

金属所在亚纳米尺度PtFe团簇用于提纯氢气研究中获进展

近日，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心刘洪阳研究员和博士研究生贾志民等，与北京大学教授马丁、香港科技大学教授王宁、中科院上海应用物理研究所研究员姜政、中科院山西煤炭化学研究所研究员温晓东等合作，设计出一种锚定在弯曲石墨烯载体（ND@G）上的新型PtFe双金属团簇催化剂（ $0.75\text{Pt}0.2\text{Fe}/\text{ND@G}$ ）。该催化剂由少数几个Pt原子与邻近Fe原子键合形成原子级分散全暴露PtFe双金属团簇，可实现低温下高效去除氢气中的CO，并保持100%的CO选择性。这种全暴露PtFe双金属团簇具有最大化的金属利用率和丰富的Pt-Fe界面活性位点，是目前已报道的具有最高低温活性速率的催化剂。11月10日，相关研究成果在线发表在《自然-通讯》（Nature Communications）上。

氢气作为可再生的清洁能源，在满足日益增长的能源需求和实现净零碳排放的目标中发挥越来越重要的作用。质子交换膜燃料电池（PEMFC）由于效率高、工作温度低、无碳排放等优点，被认为是重要的氢利用方法。目前，工业利用碳氢化合物水蒸汽重整和水煤气变换反应制备的氢气存在微量CO杂质，同时CO分子会强吸附在PEMFC中铂电极表面发生CO中毒，导致PEMFC工作效率下降。因此，必须制取高纯氢气用于PEMFC。利用CO优先氧化反应（PROX）即通过在富氢中选择性地氧化去除CO，这一催化过程被认为是提纯氢气的有效方式。由于PEMFC操作温度较低，在低温下PROX反应中实现CO的高效催化氧化仍具有一定挑战性。前期研究表明，在CO氧化反应中，全暴露Pt团簇催化剂（ $\text{Pt}/\text{ND@G}$ ）具有优异的低温氧化活性（ACS Catal. 2022, 12, 9602-9610）。然而，单Pt团簇表面发生反应时存在CO和氧气竞争吸附，抑制彼此活化，从而影响CO氧化活性，因而通过引入第二组分构建高分散和充分利用的双金属界面位点以提高PROX反应的低温催化性能具有重要意义。

本研究通过在ND@G载体表面引入第二组分原子级分散的Fe，并构建由Pt原子簇与相邻Fe原子键合形成的全暴露PtFe双金属团簇，可实现金属利用率和Pt-Fe界面位点数的共同最大化，进而提高低温PROX反应的催化性能。全暴露PtFe双金属团簇（ $0.75\text{Pt}0.2\text{Fe}/\text{ND@G}$ ）的电镜结构表征（图1）和X射线吸收谱结果（图2）证明全暴露PtFe双金属团簇的精细结构和Pt-Fe键的形成。在PROX反应中（图3a-d），全暴露PtFe团簇在30 °C下实现CO完全去除和100%CO选择性，同时对比Pt/ND@G催化剂和目前已报道的催化剂，全暴露PtFe团簇均表现出最优的低温氧化活性。此外，在30 °C下超过100个小时催化性能仍保持稳定。研究结合原位XPS、CO-DRIFTS实验和理论计算表明（图3e-f），全暴露PtFe团簇可实现CO和氧气的非竞争吸附，同时，充分的Pt-Fe界面位点可以促进不饱和Fe原子的氧气吸附活化和Pt团簇上的CO吸附，从而快速实现CO氧化反应，获得优异的催化性能。该工作为设计开发高效稳定的亚纳米金属催化材料提供了新思路。

研究工作得到国家重点研发计划催化科学专项、国家自然科学基金、辽宁省“兴辽英才”计划、中科院以及上海同步辐射光源、北京同步辐射光源等的支持。

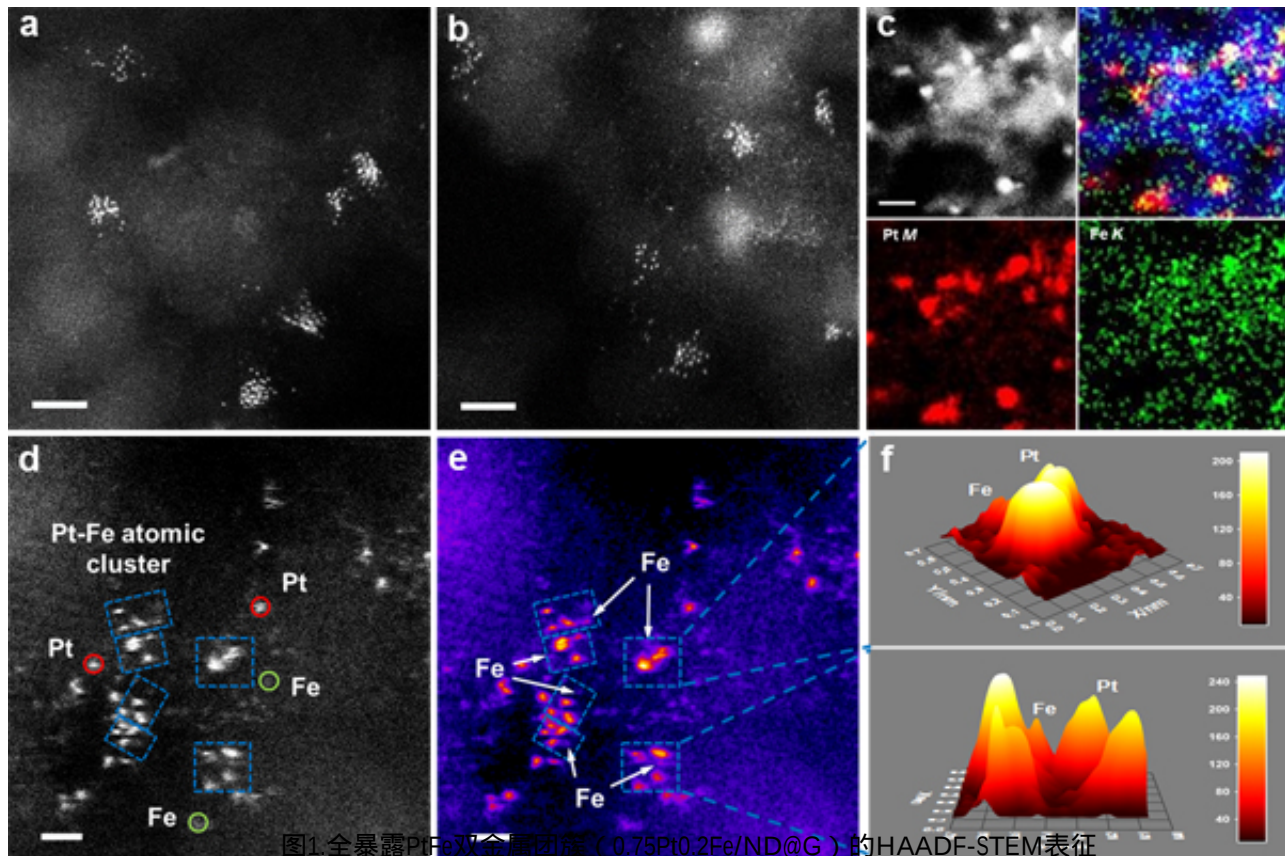


图1.全暴露PtFe双金属团簇(0.75Pt0.2Fe/ND@G)的HAADF-STEM表征

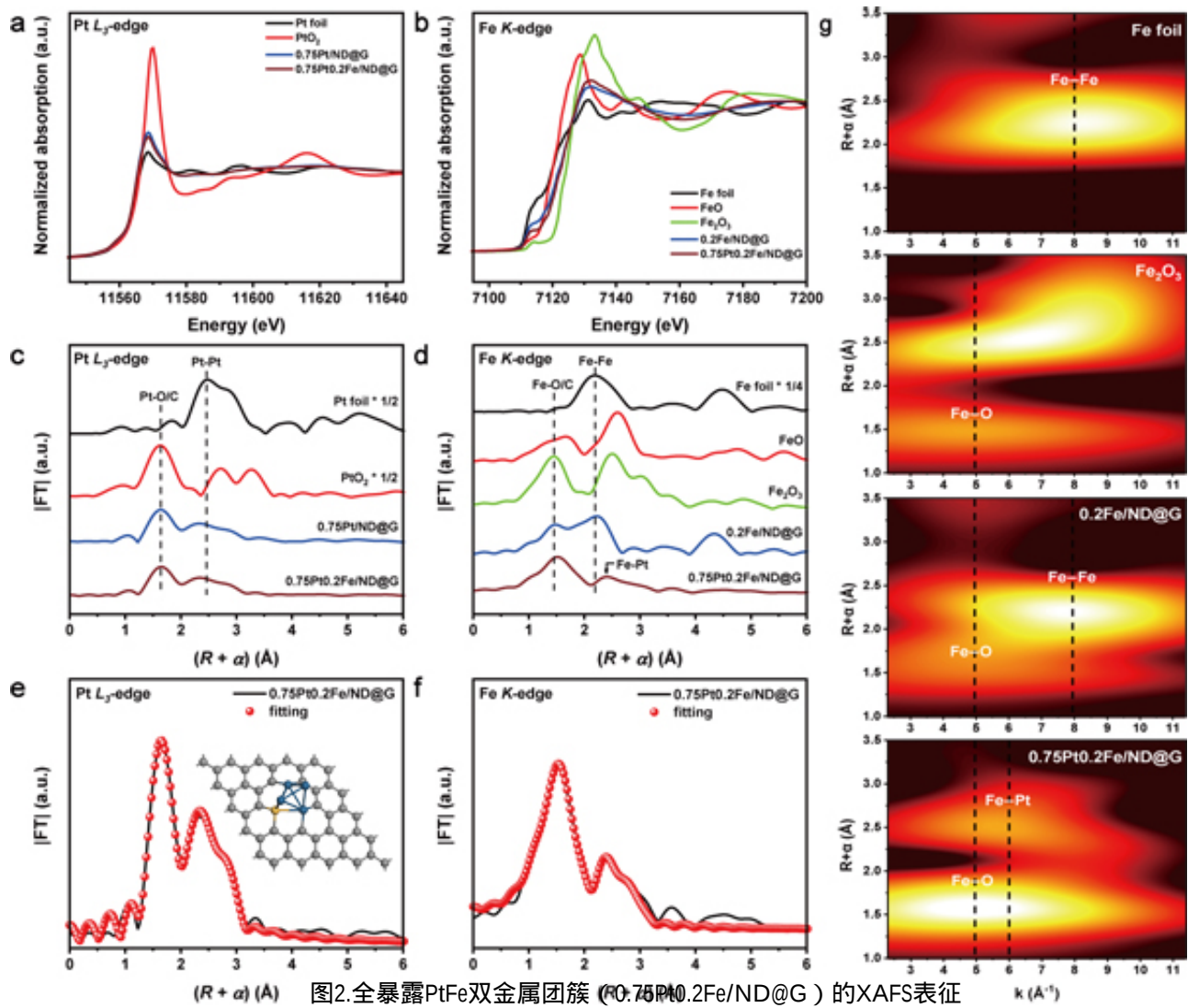


图2.全暴露PtFe双金属团簇 (0.75Pt0.2Fe/ND@G) 的XAFS表征

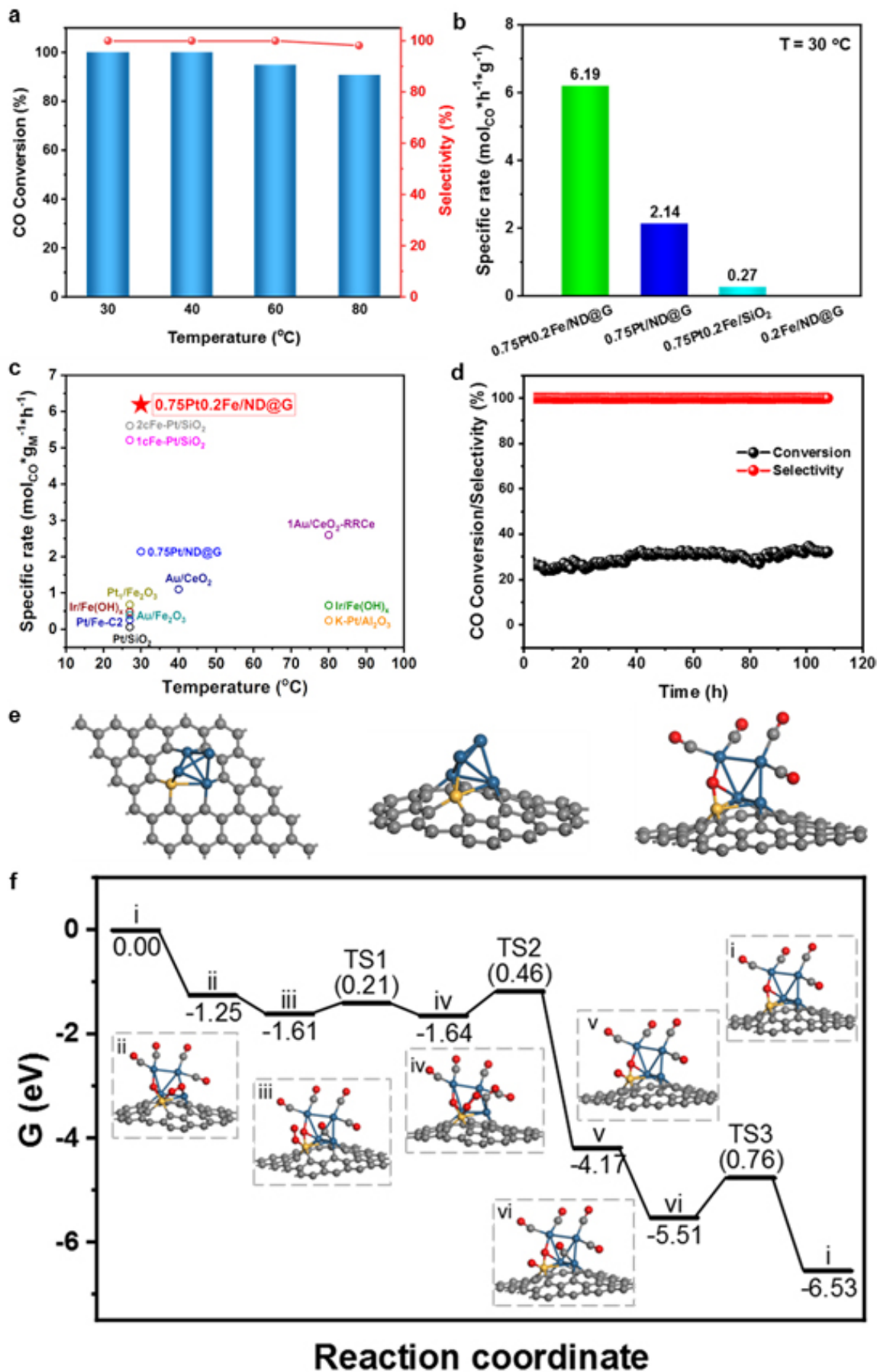


图3.全暴露PtFe双金属团簇（ $0.75\text{Pt}0.2\text{Fe}/\text{ND@G}$ ）的PROX反应催化性能以及理论计算研究

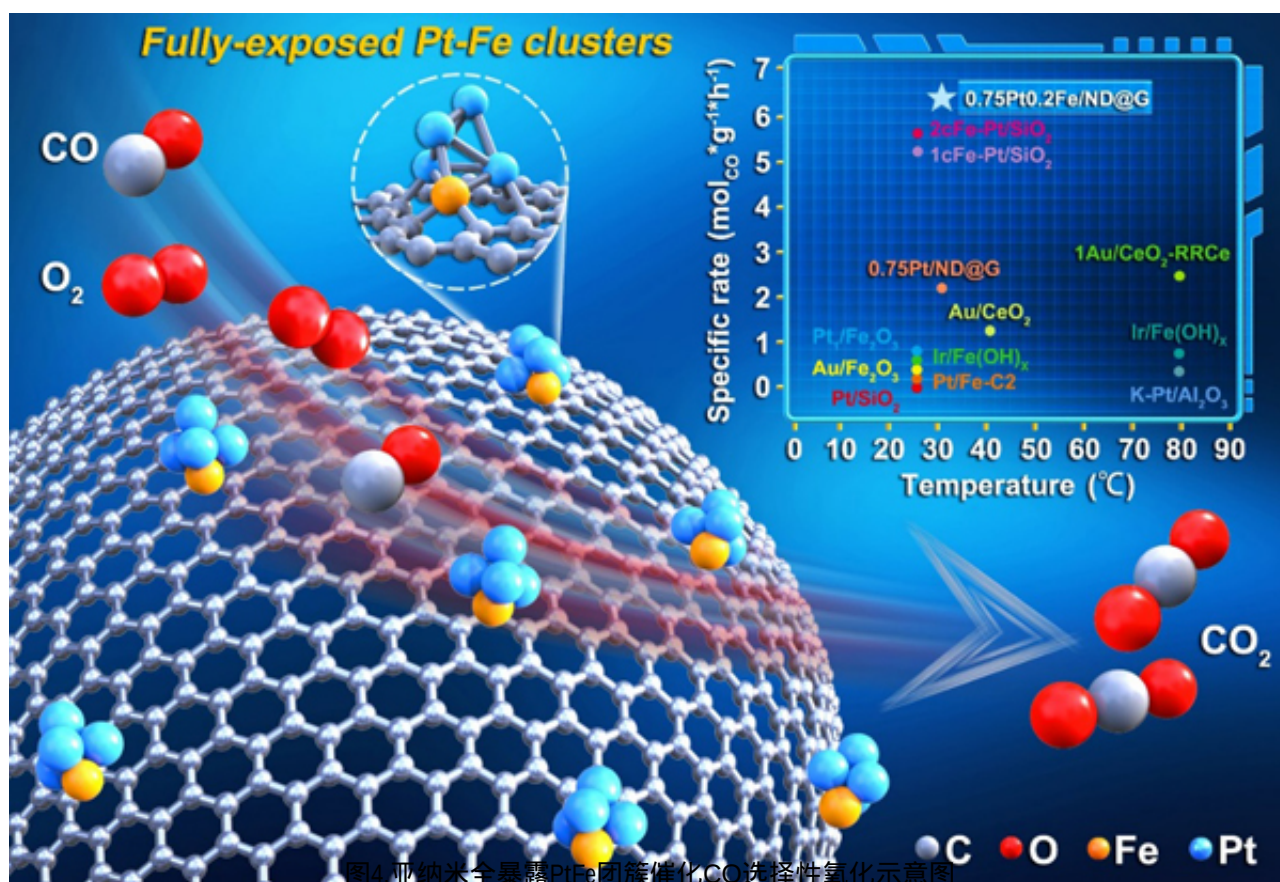


图4 亚纳米全暴露PtFe团簇催化CO选择性氧化示意图

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/188458.html>