
科学家实现多金属效应助力可编程调控的金属气凝胶

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/30523.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！

科学家实现多金属效应助力可编程调控的金属气凝胶。北京时间11月27日凌晨，北京理工大学杜然教授、张磊宁教授合作在Matter期刊上发表了一篇题为Manipulating multimetallic effects: Programming size-tailored metal aerogels as self-standing electrocatalysts的研究成果。该成果报道了一种基于多金属效应的凝胶合成新策略，通过在溶胶-凝胶过程中引入辅助金属，实现了对MAs的溶胶-凝胶过程（沉降速率）和特征尺寸（dL）的精确调控。此外，基于金属独特的重力驱动沉降的凝胶行为，该团队开发了一种非破坏性电催化剂制备方法，获得凝胶结构完整的高性能电催化剂。

论文的通讯作者为：杜然，张磊宁；第一作者为崔乾。

金属气凝胶（Metal Aerogels, MAs）是一类完全由金属纳米结构构筑的新型多孔材料，兼具气凝胶的大比表面积和金属的高催化活性，因而在电催化、储能等领域展现出广阔应用前景。与单金属气凝胶相比，多金属气凝胶（Multimetallic Metal Aerogels, MMAs）因其多金属协同作用所带来的性质可调、多功能性等优势，成为研究热点。然而，多数研究通常简单地一步还原多种混合金属盐溶液来制备MMAs，无法调控溶胶-凝胶过程和气凝胶微观结构（如特征尺寸，dL）。此外，当前多金属效应的研究多局限于电催化性能优化，缺乏对溶胶-凝胶过程中作用机制的研究。在应用方面，传统滴铸法在制备MAs基电催化剂时，需通过超声处理MAs墨水以提高分散性。然而，声波对凝胶网络的破坏会导致显著的性能衰退。

为此，北京理工大学杜然教授团队与张磊宁教授团队合作，提出了一种基于多金属效应的凝胶合成新策略。通过在溶胶-凝胶过程中引入辅助金属（1种或多种），调控形成的金属聚集体的平均密度（ ρ_{ab} ）和金属间的原子半径（ r_a ）失配度，实现了对MAs的溶胶-凝胶过程（沉降速率）和特征尺寸（dL, $6.0 \pm 1.0\text{nm} \sim 68.6 \pm 15.0\text{nm}$ ）的精确调控。该方法适用于其他贵金属体系（如银（Ag））和非贵金属体系（如铜（Cu）），这也标志着首次实现了对非贵金属体系dL的精确调控。此外，基于金属独特的重力驱动沉降的凝胶行为，该团队开发了一种非破坏性电催化剂制备方法，获得高性能甲醇（MOR）/乙醇氧化反应（EOR）电催化剂（组成成分为Au50Pt50）。

图1：多金属效应对沉降速率的影响。

据先前工作 (Sci. Adv. 2019, 5, eaaw4590.) 所提出的重力驱动凝胶模型可知，金属聚集体沉降过程速率与其密度呈正相关 (图1)。然而，由于单金属体系的金属密度唯一，无法验证该模型的可靠性及普适性。为解决该难题，团队以Au体系为例，通过精心设计辅助金属种类及含量，实现金属聚集体的 ρ 在 $15.04 \sim 20.15 \text{ g cm}^{-3}$ 精确调控。进一步，利用原位紫外吸收光谱表征手段，对溶胶-凝胶过程的凝胶速率 (沉降速率) 进行表征。结果表明，沉降速率与 ρ 呈正相关，成功验证重力驱动凝胶模型的可靠性及普适性。由于沉降过程是金属聚集体在容器底部富集并引发凝胶化的先决条件，故可实现凝胶速率的精确调控。

图2：多金属效应对特征尺寸的影响。

此外，团队发现辅助金属的引入可实现对dL的调控 (图2)。以Au气凝胶为例，仅通过引入1at.%的镍，即可将Au气凝胶的dL从 $43.9 \pm 9.0 \text{ nm}$ 降低至 $9.6 \pm 1.2 \text{ nm}$ ，较传统方法 (需要大量盐 ($\sim 100 \text{ mM}$) 或配体 ($\sim 2 \text{ mM}$)) 更为绿色、高效。为探究其作用机理，团队对dL与多种参数的关联性进行分析。结果发现，dL与辅助金属与主金属之间的ra失配度呈负相关。结合晶体生长模型分析可知，由于单组分体系晶体结构匹配，新的原子倾向于外延沉积在已形成的金属网表面，从而使dL增加。而引入与主金属ra不匹配的辅助金属造成的晶格扭曲，显著提高局部金属表面的化学势，从而调控新原子的生长模式从Frank - van der Merwe模式 (逐层生长) 向Volmer - Weber模式 (岛状生长) 转变，导致更多分支的形成，进而显著降低dL。基于上述机制，进一步设计辅助金属的种类和含量，可将dL降低至 $6.0 \pm 1.0 \text{ nm}$ 。

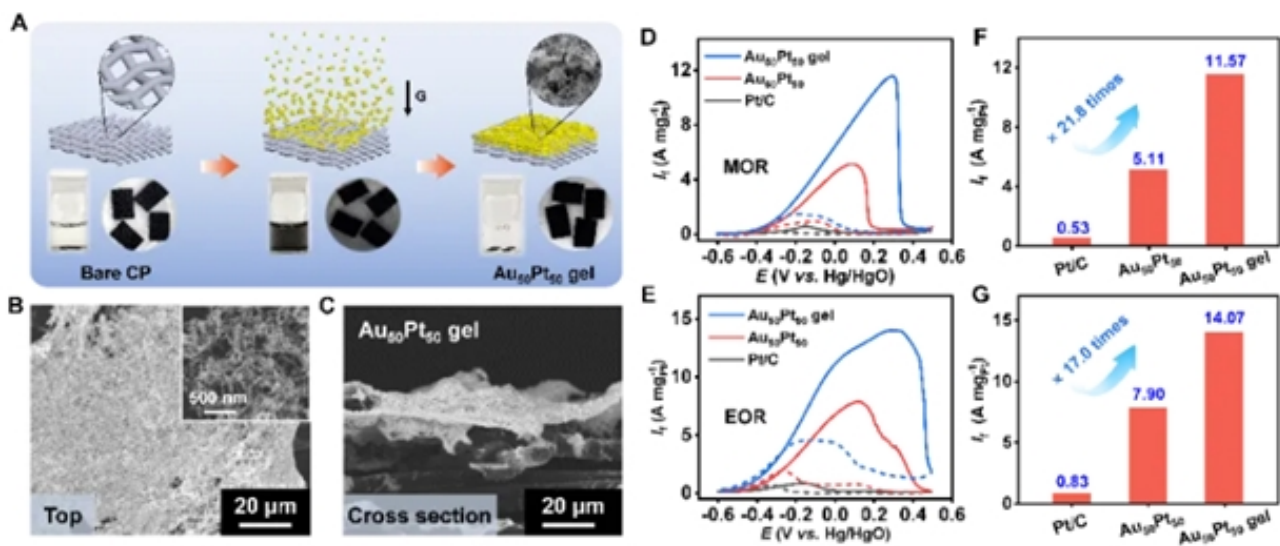


图3. Au50Pt50凝胶电催化剂的电催化性能。

相比于传统滴涂法，采用非破坏性方法所制得的凝胶电催化剂具有更加优异的性能（图3）。以 Au50Pt50体系为例，通过重力驱动凝胶化的方法，原位在碳纸上获得了金属凝胶薄膜。测试表明，其在甲醇/乙醇氧化反应（MOR, EOR）质量活性相比市售铂/碳（Pt/C）催化剂分别提高了21.8和17.0倍，且~2倍于超声辅助制备的凝胶催化剂。该性能提升的原因在于非破坏性方法极大程度上保留了气凝胶完整的3D网络，显著提升了电催化剂的高效的物质/电子传输及电催化稳定性。

该工作揭示了多金属效应在凝胶合成过程中的作用机理，为调控多金属体系溶胶-凝胶过程及MAFs微观结构提供了新的思路，并为高性能凝胶基电催化剂设计提供了新方向。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2024.10.023>

作者：杜然等 来源：《物质》

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