

---

# 中国科学家在高熵合金催化剂研究方面取得重要进展

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15955.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

中国科学家在高熵合金催化剂研究方面取得重要进展。

2021年9月23日，北京大学夏定国教授团队与中国科技大学储旺盛副研究员合作在Journal of the American Chemical Society上发表了一篇题为Sub-2 nm Ultrasmall High-Entropy Alloy Nanoparticles for Extremely Superior Electrocatalytic Hydrogen Evolution的文章。

该研究创新性地合成了一系列平均粒径小于2 nm的超小高熵合金纳米颗粒，并获得处于目前最高水平的酸性电解水析氢性能。原位表征手段和理论计算揭示了高熵合金在电解水析氢催化反应中真实的反应过程和催化机制。该研究为高熵合金作为足够先进的电催化剂提供强有力支撑，对推动高熵合金在能源转换领域中的研究和应用都将具有重要意义。

北京大学冯广博士和宁芳华博士为该文章的共同第一作者，北京大学夏定国教授和中国科技大学储旺盛副研究员为共同通讯作者。

电解水制氢是一种高效的绿色制氢技术，在氢燃料电池以及氢能源体系中发挥着重要作用，是实现碳中和发展战略的重要手段之一。目前，国内外大量的研究工作致力于开发可替代贵金属铂的电解水制氢催化剂，然而这些催化剂仍存在不同程度的问题，仍难以满足电解水制氢实际应用的需求。因此，探索足够先进、且可实际应用的电解水制氢催化剂是当前研究的重点。

高熵合金具有可调控的电子结构、可优化的d带中心、以及突出的结构稳定性，因而高度满足了成为先进催化剂的必要要求。然而，高熵合金作为催化剂的研究最近几年才刚刚起步，目前仍存在着许多问题和挑战：高熵合金的合成方法普遍较为复杂，少数相对简单的合成方法只适用于金属还原电势较高、易制备的高熵合金；高熵合金催化剂复杂的结构信息目前还没有被详细地揭示；高熵合金催化剂潜在的催化性能没有被充分地挖掘，性能并不是十分优异；高熵合金的催化机制还没有被深入地阐明。因此，更加合理地设计高熵合金催化剂并且进行更深入地研究是极为必要的，特别是在酸性电解水析氢领域中。

针对上述问题和挑战，北京大学夏定国教授团队与中国科技大学储旺盛副研究员合作，巧妙地采用简单通用的合成策略制备出9种单相固溶、2nm以下的超小高熵合金纳米颗粒催化剂，这也是目前报道尺寸最小的高熵合金。

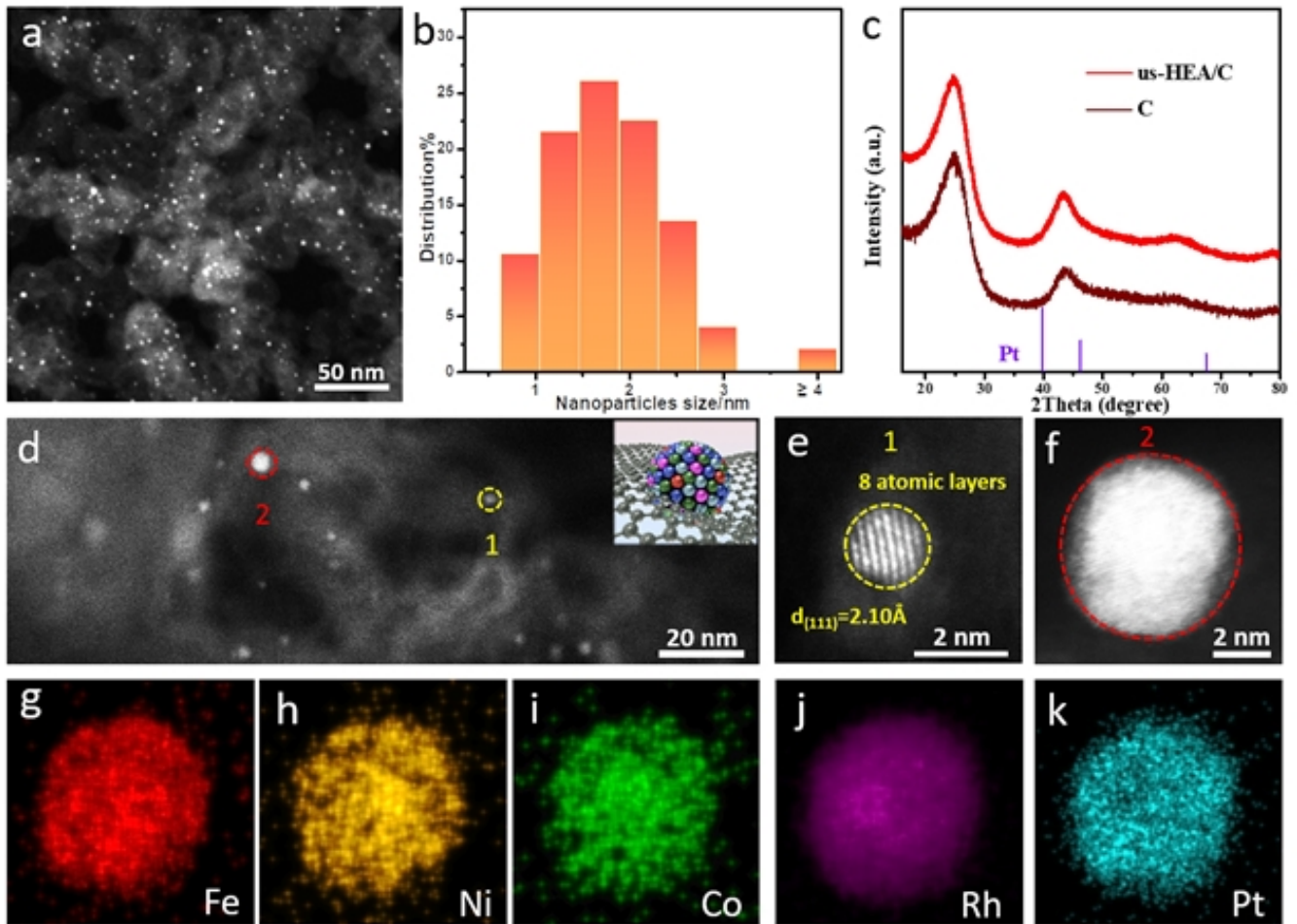


图1. NiCoFePtRh超小高熵合金纳米催化剂的形貌和组分表征

球差校正透射电子显微镜揭示了超小高熵合金纳米颗粒的原子结构。X射线近边吸收谱 (XANES) 和Bader电荷分析充分证实了五种元素之间存在电荷转移,而这种调控后的电子结构会直接影响催化性能。对于NiCoFePtRh超小高熵合金而言,Pt原子从周围其它原子中得到电荷后,能够有效降低其费米能级和d带中心位置,使其具有更优的氢吸附自由能。X射线扩展边吸收谱 (EXAFS) 及其拟合数据充分地分析了NiCoFePtRh中各元素的配位环境,并进一步证实了NiCoFePtRh单相固溶的合金结构。

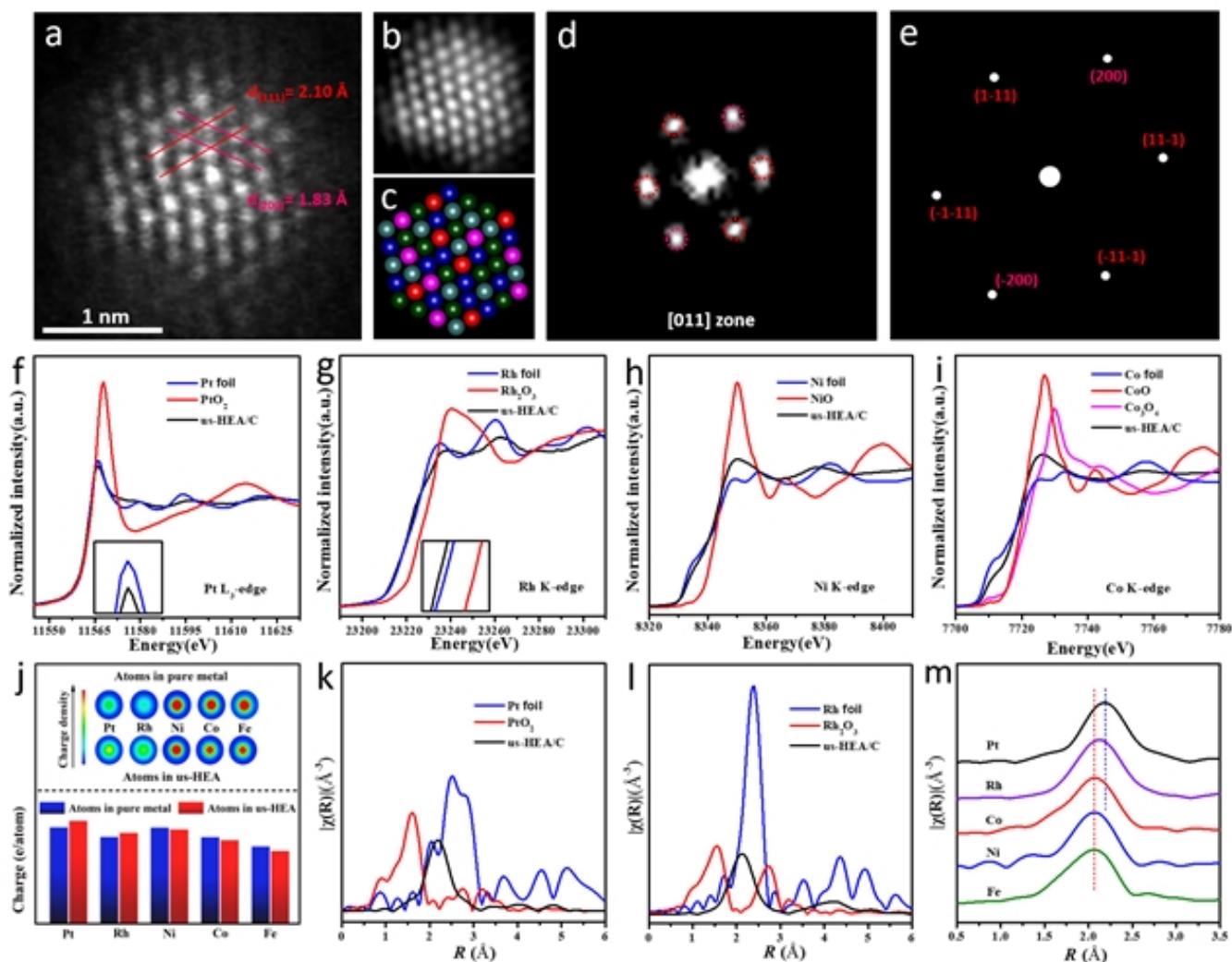


图2：NiCoFePtRh超小高熵合金纳米催化剂的原子结构、电子结构、及配位结构表征。

作为酸性电解水制氢催化剂，NiCoFePtRh超小高熵合金（us-HEA/C）表现出目前最高水平的电解水析氢性能。在-0.05 V电压下，us-HEA/C电化学比表面积归一化后的面积活性达到了22.65 mA cm<sup>-2</sup>，分别是商业Pt/C和Rh/C的19.0倍（1.19 mA cm<sup>-2</sup>）和29.1倍（0.78 mA cm<sup>-2</sup>）（图3b、3c）。而且，us-HEA/C表现出了超高的质量活性。在-0.05 V电压下，us-HEA/C的贵金属归一化后的质量活性为28.3 A mg<sup>-1</sup>，分别是商业Pt/C和Rh/C的40.4倍（0.70 A mg<sup>-1</sup>）和74.5倍（0.38 A mg<sup>-1</sup>）（图3d、3e）。在与最近几年报道的贵金属电解水制氢催化剂进行质量活性和转化频率（TOFs）对比后，us-HEA/C都具有绝对的优势，说明本工作制备的超小高熵合金纳米颗粒能够提高贵金属的利用率，达到降低催化剂成本的目的。同时，us-HEA/C表现出了超高的稳定性，在经过85h的持续激烈的催化反应后，电流密度完全没有衰减。同样，在经过10000圈CV加速老化测试后，LSV曲线基本没有变化。



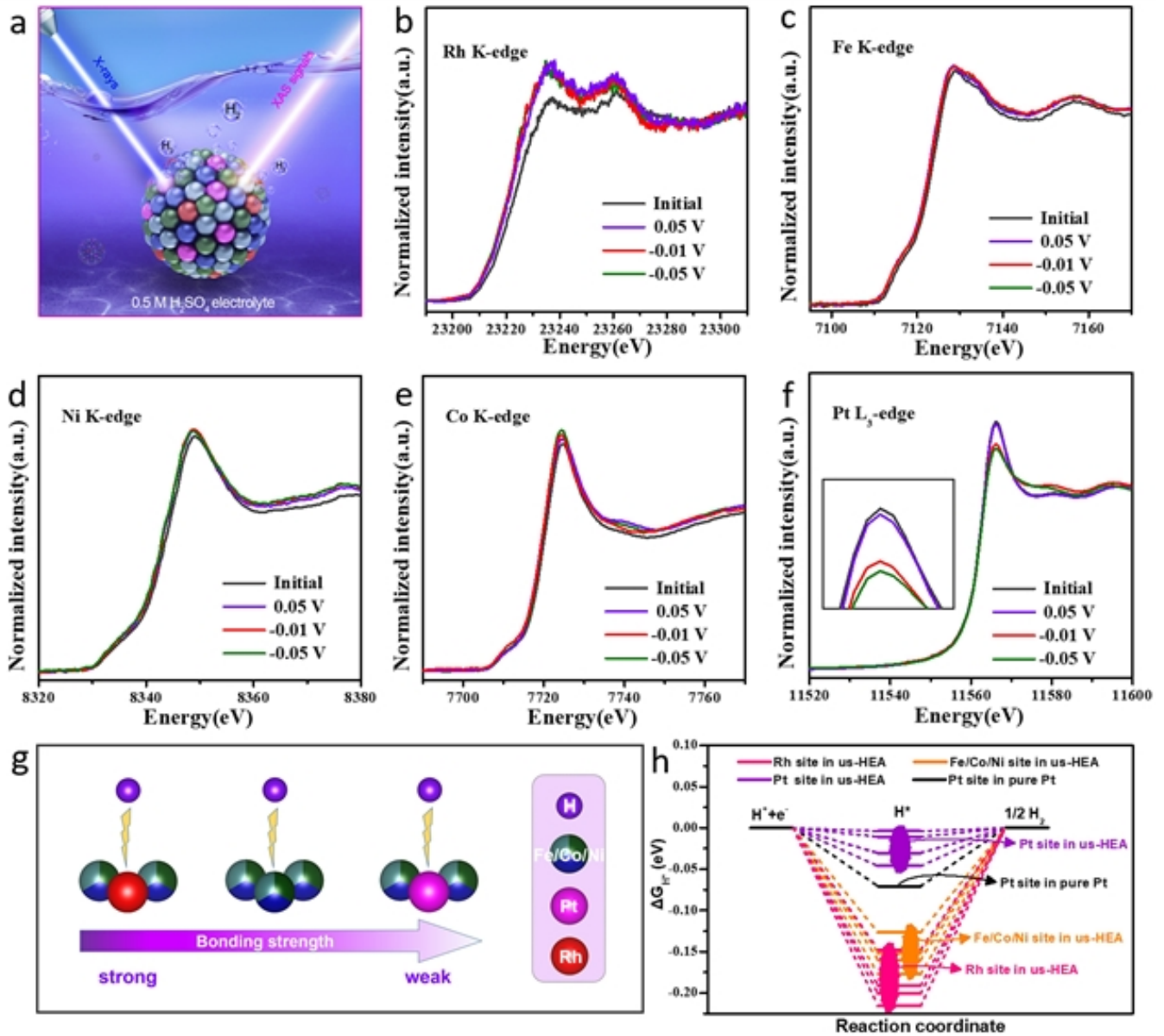


图4：原位吸收谱表征和氢吸附自由能计算

为了探究us-HEA超高的电解水制氢活性的原因，本工作首先采用DFT理论计算对us-HEA (111)表面上所有可能存在的氢吸附位点的氢吸附自由能进行了计算分析。最终总结出三大类吸附位点，分别为Pt位点、Fe/Co/Ni、以及Rh位点。如图4g和4h所示，在us-HEA (111)表面，Pt位点的氢吸附自由能都要小于纯金属Pt，这说明在us-HEA中Pt位点具有更优的Pt-H键能，因而具有更快H<sup>+</sup>吸附和H<sub>2</sub>脱附过程，更有利于电解水制氢反应的进行。

为了进一步揭示us-HEA超高电解水制氢催化活性的本质原因、并彻底阐明整个反应的催化机制，本工作又对Tafel控速步骤的反应势垒进行了系统研究，并对比分析了us-HEA与纯金属Pt的fcc-fcc、top-fcc、以及top-top三类反应模型，最终结果如图5所示。可总结如下，对于us-HEA中的Pt位点，在发生Tafel步骤时，两个H\*脱附的反应势垒要低于纯金属Pt，说明此时us-HEA比纯金属Pt反应更容易进行。而对于Rh位点或者Fe/Co/Ni位点的H\*在发生Tafel步骤时，H\*首先要通过迁移至周围Pt位点上，并与Pt位点上H\*结合生成H<sub>2</sub>完成反应，此反应过程同样比纯金属Pt更容易进行。

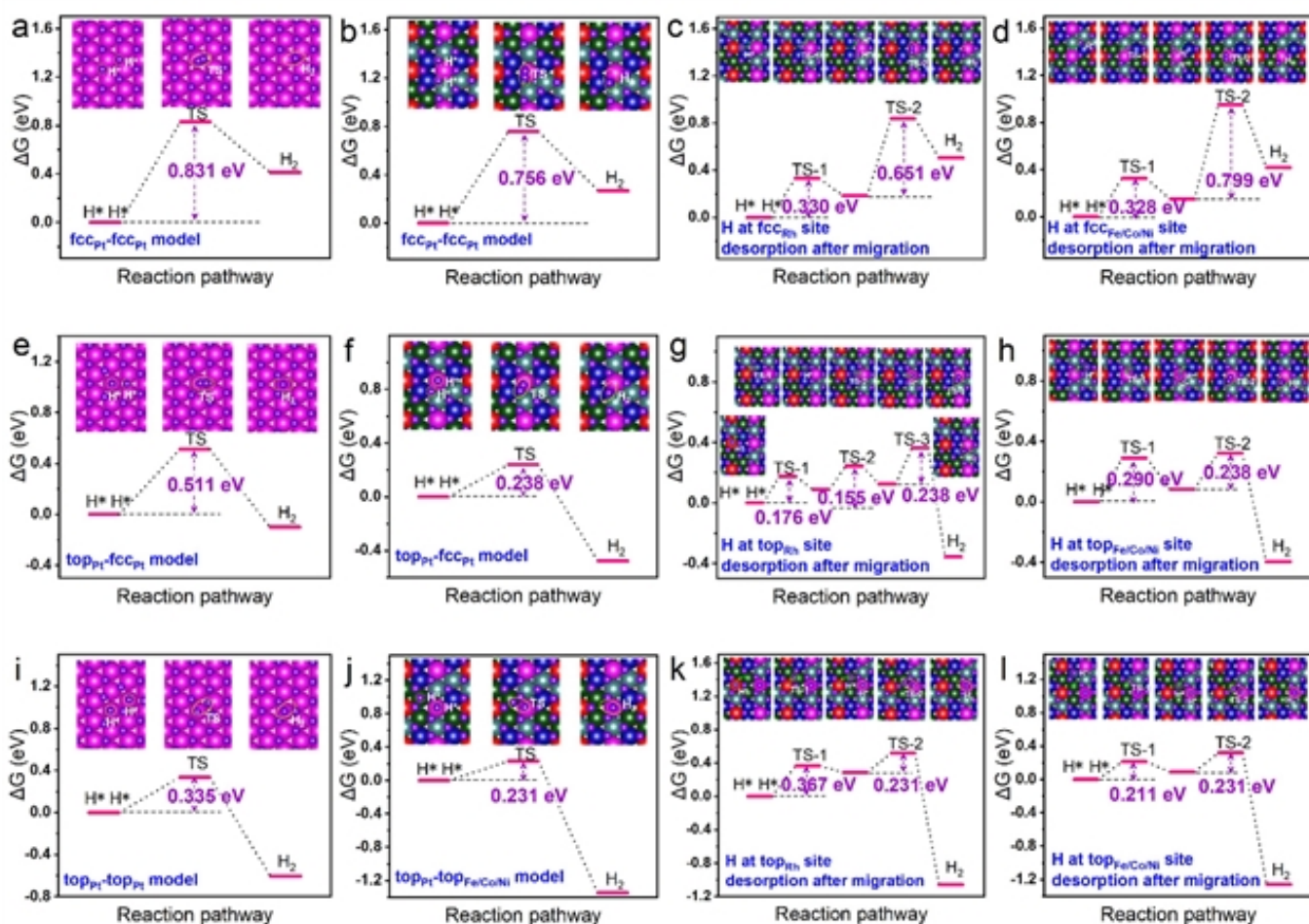


图5：us-HEA与纯Pt在三类模型下Tafel步骤自由能变化对比分析

本工作为高熵合金作为足够先进的电催化剂提供强有力支撑，对推动高熵合金在能源转换领域中的研究和应用都将具有重要意义。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1021/jacs.1c07643>

作者：夏定国等 来源：《美国化学会志》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发