[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201906081

www.whxb.pku.edu.cn

p - n 结增强氧析出反应电催化活性

申文杰

中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023

p - n Junction to Boost Oxygen Evolution

SHEN Wenjie

State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning Province, P. R. China.

Email: shen98@dicp.ac.cn.

Published online: June 28, 2019.

FeNi-LDH/CoP 半导体 p - n 结提高电催化析氧机理。

探索最佳路径发展高效、廉价的氧析出反应 (oxygen evolution reaction, 简称OER) 电催化剂越来越得到学术和产业界的关注。一般通过减小粒径提供更多的催化活性位点, 或与三维导电基体 (碳材料或多孔金属等) 复合以增强电极的电子传输和物质的扩散能力等方法制备具有高活性的催化剂^{1,2}。最近, 催化剂活性位点的电子结构和荷电状态的调控等已被证实是提高材料催化活性的有效手段。例如, 无机固体中的空穴 (氧空穴³或Co空穴⁴) 可有效改善材料的电子传递能力和电荷分布; 杂原子的掺杂可构建更多的活性位点和调节电子结构, 也是提高催化活性的典型方法^{5,6}; 利用有机基团的亲电或亲核特性也可调节催化剂活性位点的载流子密度, 进而提高催化活性⁷。

众所周知, 当两种不同的半导体接触时, 由于费米能级的不同, 载流子自发地在半导体间流动, 载流子流动方向和数量取决于费米能级的差异。当两者达到热力学平衡状态后, 在半导体结的界面处形成两个荷电相反的空间电荷区和内建电场, 这是电子器件的物理基础。与此同时, 空间电荷区也可用于调控催化剂界面处的电子分布, 改变活性位点的电子结构和荷电状态, 进而提高催化活性。

上海交通大学的钱雪峰教授和宰建陶副教授等人在半导体结光催化材料⁸和莫特-肖特基结电催化材料⁹研究的基础上, 该课题组在柔性碳布上设计并构筑了由 p 型CoP阵列和 n 型FeNi-LDH纳米片组成的半导体 p - n 结, 显著提高了FeNi-LDH的电

催化析氧性能, 相关结果以VIP全文发表在 *Angewandte Chemie International Edition* 上¹⁰。该工作首先利用电化学测试和紫外-可见吸收光谱等手段, 确定了FeNi-LDH/CoP半导体 p - n 结的能级结构。并进一步利用XPS和EELS光谱证实了半导体 p - n 结的界面处发生了电子转移, 使得 p 型半导体CoP一侧呈负电状态, 而 n 型半导体FeNi-LDH一侧呈正电状态。FeNi-LDH/CoP半导体 p - n 结表现出优异的电催化析出活性, 在1.485 V的偏压下, 其电流密度 ($370 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 是 FeNi-LDH ($35.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的~10倍和CoP ($3.66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的~100倍, 而塔菲尔斜率仅为 $33.5 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。密度泛函理论(DFT)第一性原理计算和不同pH条件下的电催化实验结果表明半导体 p - n 结中带正电的 n 型半导体FeNi-LDH可以促进OH⁻的吸附, 提高催化活性。

该工作将半导体物理的基本理论与催化化学相结合, 利用半导体 p - n 结空间电荷区构建催化活性中心、调节活性位点电子结构的策略, 为高效催化剂的设计和构建提供了一个全新的思路。

References

- (1) Liu, S.; Lei, W.; Liu, Y.; Qiao, Q.; Zhang, W. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 37445. doi: 10.1021/acsami.8b14976
- (2) Zhou, Z.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Qiao, H.; Gurung, A.; Naderi, R.; Elbohy, H.; Smirnova, A. L.; Lu, H.; Chen, S.; Qiao, Q. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1440. doi: 10.1038/s41598-017-01638-y
- (3) Sun, J.; Guo, N.; Shao, Z.; Huang, K.; Li, Y.; He, F.; Wang, Q. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800980. doi: 10.1002/aenm.201800980
- (4) Liu, Y.; Cheng, H.; Lyu, M.; Fan, S.; Liu, Q.; Zhang, W.; Zhi, Y.; Wang, C.; Xiao, C.; Wei, S.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15670. doi: 10.1021/ja5085157
- (5) Pi, Y.; Shao, Q.; Wang, P.; Lv, F.; Guo, S.; Guo, J.; Huang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *129*, 4573. doi: 10.1002/anie.201701533
- (6) Wu, Y.; Liu, X.; Han, D.; Song, X.; Shi, L.; Song, Y.; Niu, S.; Xie, Y.; Cai, J.; Wu, S.; *et al.* *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1425. doi: 10.1038/s41467-018-03858-w
- (7) Benson, E. E.; Zhang, H.; Schuman, S. A.; Nanayakkara, S. U.; Bronstein, N. D.; Ferrere, S.; Blackburn, J. L.; Miller, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 441. doi: 10.1021/jacs.7b11242
- (8) Liang, N.; Wang, M.; Jin, L.; Huang, S.; Chen, W.; Xu, M.; He, Q.; Zai, J.; Fang, N.; Qian, X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11698. doi: 10.1021/am502481z
- (9) Huang, S.; He, Q.; Zai, J.; Wang, M.; Li, X.; Li, B.; Qian, X. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8950. doi: 10.1039/c5cc02584b
- (10) He, K.; Tadesse Tsaga, T.; Liu, X.; Zai, J.; Li, X. H.; Liu, X.; Li, W.; Ali, N.; Qian, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11903. doi: 10.1002/anie.201905281