



## 中国科大研制白铁矿型电解水制氢电催化剂

来源: 科技部 发布时间: 2023-07-23 浏览次数: 122

近日, 受到在自然界酸性环境中能够稳定存在的白铁矿的启发, 中国科学技术大学高敏锐教授课题组研制了一种用于质子交换膜 (PEM) 电解池阴极析氢反应的白铁矿型催化剂, 其可在  $1 \text{ A cm}^{-2}$  的电流密度和  $60^\circ\text{C}$  条件下稳定运行 410 h 以上。相关成果以“Efficient acidic hydrogen evolution in proton exchange membrane electrolyzers over a sulfur-doped marcasite-type electrocatalyst”为题发表在在国际著名学术期刊《科学·进展》(ScienceAdvances2023,9, eadh2885) 上。

由可再生电力驱动电解水制备绿氢为实现双碳目标提供了一条极具发展前景的途径。自1789年以来, 碱液电解水制氢作为一种成熟的工业制氢技术已经取得了很大的进步, 但其低电流密度 (高欧姆阻抗)、低能效和低操作压限制了其应用场景。相比之下, 依赖于质子传输的PEM电解水制氢技术可以有效克服碱性环境中的问题。然而, PEM电解池的强酸性的工作环境 ( $\text{pH}\approx 2$ ) 需要使用贵金属催化剂来保证其长服役性能。设计高活性和高稳定性的非贵金属催化剂将有效降低PEM电解池运行成本。

鉴于此, 研究人员利用硫掺杂诱导相结构转变策略, 成功的将黄铁矿型二硒化钴 ( $\text{CoSe}_2$ ) 转化为耐酸的白铁矿型  $\text{CoSe}_2$ 。其在酸性条件下展现出优异的析氢性能:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度仅需  $67 \text{ mV}$  过电压, 并稳定运行 1000 小时。进一步, 将该催化剂用作 PEM 电解池的阴极, 其在  $1 \text{ A cm}^{-2}$  时仅需要  $1.79 \text{ V}$  的槽压, 并稳定运行 410 小时以上(图1)。

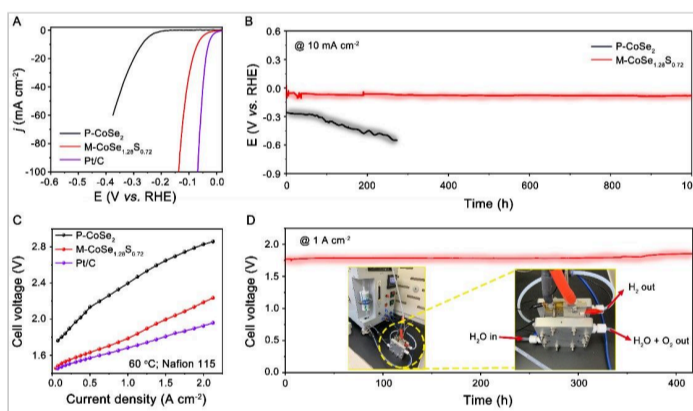


图1. (A) HER极化曲线。(B) 在  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  的电流密度下的计时电位( $E\sim t$ )测试。(C) PEM电解池极化曲线。(D) PEM电解池在  $1 \text{ A cm}^{-2}$  和  $60^\circ\text{C}$  条件下的计时电位曲线, 插图为 PEM 电解池器件的照片。

研究人员发现催化剂的析氢本征活性随着功函数或者零电荷电势的增大而增加。为了理解其内在机制, 研究人员利用红外光谱进行原位测试, 发现 S 掺杂的白铁矿型  $\text{CoSe}_2$  催化剂在施加电位下, 其 “gap- $\text{H}_2\text{O}$ ” 分子的比例超过黄铁矿型催化剂, 这是由于其零电荷电势更接近析氢热力学平衡电位, 导致界面电场弱, 从而对双电层中的氢键网络的扰动较弱, 增强了双电层中氢键网络的连通性, 促进了氢在双电层中的传输 (图2)。

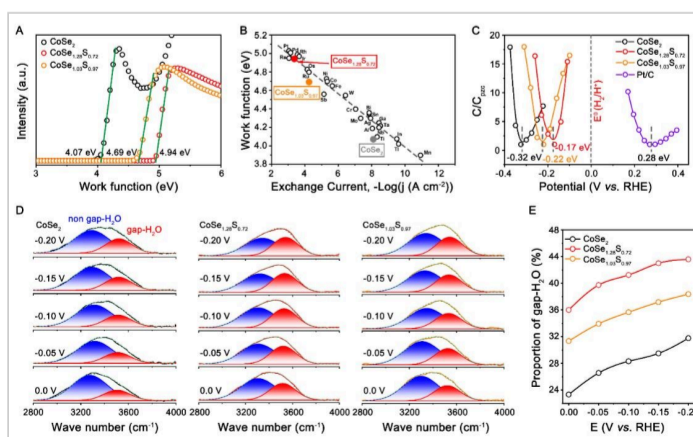


图2. (A) 多种催化剂的UPS谱。(B) 多种催化剂的功函数和交换电流密度之间的线性关系。(C) 多种催化剂的零电荷电位 (PZC) 值, (D) 原位SEIRAS谱。(E) gap- $\text{H}_2\text{O}$ 分子在双电层中的比例。

在该工作中, 研究人员通过 S 掺杂策略, 成功地实现了黄铁矿型  $\text{CoSe}_2$  向耐酸白铁矿型结构的转变, 并展现出优异的析氢活性和稳定性。此外, 将该催化剂在实际的 PEM 电解池中表现优异, 展现出广阔的潜在应用前景。研究表明, 硫掺杂的催化剂具有更优的稳定性是

因为Co-Se(S) 键更强的共价性。此外, 硫元素还能有效调控催化剂的电子结构, 增加界面氢键网络的连通性, 提升双电层中的氢传输, 从而更有利于氢吸附并增强催化性能。

论文的共同第一作者为中国科大博士后张晓隆、博士生余鹏程和苏晓智。中国科大高敏锐教授为通讯作者。相关研究受到国家自然科学基金委、国家重点研发计划、安徽省重点研究与开发计划等项目的资助。

论文链接: <https://www.science.org/doi/10.1126/sciadv.adh2885>

(合肥微尺度物质科学国家研究中心, 科研部)

