

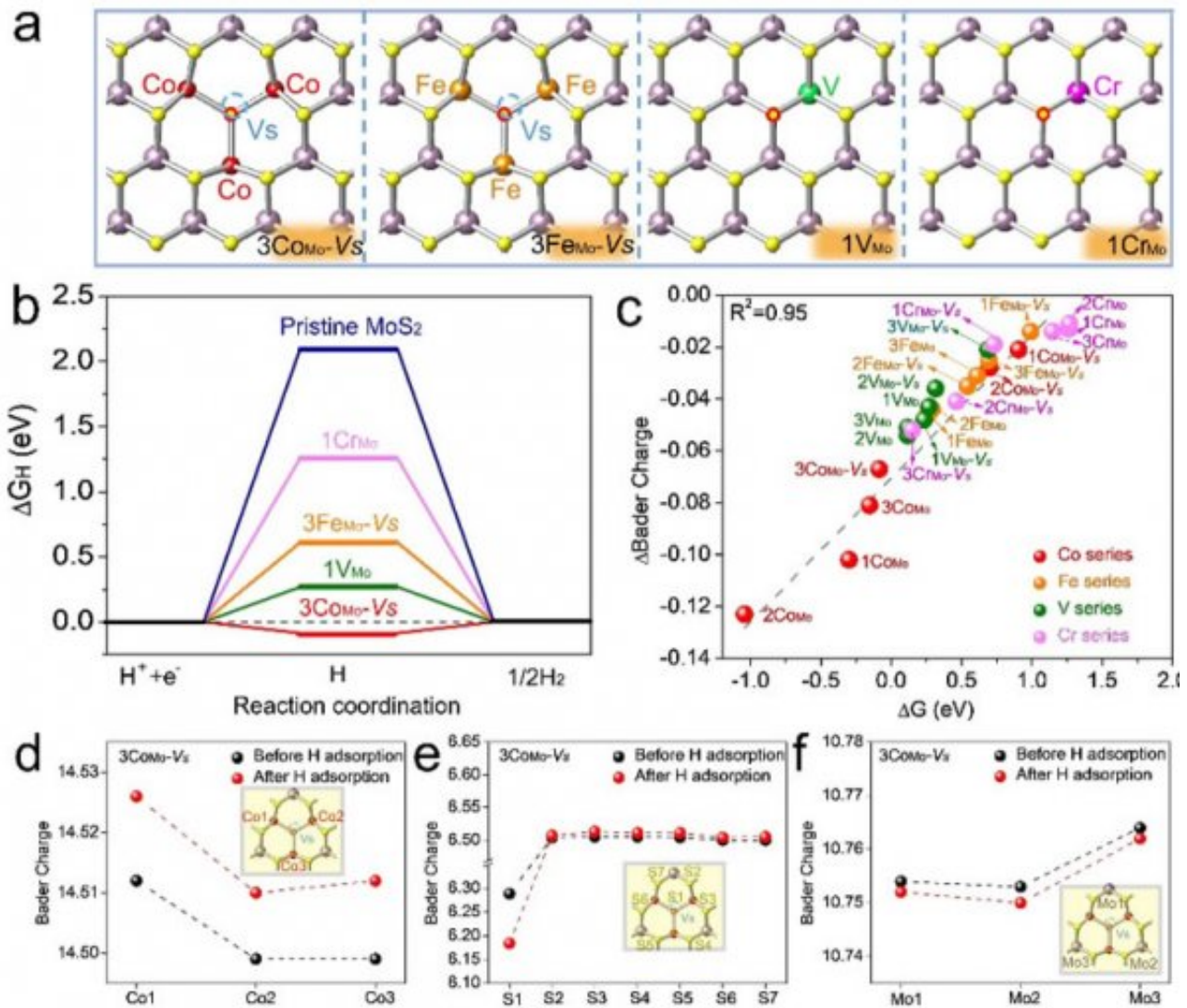
上海硅酸盐所等在高活性析氢催化剂设计方面取得进展

设计低成本、高活性析氢催化剂高效制氢是建立氢能源系统的重要组成部分，二维层状硫属化合物MoS₂具有制备简单、结构稳定、催化活性可调的优势，因此被视为非常有潜力的酸性电解水制氢催化剂。然而其高活性位点大部分限定在有限的边界处（edge），如何实现MoS₂面内（Basal Plane）位点活化是推动其实际应用的关键。

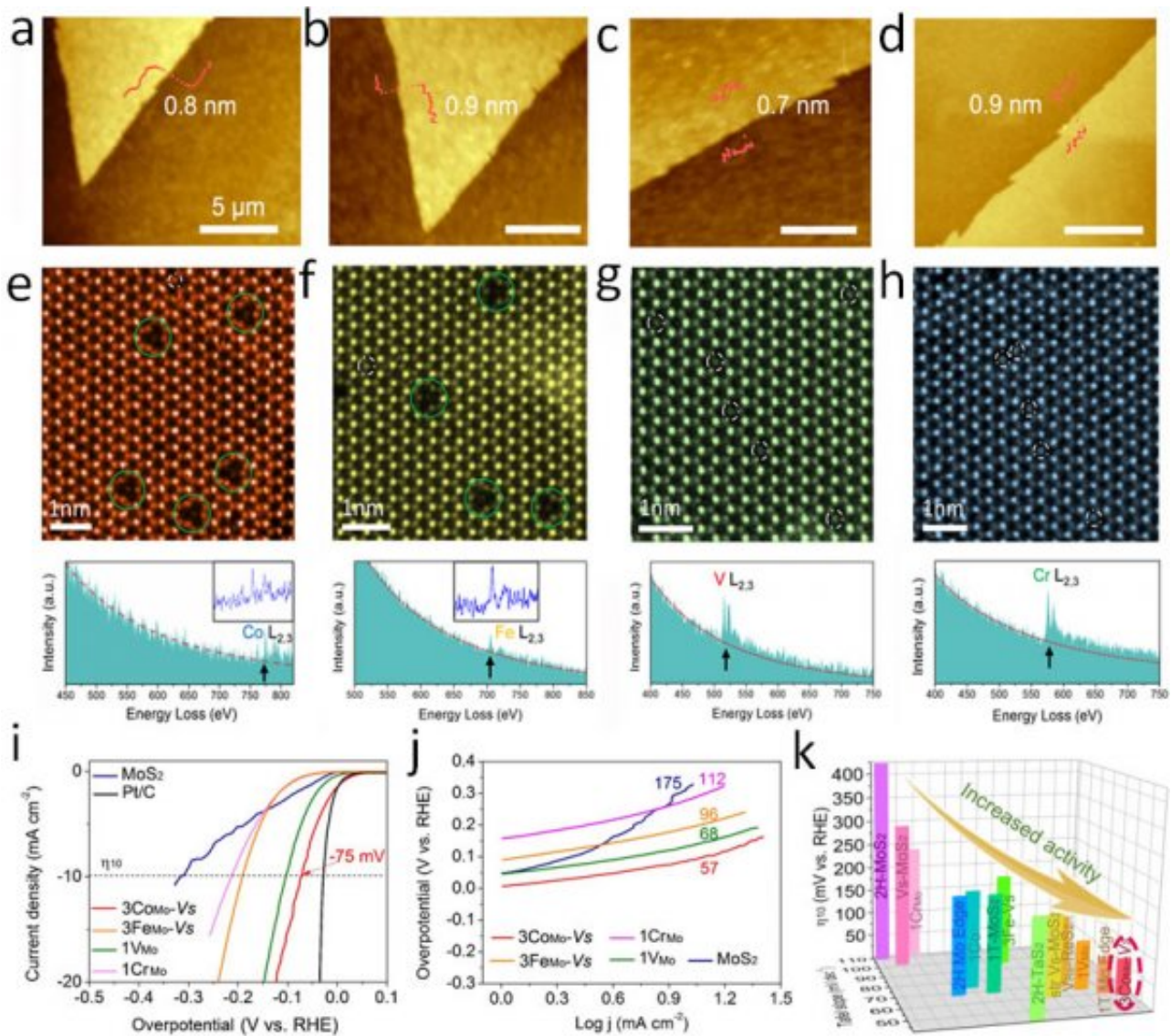
近日，中国科学院上海硅酸盐研究所研究员刘建军带领的计算电化学团队和新加坡南洋理工大学教授范红金的纳米材料研究团队合作研究，在MoS₂面内催化结构设计方面取得进展。理论计算发现催化吸附位点（S）与相连接的过渡金属组成区域活性中心，首次提出区域电负性概念进行催化剂设计，选择不同过渡金属原子（V, Cr, Co, Ni）掺杂MoS₂面形成不同局域结构，通过不同TM-S化学键特征调控MoS₂基面电荷转移能力，实现析氢催化活性优化。基于理论计算、实验合成与电化学表征紧密合作，发现具有中心硫空位的三角钴掺杂MoS₂基面中（3CoMo-*VS*）表现出卓越的析氢催化性能，在10 mA cm⁻²电流密度下过电势仅为75 mV，Tafel斜率是57 mV dec⁻¹，是目前报道二维MoS₂电解水制氢催化性能优异材料之一。研究成果发表在Nature Communications上，并得到审稿人积极评价。

此外，刘建军团队系统研究了MoS₂四种经典掺杂缺陷与边界结构（过渡金属原子替换Mo，S-空位，Mo-边缘和S边缘）不同过渡金属元素对电子态和阴阳离子电催化活性的调控。提出区域电负性（ χ ）作为一个催化活性描述符，建立了配位环境、掺杂原子电负性、原子半径和价电子数与区域电负性的定量关系，为高活性筛选提供理论基础。相关成果发表在Chemistry of Materials上。

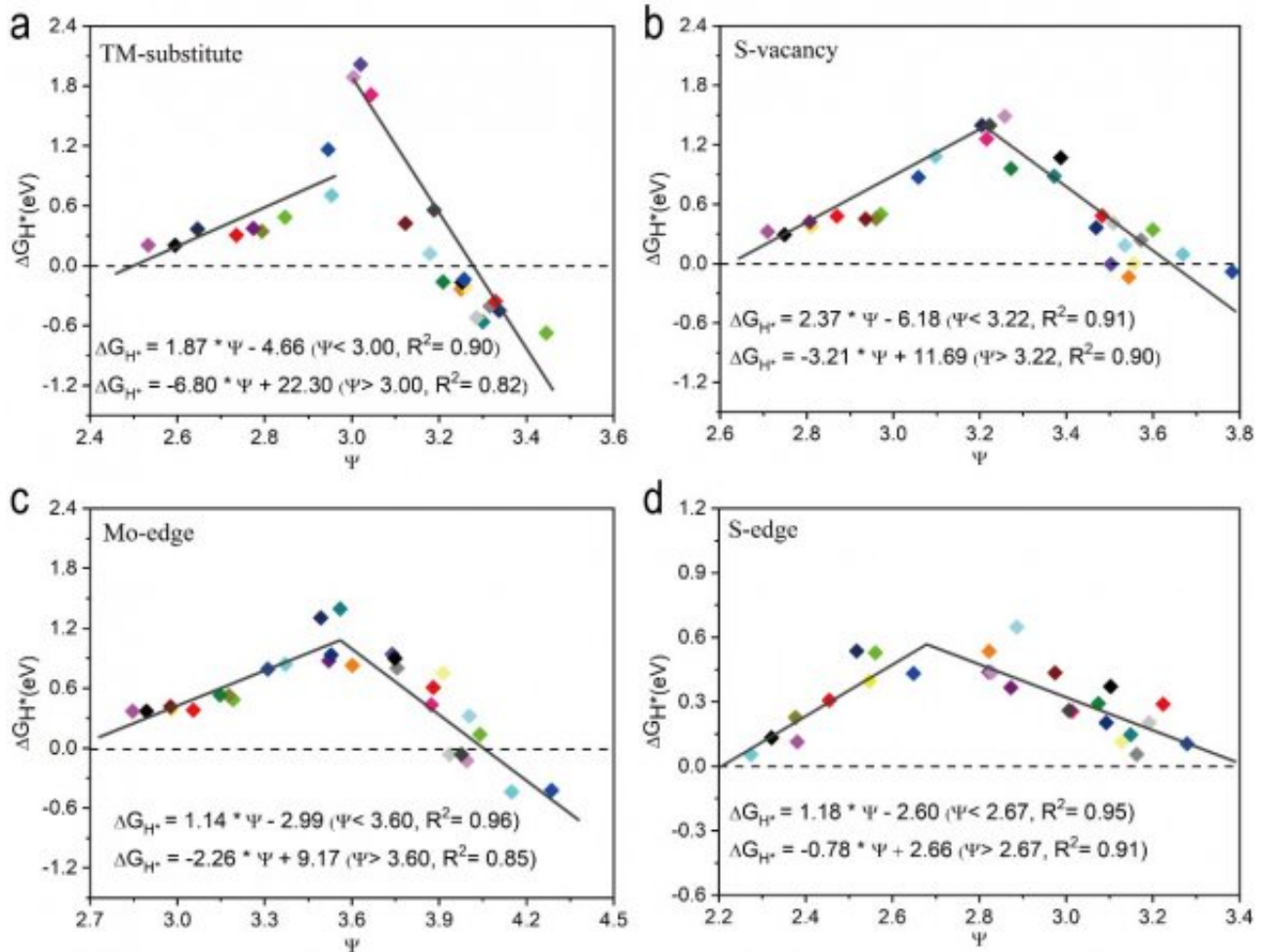
以上研究工作得到国家自然科学基金面上与青年基金、上海市科委国际合作项目等的资助。



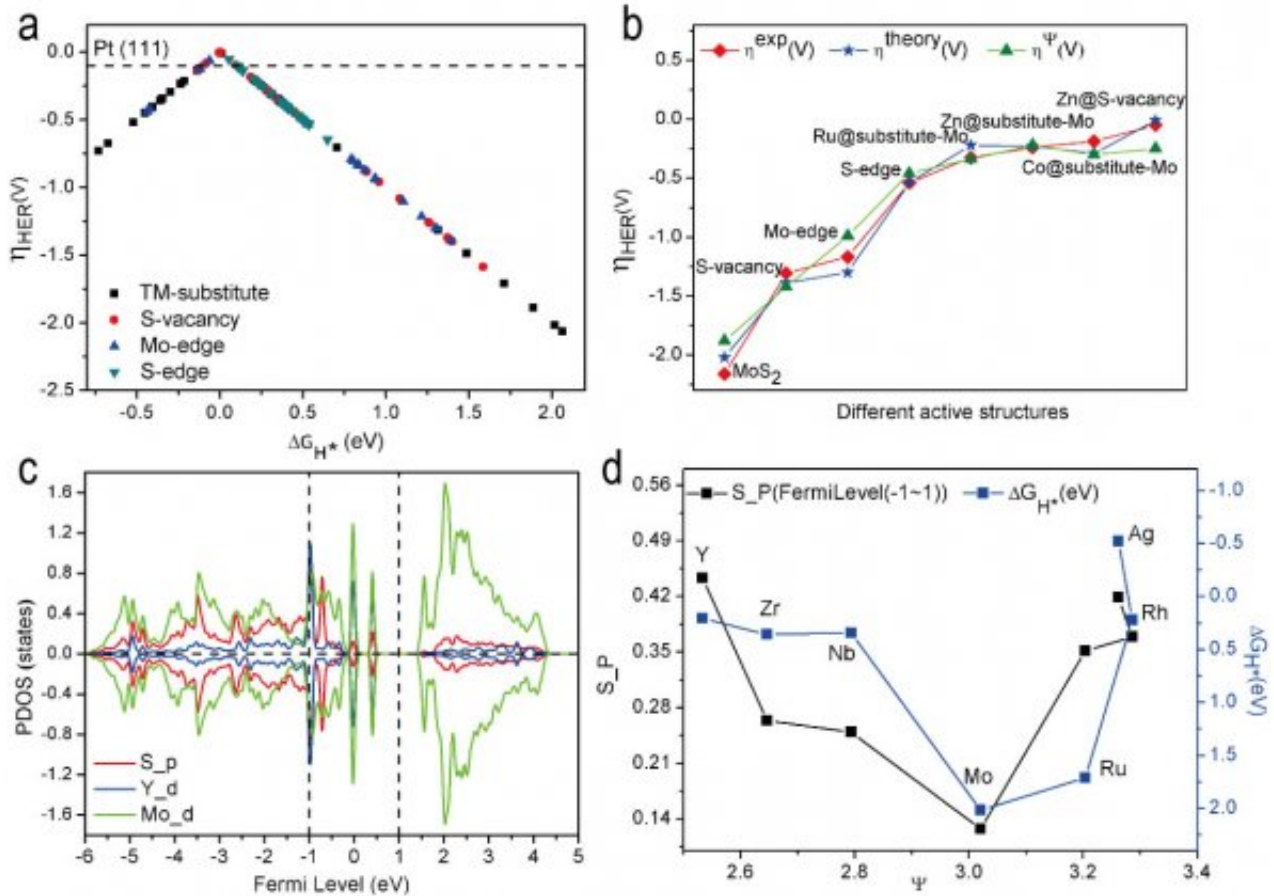
DFT计算预测局域结构掺杂对MoS₂的HER活性的影响。(a)具有3CoMo-Vs, 3FeMo-Vs, 1VMo和1CrMo局域构型 (b)相应构型的析氢吉布斯自由能示意图。(c)硫原子周围析氢前后局部构型的巴德电荷改变量与析氢自由能之间的关联性。在3CoMo-Vs掺杂MoS₂结构中,析氢前后(d)Co原子,(e)近邻S原子以及(f)次近邻Mo原子的巴德电荷变化。



不同过渡金属原子掺杂MoS₂形成局域结构的单层图像示意图。(a) 3CoMo-Vs, (b) 3FeMo-Vs, (c) 1VMo和 (d) 1CrMo样品的AFM图像。(e-h) 含TM的MoS₂样品的原子分辨率STEM图像, 以及相应的电子能量损失谱。这些图像证实, Co和Fe原子倾向于形成三角形簇, 其中三个TM原子连接一个中心硫空位(3TMMo-Vs, 用绿色圆圈突出显示), 但V和Cr仅形成无硫空位的取代单原子(1TMMo, 突出显示白色虚线圆圈), 与理论预测稳定性相符。相应不同局域结构的MoS₂的HER催化活性表征。(i) 未掺杂MoS₂, 具有3CoMo-Vs, 3FeMo-Vs, 1VMo, 1CrMo构型和Pt/C的MoS₂的极化曲线。(j) 极化曲线的阴极扫描的Tafel示意图。(k) 在0.5 M H₂SO₄中HER催化剂的 η_{10} -Tafel斜率比较, 具有3CoMo-Vs局域结构的MoS₂具有最高的HER活性。



过渡金属元素掺杂在不同缺陷结构的MoS₂体系中，局域电负性 与析氢自由能 ΔG_{H^*} 的关联性。



实验数值和理论计算局域电负性 的关联性研究。(a) TM掺杂具有不同缺陷结构的MoS₂理论计算过电位与析氢自由能的关联性。(b) 理论过电位和相应的实验过电位以及利用 计算的过电位。(c) Y@ substitute-Mo的投影电子态密度。(d) 局域电负性 与活性电子数以及析氢自由能关联性。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/156059.html>