰减的优势。相关结果近期以A Highly Efficient and Self-Stabilizing Metallic Glass Catalyst for Electrochemical Hydrogen Generation 为题发表在《先进材料》上【Advanced Materials (2016)】。

该项研究工作得到国家自然科学基金项目、“973”项目、青年千人计划和中科院及北京计算科学研究中心的资助。

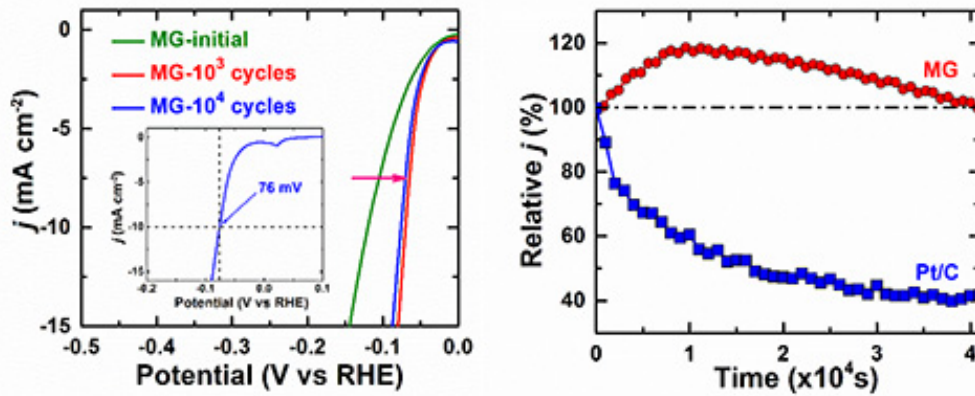


图1. 金属玻璃的极化曲线（左）；金属玻璃和商用Pt/C催化剂的稳定性对比（右）

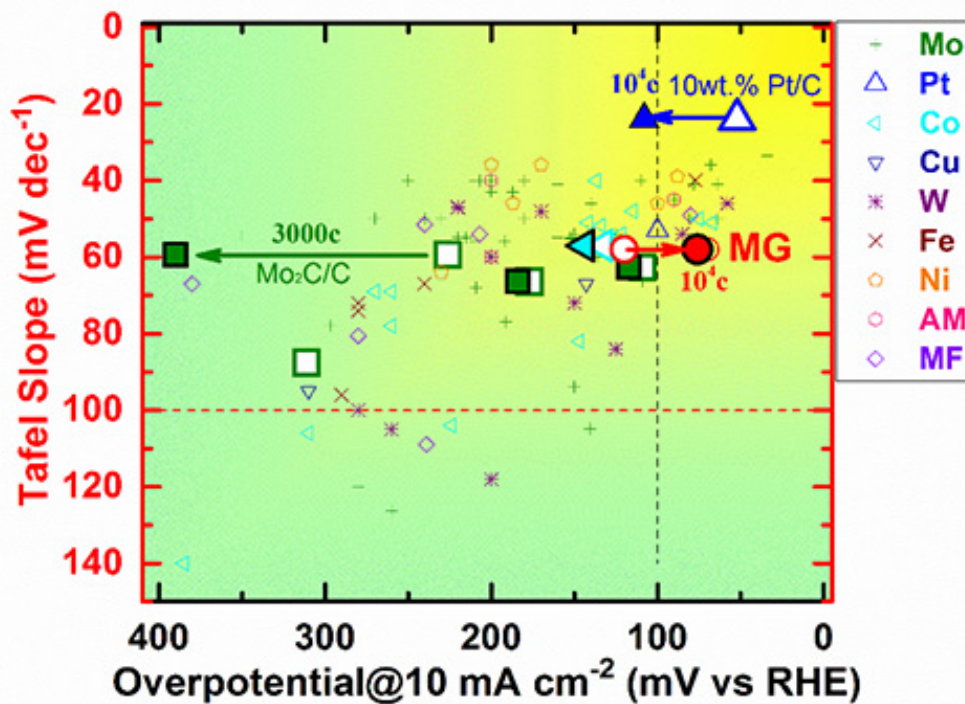


图2. 金属玻璃与其它100多种催化剂的性能对比

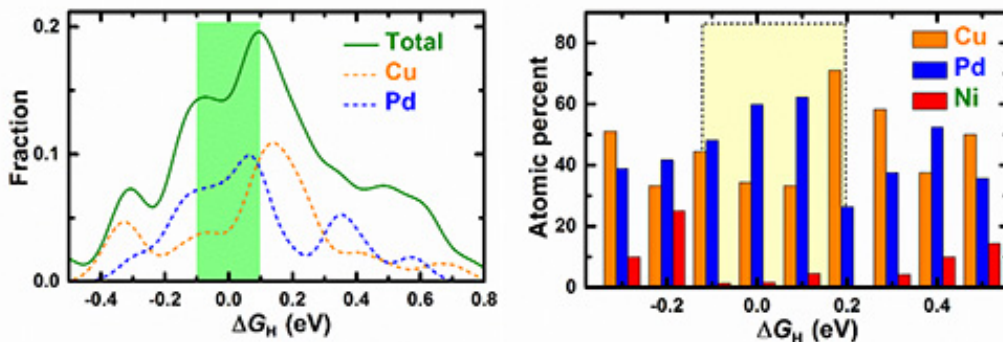


图3. 金属玻璃表面吸附自由能的分布(左)及其相应的局域化学元素分布(右)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/100192.html>