晶圆级无定型非晶单原子层Pt的制备

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/17691.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！

晶圆级无定型非晶单原子层Pt的制备。2022年3月10日，新加坡南洋理工大学的刘政教授、王启杰教授团队，湖南大学何勇民教授团队，南京航空航天大学张助华教授团队合作在Nature Catalysis上发表了一篇题为Amorphizing noble metal chalcogenide catalysts at the single-layer limit towards hydrogen production的新研究。

课题组通过低温非晶化策略，实现了晶圆级的无定型的非晶单原子层Pt的制备。该非晶单原子层具有超高铂原子利用率，并展现出与纯Pt金属块体一样优异的析氢催化性能以及成为铂金属替代品的潜力。论文通讯作者是何勇民、王启杰、张助华、刘政；第一作者是何勇民、刘立仁、朱超、郭莎莎。

贵金属资源（如铂和钯）的高成本严重阻碍了燃料电池和金属空气电池在可持续能源领域的广泛部署。以汽车行业为例，2018年燃料电池中Pt的含量约为0.117g/kWgross，2020年降至0.108g/kWgross，2025年将降至0.064g/kWgross。为了降低成本，合理设计具有高原子利用率的贵金属催化剂对工业应用至关重要。贵金属已被设计成各种纳米结构催化剂，其中包括三维多孔结构、二维纳米片、一维纳米线、零维纳米团簇，甚至小到单个原子。此设计思路的极限是单贵金属原子层，即单原子层催化。其中几乎所有贵金属原子都具有电催化活性和热力学稳定性。

近日，湖南大学何勇民教授团队，南洋理工大学的刘政教授、王启杰教授团队以化学气相沉积的单晶PtSe2膜为基础，通过低温非晶化策略，合成了稳定的非晶PtSex，即单原子层Pt，该非晶PtSex催化剂相对于纯Pt表面具有近100%的电流密度。南京航空航天大学张助华教授团队利用第一性原理计算揭示了非晶态PtSex的形成机理，为实验结果提供了强有力的理论支撑。

该非晶PtSex具有超高Pt原子利用率（~26 wt%）以及类似Pt的催化特性。这种非晶态PtSex（1.2<x<1.3）的表面Pt原子都具有催化活性，其起始电位为0 VvsRHE，Tafel斜率为39 mV dec-1，在50 mVvsRHE电位下电流密度为25 mA
cm-2。在水电解槽实验中，晶圆级无定形PtSex层可以产生1000 mA cm-2的高电流密度以及持续大量生产氢气。此外，此非晶化策略具有一定的普适性，有可能扩展到其他贵金属，包括Pd、Ir、Os、Rh和Ru元素。

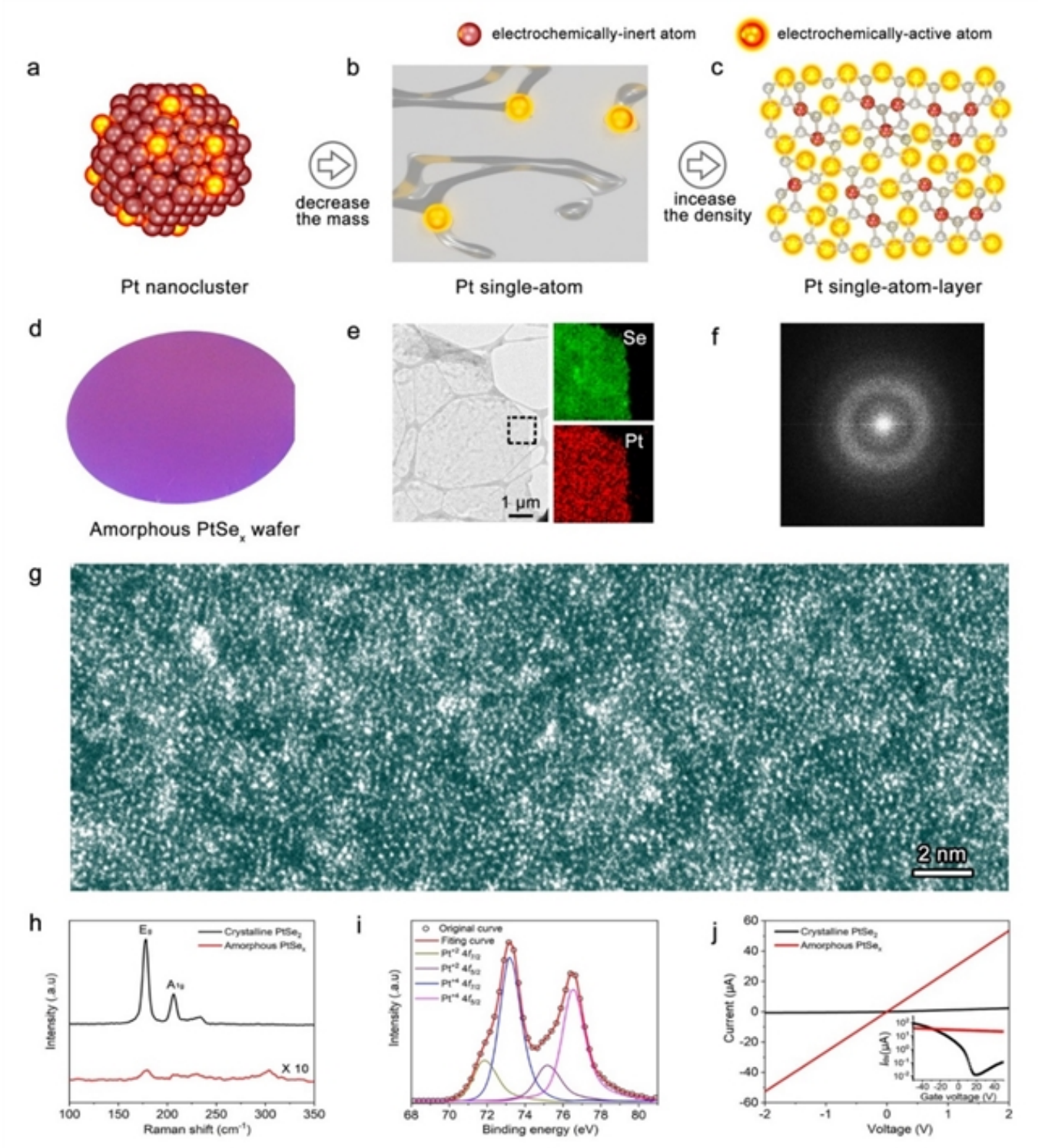


图1：以非晶态PtSex层为例的Pt单原子层催化

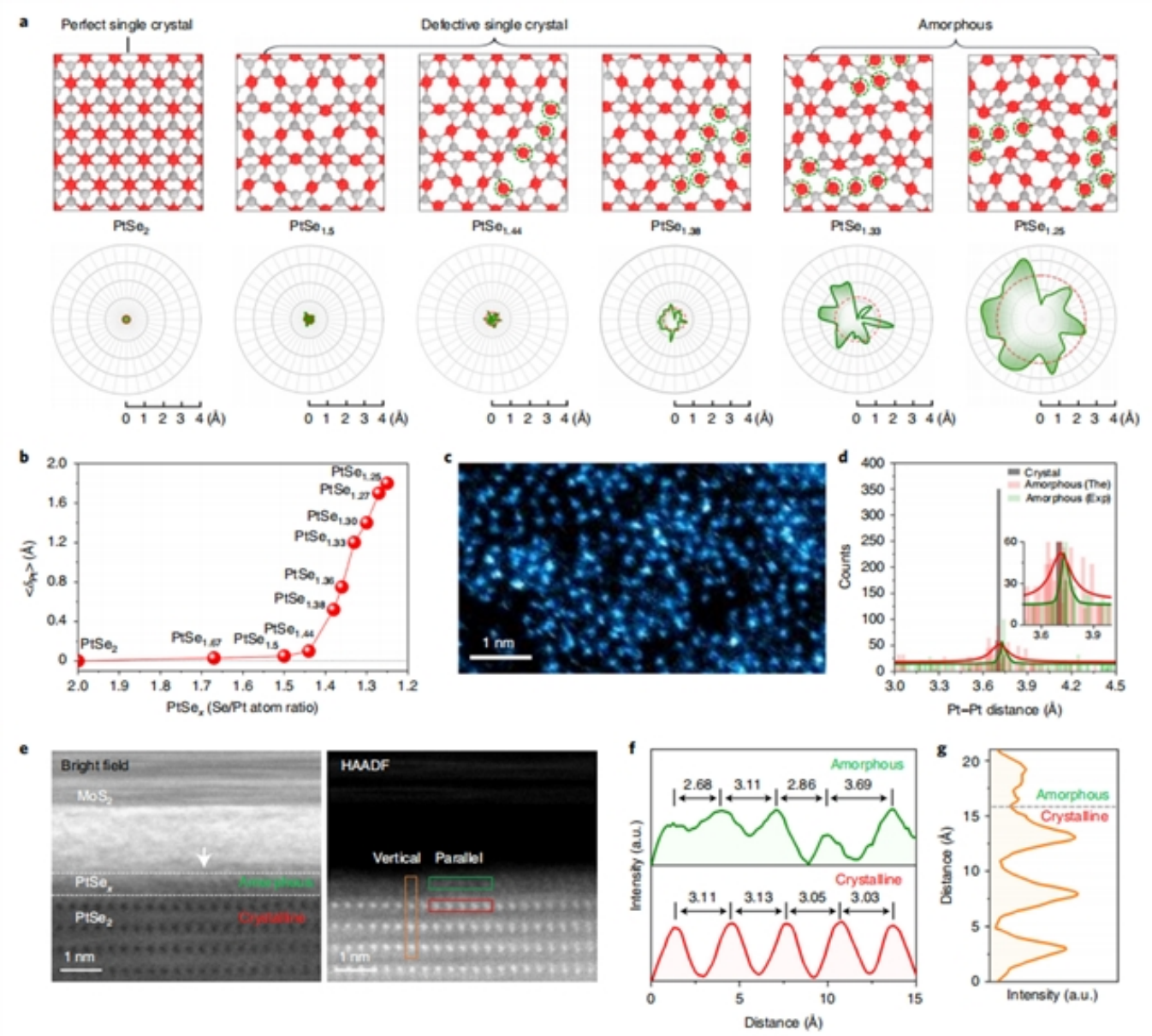


图2：2D非晶态PtSex的形成机制

非晶化策略可实现稳定贵金属单原子层的制备。本研究在-30℃下，用低密度Ar等离子体对预沉积的二维PtSe2进行离子刻蚀，得到了稳定的晶圆级PtSex非晶层（1 nm）。进一步，结合包括原子分辨率像差校正高角度环形暗场扫描透射电子显微镜，拉曼光谱、X射线光电子能谱和X射线吸收光谱、电学测试、以及第一性原理计算，本文证明了非晶层中硒原子的损失在材料表面产生了稳定的Pt单原子层相。

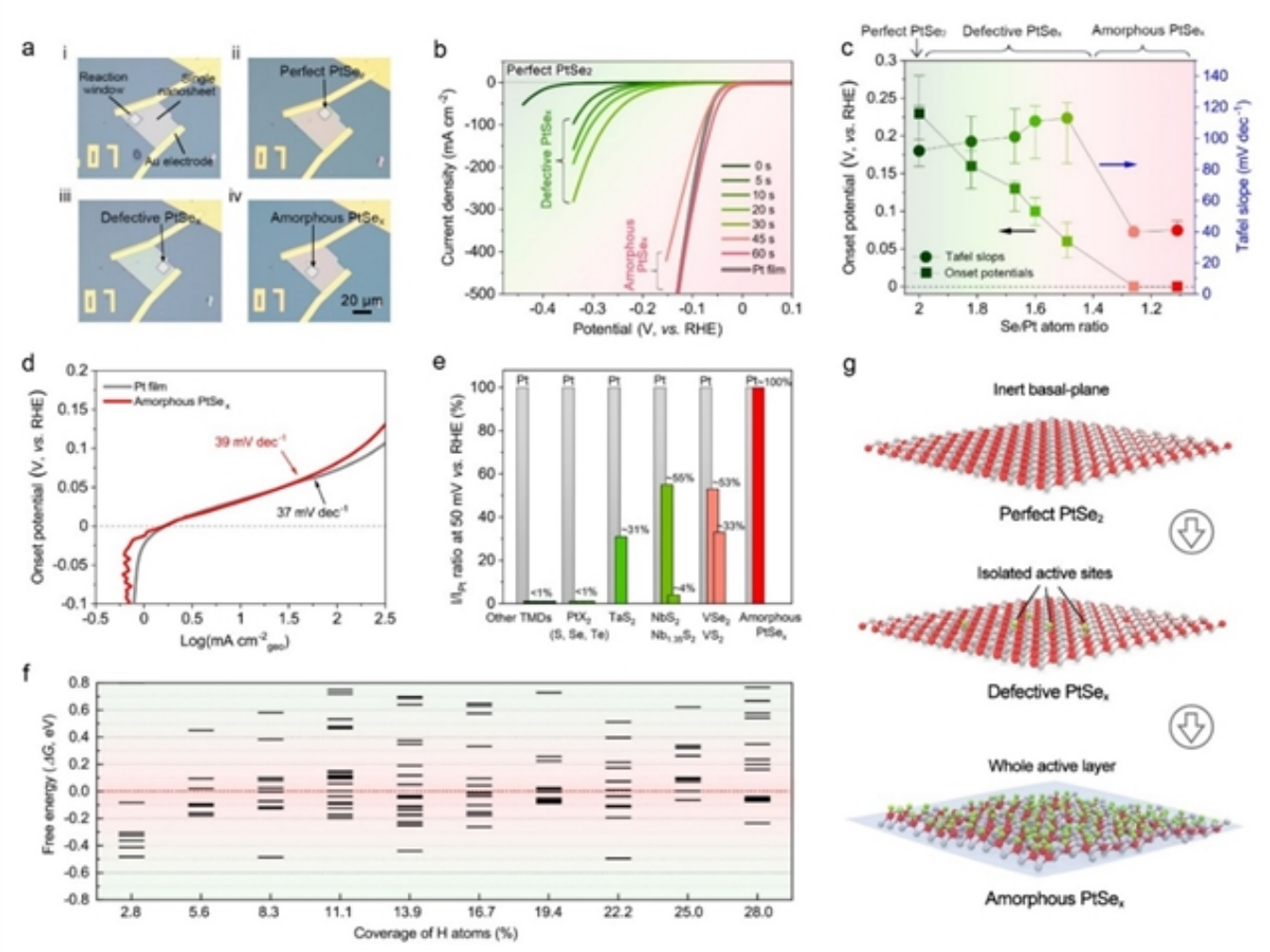


图3：微电化学电池研究非晶态PtSex催化剂的HER活性

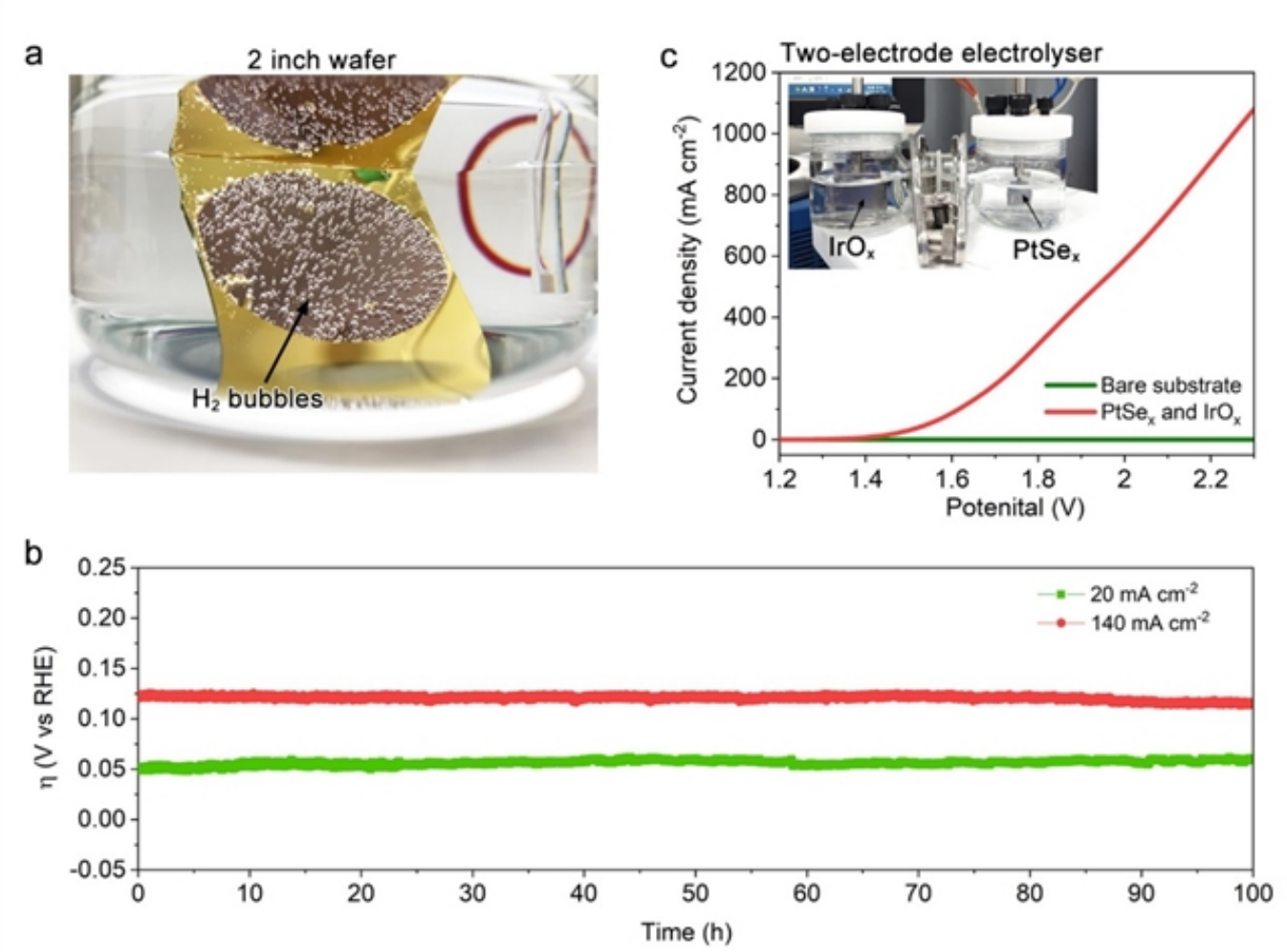


图4：非晶PtSex催化剂的晶圆级制备及稳定性

该非晶PtSex原子层具有优异的析氢反应催化效率以及稳定性。由于Pt原子以最大密度重构，有电催化活性，热力学稳定性，且其中几乎所有的原子都可与反应溶液接触，因此该材料具有完全活化的表面，且具有前所未有的高Pt原子利用率（约26wt%），同时相对于纯Pt表面具有近100%的电流密度。微电化学测试证明完美单晶的基面不具有面内电化学活性，正如已被广泛测量的那样；在等离子体刻蚀的初始阶段，只有孤立的硒空位被创造为活性位点，产生适度的催化性能；硒空位数量增加导致产氢性能增强；随着处理继续进行，形成了非晶态PtSex，表现出优异的催化性能。100h的计时电位测试（过电位-时间）表明，所制备的无定形PtSex 在小电流密度（20 mA cm-2）和大电流密度（140 mA cm-2）下产氢性能都具有长期的寿命。值得注意的是，在长期测试之后，材料的形貌和非晶结构都得到了很好保留。

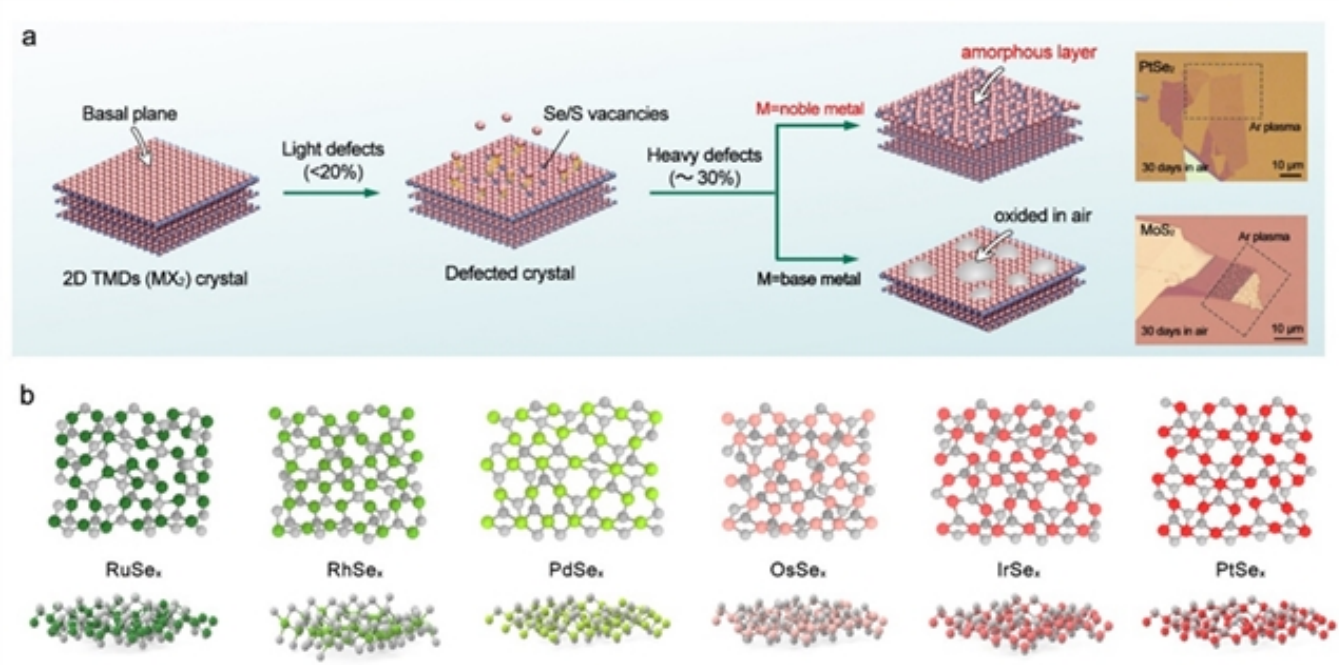


图5：其他贵金属硒化物中可能存在的非晶结构

这种非晶化策略具有普适性，可以扩展到其他贵金属。此策略可实现制备非晶态贵族MXx库（M=Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Rh; X=S, Se）。随着缺陷浓度的增加，原有的晶格结构越来越扭曲。值得注意的是，本工作的初步实验实现了稳定的非晶态PdSex层。相比之下，大多数基于非贵金属（Mo、W、Re等）的MXx在空气中由于暴露的金属原子腐蚀和氧化而不稳定甚至发生分解。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41929-022-00753-y

作者：刘政等 来源：《自然-催化》

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转发