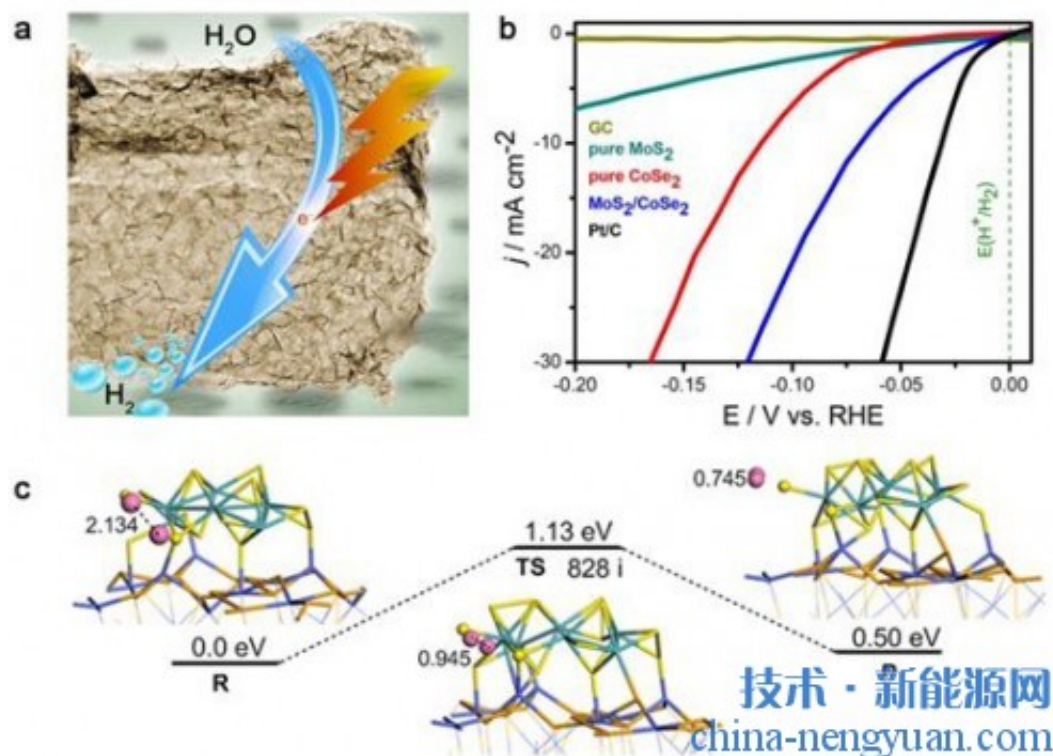


中国科大高效电解水制氢电极材料的设计与制备研究获进展



将可再生能源(如太阳能、风能、水位能等)以氢为媒介存储、运输和转化可实现环境友好和可持续发展的经济构型。当前95%以上的氢气来自于化石燃料,而水作为氢的重要来源之一,从其提取出来的氢的总能量是地球化石燃料热量的9000倍。将水电解制氢涉及两个重要的基本反应,即阴极水的还原和阳极水的氧化。然而,反应动力学的限制要求提供高于理论分解电压的过电压来加速两极反应,导致严重的电能损失。一些贵金属如铂、氧化钨、氧化铱等能有效地降低反应活化能垒,提升反应速率,但是昂贵的价格限制其在电解水工业中的规模化使用。

近日,中国科学技术大学教授俞书宏研究组发展了一步法合成技术,成功实现了二硒化钴和二硫化钼材料的“化学嫁接”,研制了具有析氢性能接近贵金属铂的水还原高效复合催化剂。该研究成果发表在1月14日出版的《自然·通讯》上。

该研究组运用一步法所制备的二硒化钴/二硫化钼复合催化剂表现出优异的水还原催化活性,在0.5 M H₂SO₄电解质中交换电流密度达到 7.3×10^{-2} mA cm⁻²(起始电势-11mV,塔菲尔斜率36 mV/decade)。

研究发现,此两种材料的复合在界面处形成了新的钴-硫化学键。一方面,钴与硫的配位能够调节二硫化钼的电子结构,降低其对氢的吉布斯吸附自由能,从而增强其活性边位点对氢中间产物的吸附,增强其反应动力学;另一方面,硫与钴的相互作用也带来电催化协同效应,使得原本具有一定水还原性能的二硒化钴的活性进一步增强。该研究组进一步与清华大学教授李隽领导的研究组合作,通过DFT计算发现,这种新型复合催化剂上氢的生成仅需克服1.13 eV (30.7 kcal mol⁻¹)的能量,很容易通过提供较小的过电位达到。实验和计算结果表明,在该复合催化剂上的水还原是一个吸附氢结合脱附控制的反应过程。同时,该复合催化剂还展现了优异的稳定性能,有望取代铂成为新一代廉价的氢电极材料。

近年来,该研究组围绕新型非贵金属氢电极材料和氧电极材料的设计,在电解水用新型非贵金属电极材料的设计和制备技术方面上取得一系列进展。开展了基于过渡金属硫化物化合物研制新型非贵金属氢电极材料和氧电极材料的研究,通过合理的化学“嫁接”手段,选择廉价的材料和利用材料协同增强效应,为设计和制备非贵金属新型复合催化剂提供了新途径,有望为电解水工业提供新型、廉价、高效、持久的水还原和水的氧化反应电催化剂。

该研究组早期研究还发现,将他们发现的具有层状结构的二硒化钴-有机胺复合纳米带(J.Am.Chem.Soc. 2009, 131, 7486–7487)与氧化镍纳米颗粒“嫁接”,也能实现优异的“协同增强”效果。在这种复合催化剂中,氧化镍能有效

的打开表面吸附水的O-

H键，产生吸附氢，而二硒化钴能及时结合生成的吸附氢形成氢气分子。实验结果表明，通过复合能获得 1.4×10^{-2} mA cm⁻²的交换电流密度（Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 8546-8550）。

此外，该研究组在设计新型非贵金属水电解阳极材料方面也取得了一系列进展。因涉及四电子反应，水氧化相对于水还原（二电子反应）是一个更复杂过程。在水电解池中，氧电极相对于氢电极有更大的过电位需求，导致主要的电能损耗。研究人员在国际上率先发现，廉价的二硒化钴自身具有内在的水氧化活性。通过引入新的功能性材料能调节该材料的金属催化活性中心的电子结构，优化其对氧中间物的吸附键能，大大增强氧电极的反应速率。

例如，引入四氧化三锰和二氧化铈，可制备四氧化三锰/二硒化钴（J. Am. Chem. Soc.

2012, 134, 2930–2933）和二氧化铈/二硒化钴（Small 2015, 11, 182-188）复合材料，在0.1 M

KOH电解质中氧化水的塔菲尔斜率分别为64 mV/decade和44 mV/decade，其中二氧化铈/二硒化钴的催化性能甚至超过了商业二氧化铈电催化剂。而将高比表面、高导电性的石墨烯与二硒化钴复合后得到的复合催化剂的塔菲尔斜率为40 mV/decade，在336

mV过电位下的TOF值为0.03565（二氧化铈为0.01724），展现了优异的水氧化反应动力学特征（ACS Nano 2014, 8, 3970-3978）。

基于在节能增效新型过渡金属硫族化合物电极材料领域的系列工作，该研究组应邀为英国皇家化学会《化学会评论》撰写评述，综述了该研究领域取得的进展并展望了基于过渡金属硫族化合物设计高效能量转换材料的前景（Chem. Soc. Rev. 2013, 42, 2986-3017）。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/72336.html>