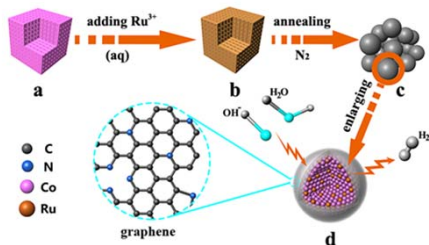


## 研究进展

## 中国科大在电催化析氢研究方面取得新进展



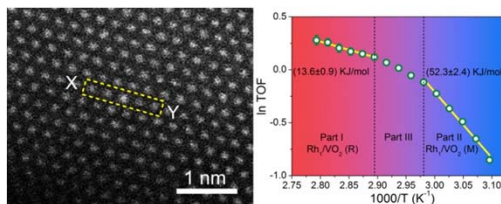
氢被认为是环境友好的清洁能源,电催化分解水可以制备高纯氢气,据分析在碱性介质中电解水是最有可能实现产业化制氢的技术。一直以来贵金属都是该领域活性最高的催化剂,近年来科研人员持续探索致力于将过渡金属发展成高活性碱性析氢电催化剂以降低成本,然而很多催化剂的活性与贵金属相比还有很大的差距。将少量的贵金属与过渡金属合金化是提升过渡金属电催化性能的一个重要途径。近日,中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室陈乾旺教授课题组通过理论计算,提出了将少量的贵金属钌与过渡金属钴合金化来提升钴催化活性的思想,并设计出了一种以金属有机框架化合物为前驱体来制备氮掺杂的类石墨烯层包裹合金内核复合结构的工艺。所制备的复合纳米结构作为碱性析氢电催化剂表现出与贵金属可比的析氢性能。该研究成果发表在近期出版的《Nature Communications》上。

该工作用贵金属钌掺杂的钴氧酸盐普鲁士蓝作为前驱体在惰性气氛中焙烧一步法制备了氮掺杂的类石墨烯层包裹钌合金的纳米粒子,合金中钌占3.58 wt.%。这种方法能够将氮掺杂的石墨烯层原位包覆在合金表面上,保护合金内核以提升稳定性。作为碱性析氢电催化剂,在电流密度为10mA/cm<sup>2</sup>时其过电位仅为28mV,显示出与20%的商用铂碳电催化剂可比的电催化析氢性能。密度泛函理论模拟计算发现,掺杂氮原子近邻的碳原子是催化反应的活性位点,钌合金比单质钌更能促进电子向类石墨烯层表面转移,改变内部的钌合金比例能够调控外部石墨烯层表面的电荷分布,合适的钌合金比例可以大大降低活性位点的氢吸附自由能,可到达与铂催化剂相近的氢吸附自由能值。这种独特的复合纳米结构使其催化性能得以较大提升,具有潜在的应用前景。

## 基于单原子催化剂研究金属-载体相互作用

近日,合肥微尺度物质科学国家实验室和中国科学技术大学化学与材料科学学院曾杰教授课题组、南开大学胡振其教授和中科院上海应用物理研究所司锐教授合作,基于单原子催化剂,从电子最高占据态角度定量研究了金属-载体相互作用。该成果以“The Highest Occupied State of Rh Single Atoms Controls the Catalytic Properties towards Ammonia Borane Hydrolysis”为题发表在《德国应用化学》杂志上(Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 4712-4718)。

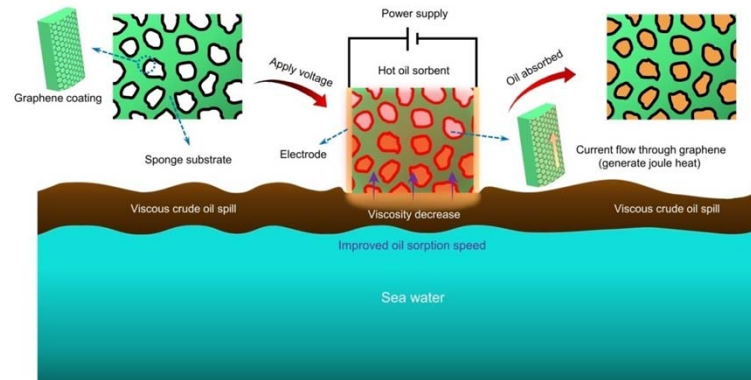
负载型金属纳米催化剂在产氢反应中有着优异的催化性能,影响其性能的关键因素甚至是决定性因素便是衬底的选择。基于单原子催化剂研究金属-载体相互作用能够排除金属颗粒在金属-载体界面上尺寸、形貌和取向的影响,因此,单原子催化剂被视为理想的研究平台。此外,氧化物相变材料被认为是研究该相互作用理想的载体材料,因为其可以在调控能带结构的同时,保持单原子或活性位点的空间分布不改变。研究人员将Rh单原子负载在相变材料VO<sub>2</sub>纳米棒上,构筑出Rh<sub>1</sub>/VO<sub>2</sub>单原子催化剂。在氨硼烷产氢反应中,载体VO<sub>2</sub>纳米棒的金属-绝缘体相变引起了催化反应活化能的改变。通过实验和理论分析,研究人员发现载体的金属-绝缘体相变诱导了Rh单原子中电子最高占据态的能量变化,其能量变化值大致相当于催化反应活化能的改变量。因此,研究人员认为Rh<sub>1</sub>/VO<sub>2</sub>的催化性能与Rh单原子的电子最高占据态直接相关,Rh单原子的电子最高占据态取决于载体的能带结构。基于此机理,研究人员还通过调控单原子中电子最高占据态,进一步设计出高效非贵金属单原子催化剂。该项研究从最高占据态角度为定量研究金属-载体相互作用给出了简洁、清晰的图像,为进一步设计构筑高效、廉价的产氢催化剂提供了理论基础。



氧化钒负载钌单原子催化剂的结构表征及其催化性能

## 中国科大水面高粘度原油的连续吸附与清理研究取得突破性进展

中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室、化学与材料科学学院俞书宏教授课题组在高粘度浮油吸附材料设计上取得突破性进展,首次将焦耳热效应引入到多孔疏水亲油吸油材料中,设计并研制出可快速降低水面上原油粘度的石墨烯功能化海绵组装体材料和连续收集环境中泄漏的原油的收集装置,大幅提高了吸油材料对高粘度浮油的吸附速度,显著降低了浮油清理时间。该成果以“Joule-heated graphene-wrapped sponge enables fast clean-up of viscous crude-oil spill”为题,4月3日在线发表在《自然-纳米技术》杂志上(Nat. Nanotechnol. 2017, DOI:10.1038/NNANO.2017.33. Front Cover)。



焦耳热辅助石墨烯修饰的海绵快速吸附高粘度浮油示意图

海上原油泄漏不仅给生态环境带来灾难性的破坏,还会造成巨大的经济损失。然而,原油泄漏所产生的水面浮油具有面积大、油层薄、粘度大等特点,难以采用传统的技术和材料来有效地处理。俞书宏团队自2012年以来,持续开展高性能碳基组装体吸油材料的设计与制备方法研究。他们首次将石墨烯的焦耳热效应和石墨烯的疏水亲油特性集成到多孔吸油材料上,设计出具有原位加热和油水分离功能的石墨烯功能化海绵,在保持较高油水分离效率的情况下,大幅提高了多孔疏水亲油材料对高粘度浮油的吸附速度。

这项研究开创了浮油吸附材料设计的新路径,解决了以往多孔疏水亲油材料对高粘度浮油吸附速度慢的难题,提出的界面加热降低原油粘度的原创技术在石化工业中的油水分离领域也有着广泛的应用前景。该研究提出的可加热经石墨烯功能化后的海绵组装体材料,经优化材料和结构可进一步降低材料成本和电能消耗,有望在今后应对海上原油泄漏事故处置中获得广泛的应用。

《自然-纳米技术》杂志审稿人评价称:“这个故事非常有趣,其中有几个灵巧的想法,例如利用加热手段降低原油粘度,使原油的吸附变得可行”,“文章中报道的研究结果确保了焦耳热辅助石墨烯修饰的海绵的应用,这是一个新颖且有趣的工作”,“该研究利用石墨烯的焦耳热效应,使得石墨烯修饰的海绵能够原位降低原油的粘度,从而从水面上清除原油。这个想法具有非常高的原创性和革新性”。Nature Nanotechnology杂志News & Views栏目配发了题为“Oil spill recovery: Graphene heaters absorb faster”的评论,评价称:“原位调节石油流变性并最终实现石油的快速清理是一个原创性的概念,开启快速清理水面高粘度浮油的新纪元。采用类似的策略,我们可以想象,未来的智能复合材料还可以吸附乳化的高粘度石油以及水下超重质石油或者沥青。”Nature杂志在Research Highlights栏目以“Hot graphene sponge mops up oil fast”为题,将该工作选为研究亮点。