激光固相合成：石墨烯包裹高熵合金纳米颗粒的定制化制备

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/31010.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！

激光固相合成：石墨烯包裹高熵合金纳米颗粒的定制化制备。 摘要

近日，中国科学院宁波材料技术与工程研究所激光极限制造研究团队开发了激光固相合成新材料技术，制备了尺寸可调、无相分离、石墨烯层包裹结构的高熵合金纳米颗粒，自支撑催化电极在碱性条件下析氧反应中展现了超强稳定性，超过绝大多数金属催化剂。该技术在新能源领域催化材料的规模化制备和产业化应用上具有潜在优势。该工作以Laser solid-phase synthesis of graphene shell-encapsulated high-entropy alloy nanoparticles为题发表在国际光学顶尖期刊《Light：Science Applications》。

技术背景

高熵合金是由五种或更多的金属元素以相等或接近相等的比例组成的金属材料。与传统合金相比，高熵合金具有独特的高熵效应和晶格畸变等结构特征，可以显著地改变催化剂的电子结构和吸附能，实现高性能高选择催化，在催化领域表现出巨大的应用潜力。高熵合金纳米颗粒的元素组成、粒径分布、晶体形貌和相结构等特征受到合成策略的极大影响。采用自下而上的合成方法能够精确控制纳米颗粒的形貌和尺寸，但采用常规化学合成方法如微乳法、水热法、微流法、化学气相沉积、热解法及溶胶-凝胶法，在纳米尺度精确控制多种不相容元素形成固溶结构，并实现纳米颗粒的高效、规模化制备具有非常大的挑战。近年来，人们提出了各种快速合成高熵合金纳米颗粒的方法，如碳热冲击法、快速移动床热解法、微波加热法、焦耳快速加热法以及等离子射流合成等，可以实现纳米颗粒的快速可控合成，降低了相分离。但是，这些方法通常需要特制设备或者限定特定的载体。

中国科学院宁波材料技术与工程研究所激光极限制造研究团队开发了石墨烯包裹非贵金属高熵合金纳米颗粒激光固相合成技术。不同于液相中激光烧蚀金属靶材自上而下形成纳米颗粒的方法，激光固相合成技术利用激光与金属前驱体盐相互作用中的瞬时加热和快速冷却，使性质（原子半径、还原电势、晶体结构和熔点等）迥异的金属元素在纳米尺度进行均匀的分散融合，保证激光合成的高熵合金纳米颗粒为单相固溶体，避免了相分离。同时，这种方法简单高效、工艺可控性强，可在常温常压下制备，无需特制装备。制备的石墨烯包裹结构的高熵合金纳米颗粒催化电极展示了优良的催化活性和超强的稳定性，优于商业催化剂及文献报道的同类催化剂。他们同时用该方法成功合成了其它高熵合金氧化物，硫化物及磷化物纳米颗粒，体现了激光固相合成技术的普适性。

创新亮点

该团队将激光诱导石墨烯（Laser-induced graphene，LIG）浸没在五种金属前驱体盐混合溶液中，干燥后固态金属前驱体吸附在3D多孔石墨烯结构上，经过激光辐照制备出具有尺寸均匀、无相分离， 石墨烯层包裹特殊结构的高熵合金纳米颗粒。同时，以碳纸为支撑物，直接制备出负载型纳米颗粒自支撑催化电极。制备过程如图1所示。

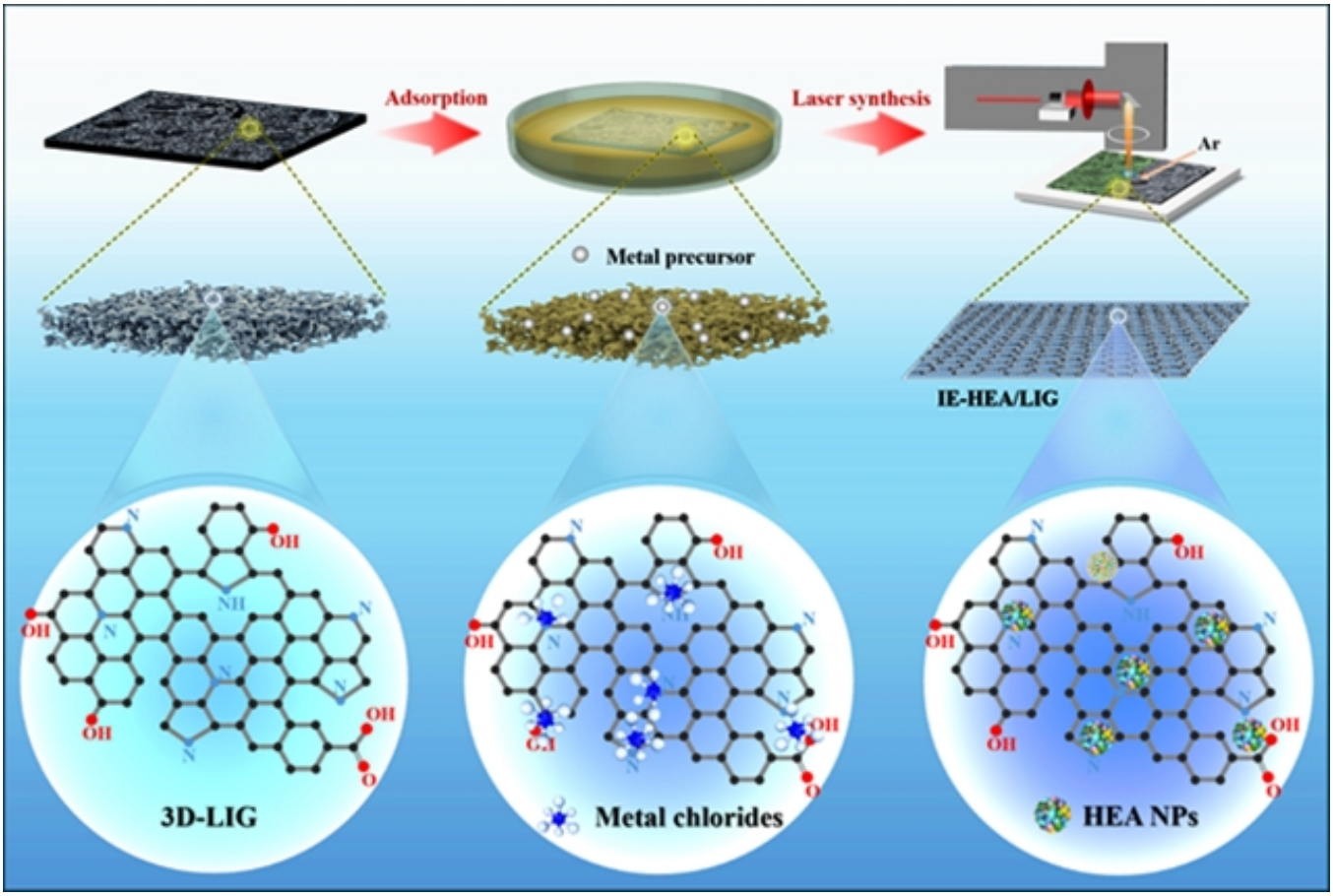


图1. 激光固相合成高熵合金纳米颗粒及催化电极。

他们揭示了激光是如何将离子形式存在的金属盐还原成金属单质并形成纳米颗粒的机理。当激光辐照负载前驱体盐的石墨烯时产生两个现象：一是脉冲激光辐照产生的热量使前驱体盐发生热解；二是激光辐照下石墨烯载体在一定温度下产生大量热发射电子。基于这两个现象，他们提出合成机理包括三个过程：即热解过程，热电子还原过程和熔融金属聚集破裂过程。这三个过程与载体温度变化密切相关，脉冲激光辐照下100 μs内石墨烯的温度升至金属的熔点以上，同时在107 K/s的冷却速度下，形成了成分和尺寸均匀的纳米颗粒。

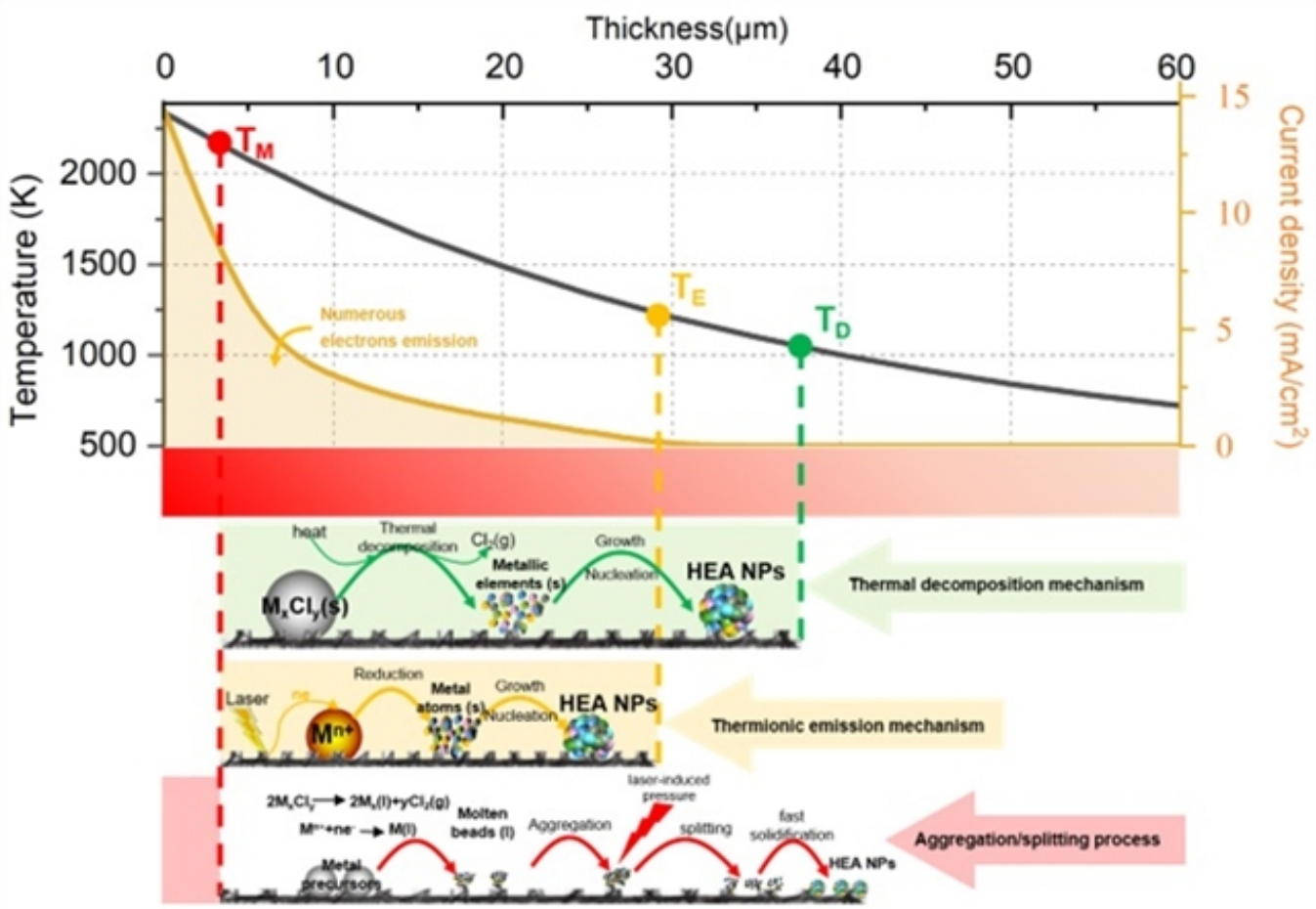


图2. 激光固相合成纳米颗粒机理图。

该团队还深入研究了石墨烯层包裹纳米颗粒的特殊结构：纳米颗粒被数层石墨烯包裹，包裹是在激光辐照过程中一步形成，无需任何前处理或后处理诱导生成。石墨烯包裹可以限制纳米颗粒的移动和聚集，保证颗粒尺寸均一性。而且，这种包裹结构减少了催化反应中纳米颗粒的剥落，极大提高催化稳定性。制备的负载高熵合金纳米颗粒自支撑催化电极在碱性条件下氧析出反应中电流密度为10 mA/cm2时表现出293 mV的过电位，在428 h稳定性测试后，过电位仅增加74 mV，超过绝大多数金属催化剂。

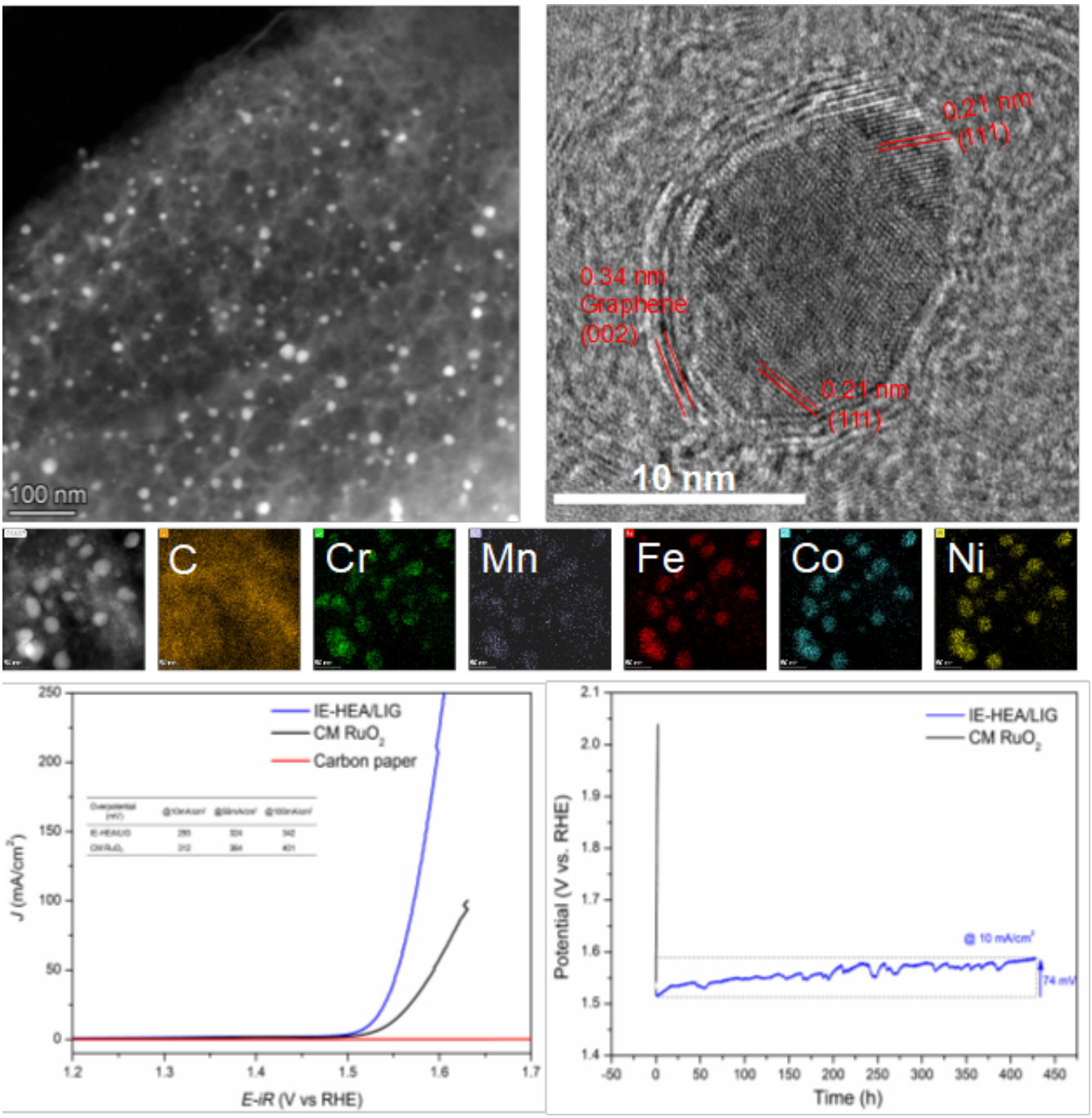


图3. 高熵合金纳米颗粒结构和催化性能。

最后，该团队还制备了高熵合金氧化物，磷化物和硫化物，体现了激光固相合成技术的普适性。实际上，激光在极短时间内将前驱体盐还原成纳米颗粒。因此，激光固相合成技术的普适性不仅体现在纳米颗粒的元素种类，还体现在载体的多样性，工艺的可调控性，从而能够简单、高效、定制化制备催化材料和催化电极。

应用前景

激光固相合成技术具有简单、高效和普适性强的优点，能够实现单原子分散催化剂（单原子、双原子和原子簇）、纳米颗粒（金属、二元/三元合金和高熵合金）催化材料的高效制备。采用该

技术能够直接制备负载高熵合金纳米颗粒自支撑催化电极，提高催化稳定性。在35 W脉冲激光功率和2 m/s的扫描速度下纳米颗粒合成效率达到30 g/h，具备工业化的制造潜力。此外，该技术还可作为高通量筛选和数据驱动的金属/合金纳米材料研发的快速手段，用于催化和其他领域。总之，激光固相合成技术在新能源领域催化材料的制备和应用上具有广阔前景。（来源：LightScienceApplications微信公众号）

相关论文信息：https://doi.org/10.1038/s41377-024-01614-y

作者：刘铸等 来源：《光：科学与应用》

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