

苏州纳米所金属型W/WO₂固体酸催化剂促进碱性电解水制氢

氢气作为高热焓、零碳排放的能源，在未来绿色能源社会中扮演着重要角色。通过电解水的形式将太阳能、水能、风能等可持续能源以电能的形式转化成化学能储存在氢气中是经济且绿色的产氢途径。碱水电解产氢可以避免酸腐蚀电极和催化剂的腐蚀溶解，达到高效制备纯氢的目的，同时可与其他工业半反应（氯碱化工）联用，颇具应用前景。相比于酸性环境中质子直接耦合电子的析氢反应（ $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ），碱性介质中质子的缺乏需要通过额外的水电离补充（ $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}^* + \text{OH}^-$ ），直接导致其电解水析氢活性比酸性环境低2~3个数量级，阻碍了碱水电解析氢反应的规模化应用。

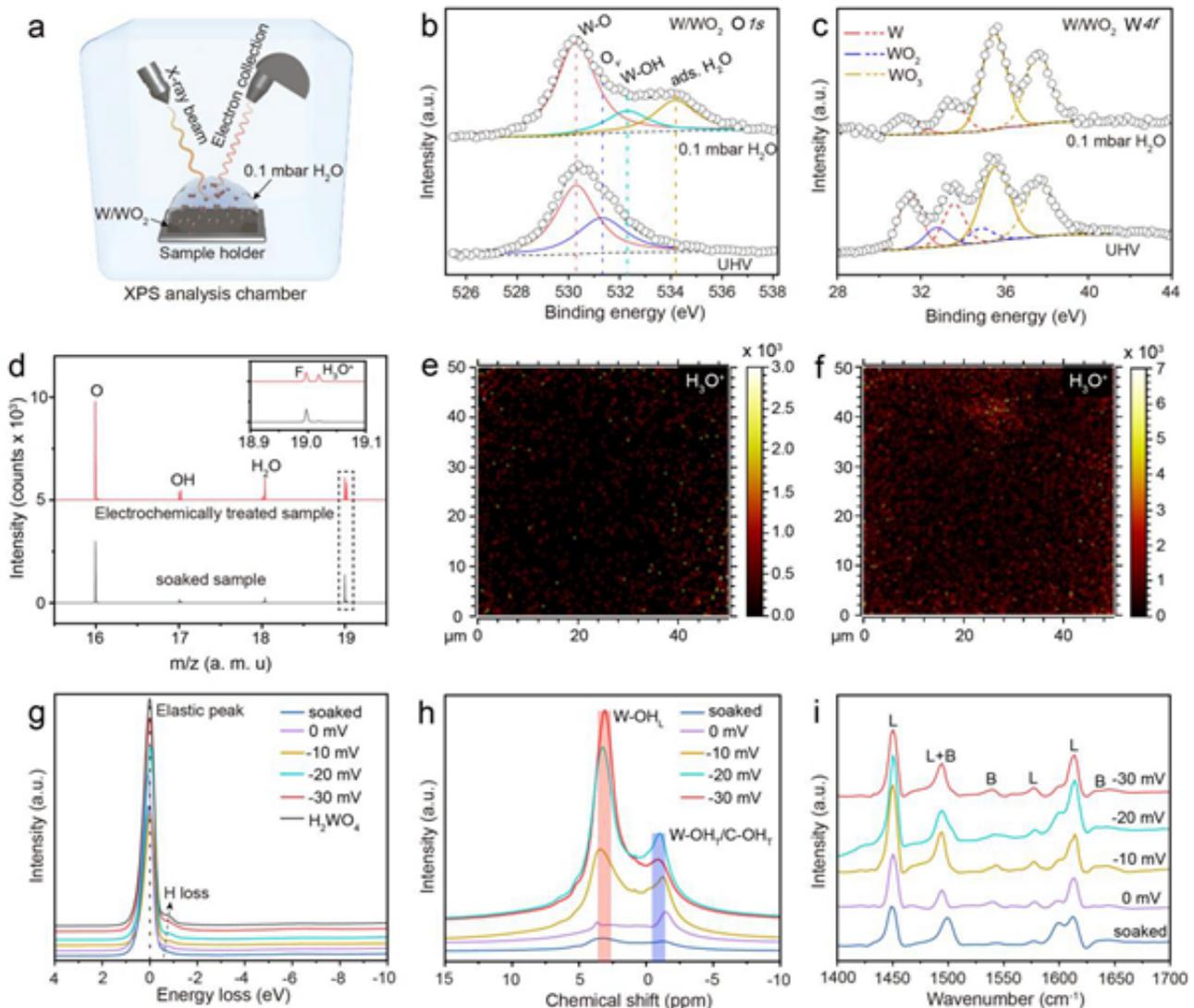
由于可调的化学和电子结构，过渡金属氧化物是碱水电解析氢的潜在优质催化剂。特别是后元素周期表的钨/钼基氧化物催化剂，由于其比前过渡周期常用的3d磁性金属Fe、Co、Ni等元素具有更宽的价态调控区间（0~+6），使其在电催化应用中具有更强的化学和电子结构调控能力。针对碱水电解缺质子的关键科学问题，后元素周期表的钨/钼氧化物可以通过形成常见的弱酸中间体（钨酸/钨青铜 H_xWO_y ，钼酸/钼青铜 H_xMoO_y ）来调控催化剂表层的酸度，进而创造一种酸性环境促进表层析氢反应的发生，而传统的3d磁性金属仅能形成诸如 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 类的碱性氢氧化物，显然，钨/钼氧化物在碱性电解液中构建类酸催化界面层的优势是其他金属氧化物所不具备的，这是我们设计固体酸催化剂应用于碱性电解水析氢反应的初衷。

中国科学院
苏州纳米技术与纳米仿生研究所通过合理的热处理条件，在泡沫镍基底上设计出W/WO₂金属型异质结材料。其中，WO₂作为一类比较特殊的氧化钨物种，兼具金属和氧化物的特性，其丰富的氧缺陷环境和金属特性，使得W/WO₂催化剂表层类酸界面更易形成（ $\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_x\text{WO}_y + \text{OH}^-$ ）；同时，金属特性以及阴极保护的特点导致水电离和溶液中的OH⁻对氧化钨本体的腐蚀减弱（ $\text{WO}_x + \text{OH}^- \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ），更利于W/WO₂固体酸长效稳定地催化碱水电解制氢反应。

碱性环境中捕捉W/WO₂异质结催化剂表层 H_xWO_y 中间产物，成为鉴定催化剂表层类酸催化界面构建成功的关键。该工作利用苏州纳米所真空互联实验装置（Nano-X）在能源催化方向的表征优势，进行了如下工作：针对WO₂与H₂O分子反应形成钨青铜 H_xWO_y 这一过程，通过近常压X-射线光电子能谱（NAP-XPS）的通水测试（0.1 mbar）（图1a），发现W/WO₂异质结材料具有优异的解水能力，主要特征是代表氧缺陷的O 1s XPS特征峰在通水后消失，而W-OH和H₂O吸附峰出现（图1b、c），说明W/WO₂表层吸附水和解离水的能力；W/WO₂异质结材料经过碱水电解产氢反应后，通过二次离子飞行质谱（TOF-SIMS）捕捉到催化剂表层产生大量的水合氢离子（ H_3O^+ ），说明催化剂表面已经酸化（图1d、e、f）；通过反射电子能量损失谱（REELS）证实W/WO₂表面氢元素的浓度与施加电位相关，施加低于30 mV的超低过电位即可导致催化剂表层酸化程度趋向商业钨酸材料（ H_2WO_4 ）（图1g）。因此，结合Nano-X相关谱学表征，研究获得W/WO₂异质结材料在碱水电解析氢过程中表层酸化的证据。

为了进一步确认酸化中间产物的化学特性，结合热催化过程常见的谱学表征，研究利用氢固体核磁（¹H MAS NMR，图1h）和吡啶红外（Py-IR，图1i）分别证实了W/WO₂中氢的化学环境趋向商业 H_2WO_4 ；同时，Py-IR表征则证实了W/WO₂表层形成的 H_xWO_y 酸物种具有布朗斯特酸特性，即质子的吸附和脱附特性，说明构建的W/WO₂异质结材料本质上是一类固体酸材料。

该研究为廉价钨钼基氧化物材料高效稳定地催化碱水电解制氢提供了全新的研究思路。相关研究成果以Metallic W/WO₂ solid-acid catalyst boosts hydrogen evolution reaction in alkaline electrolyte为题，发表在《自然-通讯》(Nature Communications)上。研究工作得到国家自然科学基金、中国科学院、江苏省博士后基金和Nano-X平台的支持。



Nano-X能源催化方向相关设备捕捉W/WO₂表层酸性中间体：(a) NAP-XPS通水测试示意图，W/WO₂材料在超高真空(UHV)和0.1 mbar水气氛下采集的(b) O 1s和(c) W 4f XPS谱，(d) TOF-SIMS谱图，(e) 浸泡样品和(f)催化反应后样品催化剂表层H₃O⁺的二维成像图，W/WO₂催化剂经过不同电位处理后的(g) REELS谱，(h) ¹H MAS NMR，(i) Py-IR谱。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/200819.html>