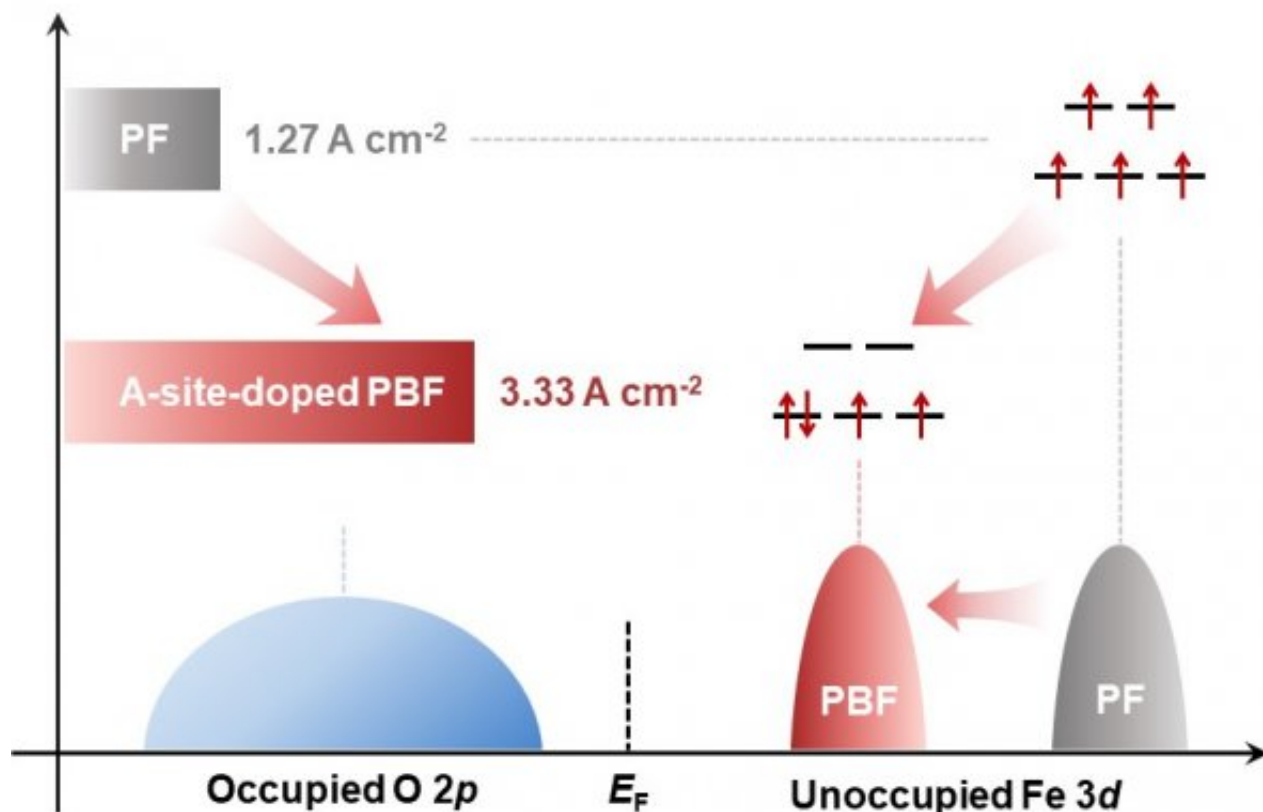


研究揭示钙钛矿电子自旋态对高温析氧反应活性的调控机制



近日，中国科学院大连化学物理研究所副研究员宋月锋等联合复旦大学汪国雄团队，在固体氧化物电解池（SOEC）阳极高温析氧反应（OER）性能调控研究中取得新进展。研究团队通过A位碱土金属掺杂，系统揭示了 $PrFeO_{3-\delta}$ 钙钛矿体系中电子自旋态对高温OER性能的调控机制。

SOEC具有电流密度高、法拉第效率高、过电势低等优势，被认为是实现二氧化碳（ CO_2 ）减排和能源高效转换的关键技术之一，钙钛矿氧化物是常见的SOEC阳极材料。大量研究表明，在碱性电解水OER过程中，钙钛矿的电催化OER性能与eg轨道电子数呈火山型关系，在eg电子数接近1时活性最高。然而，目前对高温OER催化剂电子结构的精确调控机制尚不明确，尤其是eg电子占据数与高温OER活性的内在关联尚不清晰。

研究团队构建了一系列碱土金属掺杂的 $Pr \cdot Ae \cdot FeO_{3-\delta}$ 材料（ $Ae = Ca, Sr, Ba$ ，分别记为PCF、PSF和PBF）。研究结果表明，随着碱土金属离子半径的增大，材料的高温OER性能逐步提升。研究团队利用电导弛豫、 ^{18}O 同位素交换、准原位TOF-SIMS、原位XPS等多种物理化学表征手段，并结合理论计算发现，掺杂较大半径的碱土金属可增强Fe 3d – O 2p轨道杂化、降低电荷转移能，从而促进氧物种迁移与表面溢流过程，加速阳极反应动力学，提升高温OER性能。

研究还揭示了电子自旋态的关键作用，随着钡（Ba）元素的引入， $PrFeO_{3-\delta}$ 中的铁离子部分由高自旋三价铁（ $t_{2g}^3e_g^2$ ）转变为低自旋四价铁（ $t_{2g}^4e_g^0$ ），导致eg电子数减少，从而有效促进了高温OER过程。

该研究明确了A位掺杂通过调控B位过渡金属自旋态以增强高温OER性能的机制，为理解电子结构与高温电催化活性之间的关系提供了新视角，也为基于电子结构工程的SOEC高性能阳极材料设计提供了重要依据。

相关成果发表在《美国化学会志》（Journal of the American Chemical Society）上。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/234400.html>