核壳结构有序单原子合金的控制合成

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/22380.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！

核壳结构有序单原子合金的控制合成。2023年3月9日，美国弗吉尼亚大学朱慧源教授、弗吉尼亚理工大学辛洪良教授与新加坡国立大学何迁教授团队合作在Nature Synthesis期刊上发表了一篇题为Synthesis of core/shell nanocrystals with ordered intermetallic single-atom alloy layers for nitrate electroreduction to ammonia的研究成果。

该研究报道了一种合成核/壳结构单原子合金的设计策略，该策略通过将单原子合金和金属间化合物相结合，在铜纳米方块表面生长结构有序的金属间化合物得到一种核/壳结构的有序单原子合金。这种核/壳结构的Cu/CuAu有序单原子合金在电催化硝酸盐还原反应(NO3RR)中表现出优异的产氨性能，在-0.5 V下产氨的法拉第效率达到了85.5%，在-0.6 V下氨产率达到了8.47 mol h-1 g-1。此外，这种合成方法还可以扩展到其他的核/壳结构单原子合金Cu/CuM(M = Pt、Pd等)。

论文通讯作者是弗吉尼亚大学朱慧源教授、弗吉尼亚理工大学辛洪良教授与新加坡国立大学何迁教授，第一作者是弗吉尼亚大学研究员高强、新加坡国立大学博士后姚冰清与弗吉尼亚理工大学Hemanth Somarajan Pillai博士。

结构有序的金属间化合物和单原子催化剂是用于可持续化学生产和能量转换的两种新型的催化剂。但是两者在提高催化性能和扩展材料设计方面都存在一定的局限性。例如，金属间化合物一般需要高温退火以促进原子重排和d-d 轨道杂化，这很容易导致纳米晶的团聚。而一般的单原子催化剂通常受到较低金属原子负载量的限制。而将一种贵金属原子级地分散在非贵金属表面形成的单原子合金在热力学上稳定了单原子，同时包含孤立的原子中心和可调节的电子结构，进而可以增强催化活性。此外，一些结构有序的金属间化合物具有类似于单原子合金的结构，并且具有高密度的孤立原子。因此，一种理想的状况就是将结构有序的金属间化合物原子级地生长在非贵金属基底表面，形成一种具有高负载量的核/壳结构的有序单原子合金。

弗吉尼亚大学朱慧源教授团队通过将单原子合金和金属间化合物相结合，在铜纳米方块表面生长不同的金属间化合物得到一种核/壳结构的有序单原子合金。以铜纳米方块为模板，通过简单的液相合成方法制备出了不同的Cu/CuAu核/壳结构的单原子合金。通过控制反应条件，可以有效地控制贵金属单原子的密度和金属间化合物的原子层数。高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和X-射线吸收谱证实了Cu/CuAu核/壳结构单原子合金的形成。此外，这种合成方法还可以扩展到其他的核/壳结构单原子合金Cu/CuM(M = Pt、Pd等)。

电化学测试表明，与Cu和Au纳米方块相比，Cu/CuAu核/壳结构有序单原子合金在碱性介质中表现出更优异的NO3RR产氨性能，在-0.5 V下产氨的法拉第效率达到了85.5%，在-0.6 V下氨的产率达到了8.47 mol h-1 g-1。而且，这种有序单原子合金在电催化过程中表现出非常好

的稳定性，经过连续20个电化学循环其催化活性和选择性没有明显的下降。密度泛函理论(DFT)计算表明，Cu/CuAu核/壳结构有序单原子合金的高活性可归因于{001}取向的铜位点由于表面Cu原子d带中心的上移而增强了*NO3的吸附，同时由于次表层的Au原子或表面Au单原子强烈的排斥作用而削弱了*N的吸附，从而促进了含N中间体发生质子化，最终生成NH3。

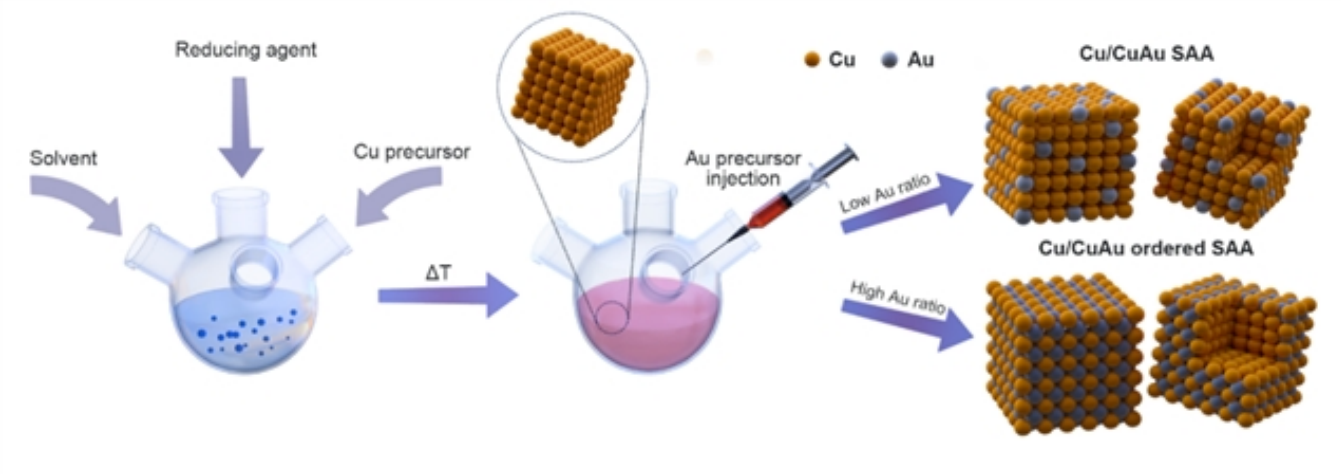


图1：Cu/CuAu单原子合金合成示意图

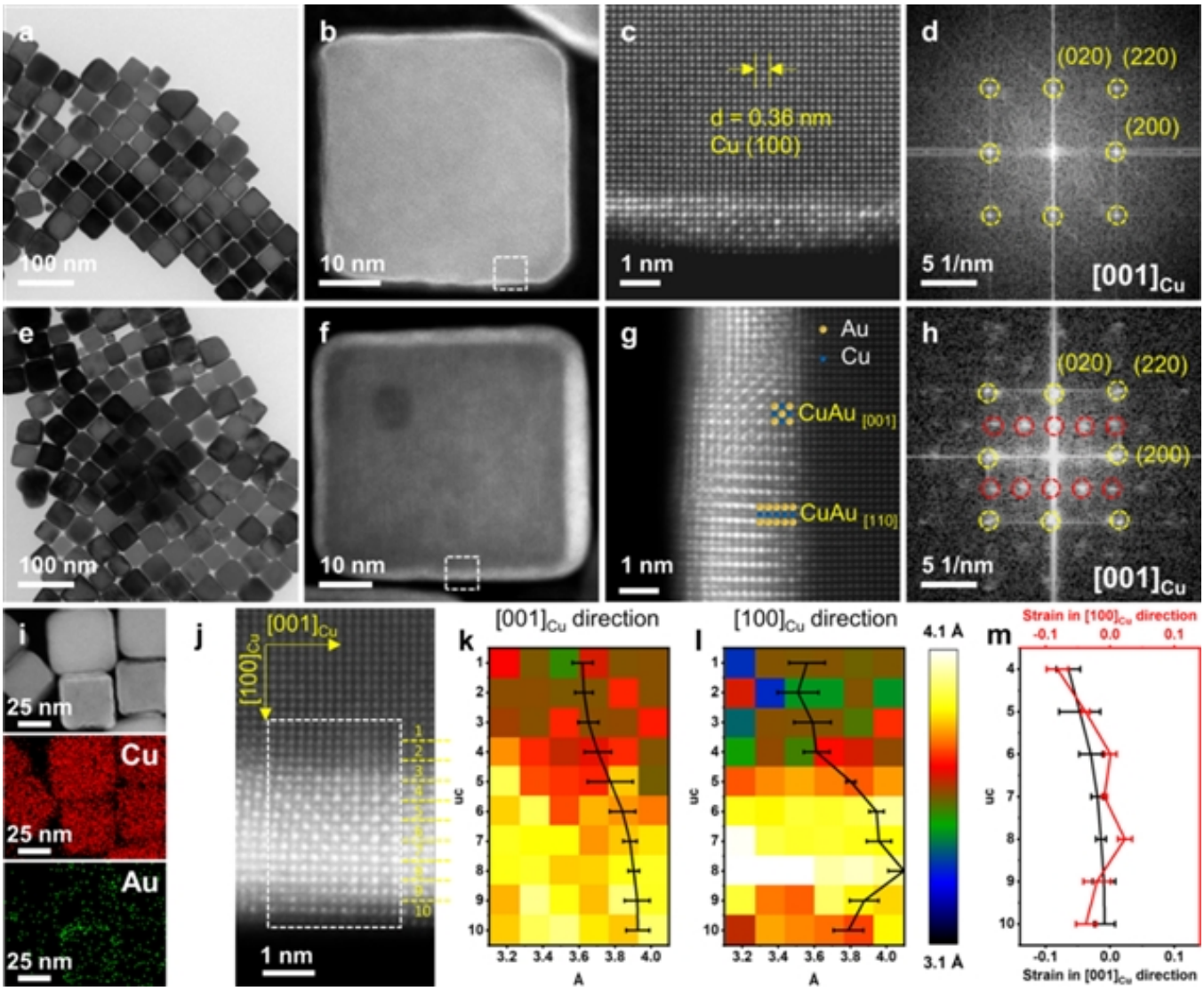


图2：Cu/CuAu单原子合金的形貌表征

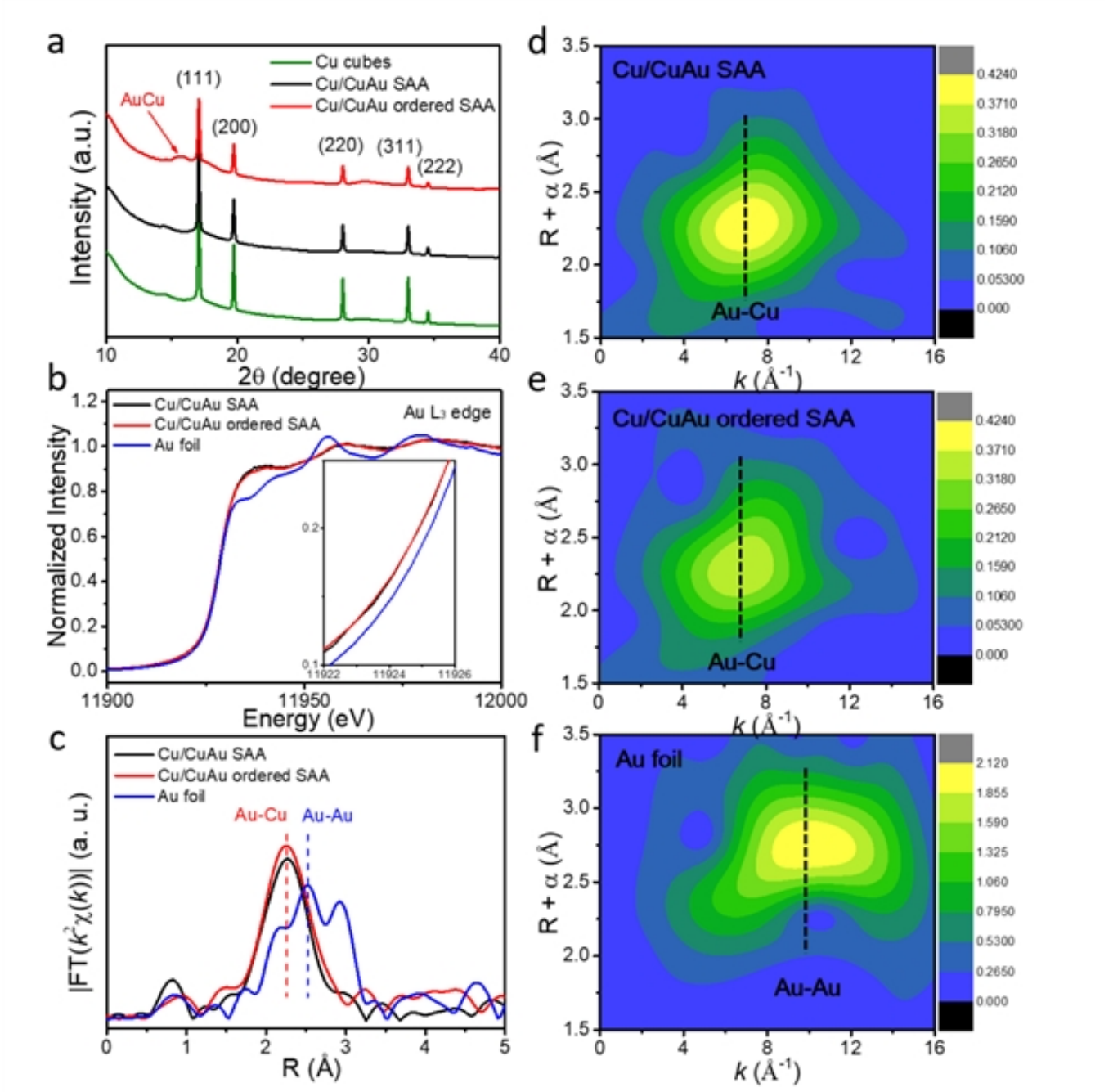


图3：Cu/CuAu单原子合金的结构表征

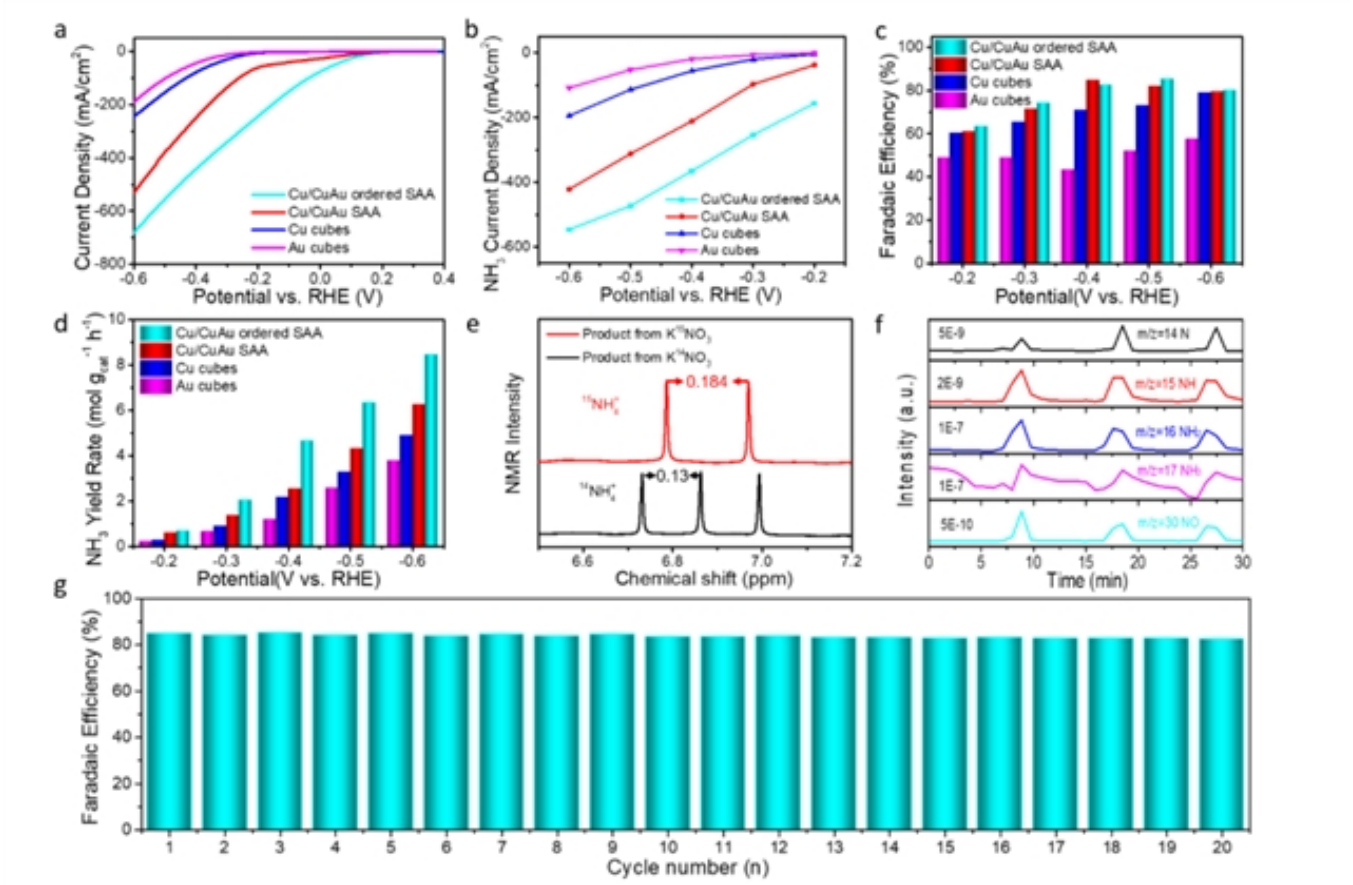


图4：Cu/CuAu单原子合金的NO3RR催化性能

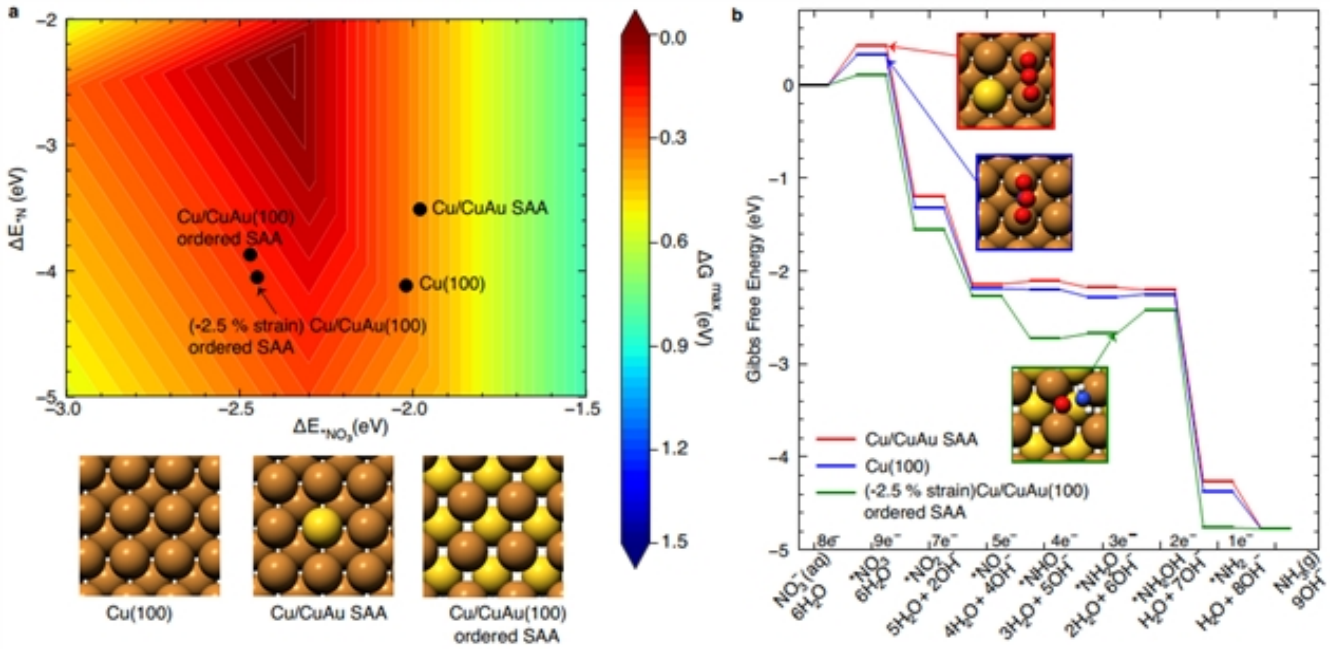


图5：理论计算

这种具有核/壳结构的有序单原子合金不但可以提升贵金属的原子利用率，而且有利于提升催化

剂的催化活性和稳定性。课题组预测这种有序单原子合金对其他催化反应体系同样具有很好的催化活性。该工作通过创建具有单原子合金原子层的核/壳结构，实现了原子级精确催化位点的设计，这一设计策略为提高多种催化剂的催化性能提供了一条新的途径。(来源：科学网)

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s44160-023-00258-x

作者：朱慧源等 来源：《自然—合成》

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