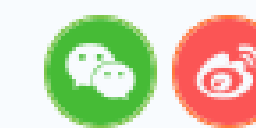




苏州纳米所NANO-X在热迁移构建W-W双位点促进碱性电催化析氢方面取得进展

发布时间: 2022-04-29 | 文章来源: NANO-X 陈志刚 | 【大】 【中】 【小】 | 【打印】 【关闭】



过渡金属碳化物由于碳原子嵌入钨晶格中导致其表面附近的态密度具有类贵金属铂的电子结构, 因此被理论预测在电催化析氢反应 (HER) 中具有类铂的催化属性。与传统的酸性HER相比, 在具有大规模产氢潜力的碱性环境中, 碳化钨材料的析氢性能并没有如理论预测一样, 其中的一个重要原因就是金属钨的d轨道电子填充数在半填充以下, 缺电子而富空轨道, 这虽然非常有利于碱性HER反应底物 H_2O 分子的吸附和解离, 但是解离出的 H^+ 和 OH^* 中间物种的脱附却异常困难。其中氢的脱附困难, 导致较差的HER活性, 而 $W-OH^*$ 的强吸附作用则会导致W位点的深度氧化形成惰性的 W_xO_y 物种, 这类典型的酸性氧化物物种在碱性环境极易刻蚀溶解, 伴随而来的是活性位点的坍塌和催化活性的衰减。因此, 探寻具有类铂电子结构的碳化钨催化剂, 且同时具备高效的解离水和脱氢催化活性, 成为未来碳化钨碱性HER催化剂设计的关键。

经过近十年的快速发展, 单原子材料在均相、非均相体系中取得了远高于常规体相材料的催化活性。近来, 以单原子材料作为母材, 通过外界的热、光、电等因素的刺激诱导, 可以合成出比母材更高催化活性的原子团簇材料。究其原因, 主要是介于单原子和纳米晶之间的亚纳米团簇材料活性位点之间的空间几何距离更近、位点之间直接以金属键键合、金属键/非金属键均处于不饱和和配位状态, 这些优势使得原子团簇材料理论上在小分子 (HER, OER, ORR, NRR, CO_2RR 等等) 催化反应中底物的吸附、活化和产物吸/脱附上具有更佳的活性。但是, 目前报道的单原子母材反向合成原子团簇材料的工作, 仅仅停留在在管式炉中定温度的碎片式制备, 从单原子到纳米晶演变过程电子结构的细微变化, 目前仍然难以捕捉和解析, 这使得原子团簇的可控合成难度非常大。纳米真空互联实验站 (Nano-X) 的近常压X-射线光电子能谱(NAP-XPS)可以在不同温度、气氛条件下模拟管式炉的合成条件, 直接在变温条件下记录目标元素的光电子能谱。

近期, 中科院苏州纳米所Nano-X崔义研究员联合先进材料部赵志刚研究员团队基于前期对钨单原子材料制备(*Nano Energy* 2019, 60, 394-403)和钨电催化析氢反应 (*Nano Energy* 2020, 68, 104335) 的研究, 进一步地, 以单原子钨作为母材, 基于热迁移团聚策略, 依托苏州纳米所Nano-X的NAP-XPS表征设备, 原位揭示了单原子-钨原子团簇-碳化钨纳米晶生长过程电子结构的演变机制, 基于NAP-XPS与手套箱电化学工作站真空互联的优势, 准原位解析了钨原子团簇的碱性HER催化机制。合成和催化机制的原位/准原位解析有助于加速类铂、高活性碱性HER钨团簇催化剂的开发。

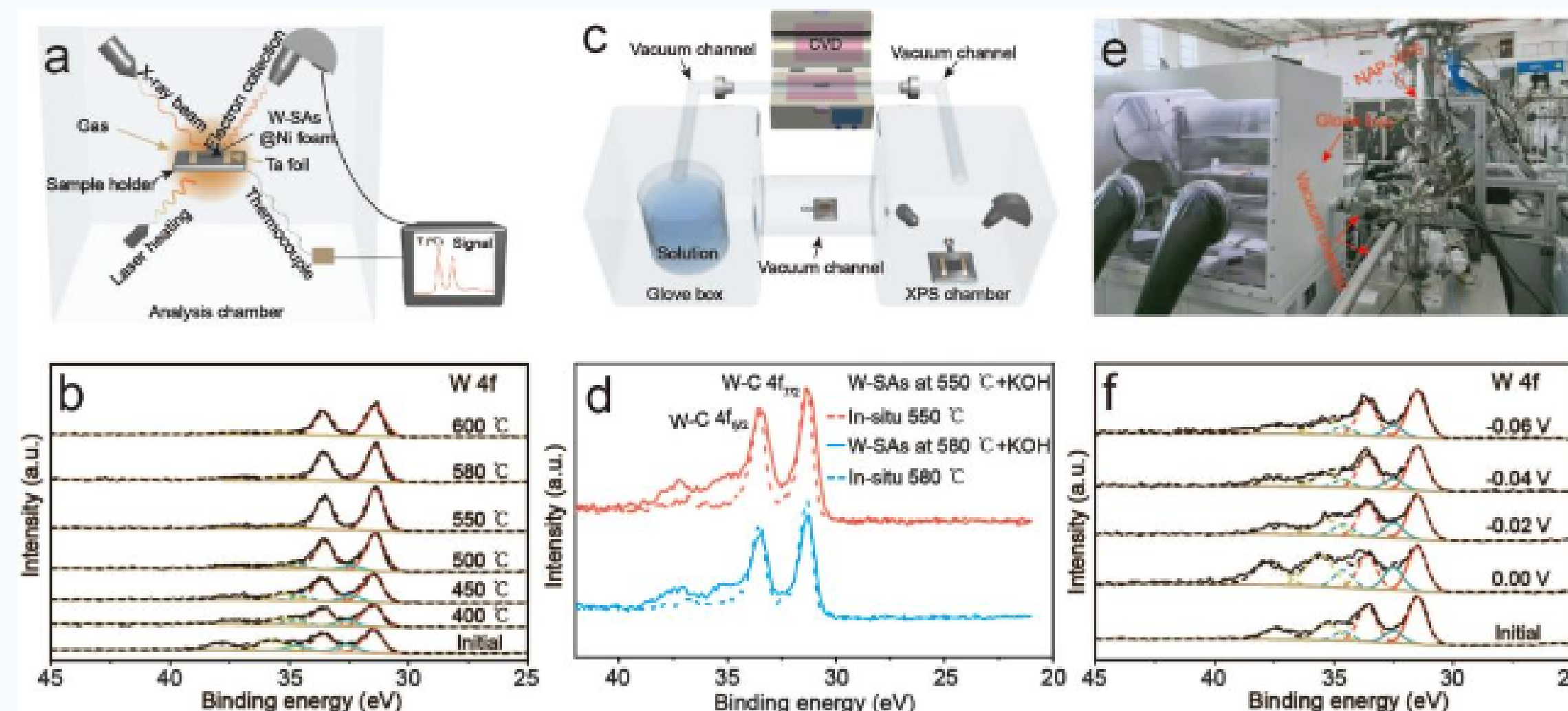


图1. Nano-X能源催化方向原位/准原位表征设备: (a) 原位变温NAP-XPS测试示意图, (b) 变温测试W 4f XPS精细谱, (c) CVD管式炉-手套箱-NAP-XPS三角互联装置图, (d) CVD/手套箱处理样品后, 不暴露空气转移至NAP-XPS记录的W 4f XPS精细谱, (e) 手套箱-NAP-XPS实物图, (f) 手套箱中电化学工作站处理样品后, 准原位转移至NAP-XPS分析测试W 4f XPS精细谱。

该研究工作为亚纳米级原子团簇材料的可控合成和相关电催化机制的解析提供了一种全新研究思路。相关工作以 *Thermal migration towards constructing W-W dual-sites for boosted alkaline hydrogen evolution reaction* 为题发表于国际知名期刊 *Nature Communications*, 本文的共同第一作者为中科院苏州纳米所Nano-X博士后陈志刚和苏州大学功能纳米与软物质研究院博士研究生许雅枫, 通讯作者为中科院苏州纳米所研究员崔义和赵志刚。同时, 基于上述工作的原位表征基础, 崔义研究员团队在W-Ni双金属合金碱性电催化析氢反应上也取得了初步进展, 相关工作以 *Tungsten-nickel alloy boosts alkaline hydrogen evolution reaction* 为题发表于 *The Journal of Physical Chemistry C*, 相关论文的共同第一作者为中科院苏州纳米所Nano-X硕士研究生杨娜娜和博士后陈志刚, 通讯作者为中科院苏州纳米所研究员崔义和博士后陈志刚。上述研究工作得到了国家自然科学基金面上项目、国家自然科学基金青年基金、中科院青年科学家项目、中科院青年交叉团队、江苏省博士后基金和Nano-X的大力支持。

相关文章链接:

[Nature Communications](#)

[The Journal of Physical Chemistry C](#)

