[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201610281

www.whxb.pku.edu.cn

两维材料限域催化实现镍表面高效产氢

傅 强

(中国科学院大连化学物理研究所, 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

自从 Taylor¹ 于 1925 年提出了催化活性中心 (active sites) 的概念以来, 大量的多相催化研究都致力于活性中心的构建和理解。众所周知, 催化活性中心从结构上具有配位不饱和的特征, 因此在能量上处在亚稳态²。近年来, 人们逐渐认识到在多相催化反应中催化活性中心所处的微环境与活性中心同等重要, 就像活性酶结构中的酶蛋白 (apoenzyme) 和辅因子 (cofactor)。需要构建催化活性中心所处的微环境对其进行限制和约束, 使得亚稳态的活性中心在反应过程中得以保持和稳定, 并进一步利用微环境的限域效应调控和增强催化反应。这一“限域催化”的概念在多相催化中得到广泛的重视和发展³。人们可以将纳米催化剂活性结构及反应物置于空间受限的环境中, 例如零维的分子筛微孔⁴和一维的碳纳米管空腔⁵, 利用边界条件调控参与化学反应的催化剂和分子电子态, 实现增强催化反应性能的目的。

近年来以石墨烯为代表的两维层状材料在物理、化学、材料等领域得到广泛重视⁶。两维层状材料体系中层间以弱的范德华力结合, 因此两维层状材料中的层间界面以及两维层状材料与固体表面形成的界面天然地构成了一个限域的两维空

间, 近期的研究表明可以利用两维层状结构进行限域表面化学和催化过程^{7,8}。通过层状材料的限域效应实现高效催化过程将是限域催化领域中一个极其重要而又富有挑战的前沿方向。

最近, 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室张振宇教授研究团队与合作者一起在两维材料限域催化理论研究方面取得重要进展, 相关工作发表在最近的 *Nano Letters* 杂志上⁹。他们利用临界催化的概念选取本身已经具有一定催化活性的廉价金属材料, 通过两维材料对金属表面进行修饰来引入限域催化效应, 从而大幅加快氢生成的速率。通过第一性原理计算, 该团队发现当氢原子位于石墨烯和不同金属的界面时, 其吸附能比在没有石墨烯覆盖的金属表面上都有一定程度的减弱。特别突出的是, Ni(111) 表面因为石墨烯的覆盖, 其相应的析氢能力被调控到表征金属催化活性的火山型曲线 (volcano curve) 的峰值附近, 成为具有高催化活性的催化剂材料 (图 1)。同时, 计算表明氢在界面处的扩散速率仍非常快, 这一性质也确保生成物的快速收集。因此, 他们预言石墨烯覆盖下镍表面可成为理想产氢平台。

该团队的这项成果将临界催化和限域催化的

图1 (a)石墨烯加强镍表面催化析氢反应示意图; (b)范德瓦耳斯力修正的不同金属表面的析氢催化活性的火山型曲线; (c)理论预言的石墨烯覆盖后不同金属表面的析氢催化活性的火山型曲线

概念有机结合, 为清洁能源氢气的廉价制备以及其它一些工业上重要的化学反应提供了新思路。石墨烯覆盖下的镍是一种高效、稳定、经济的析氢反应催化剂, 为产氢提供了一个极具吸引力的新催化体系, 也将促进绿色能源产业相关技术的发展。

References

- (1) Taylor, H. S. *Proc. R Soc. London A* **1925**, *108* (745), 105.
- (2) Fu, Q.; Yang, F.; Bao, X. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (8), 1692. doi: 10.1021/ar300249b
- (3) Bao, X. *Sci. Sin. Chim.* **2012**, *4*, 355. [包信和. 中国科学: 化学, **2012**, *4*, 355.] doi: 10.1360/032012-130
- (4) Zicovich-Wilson, C.; Corma, A.; Viruela, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (42), 10863. doi: 10.1021/j100093a030
- (5) Pan, X.; Bao, X. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (8), 553. doi: 10.1021/ar100160t
- (6) Novoselov, K.; Mishchenko, A.; Carvalho, A.; Neto, A. C. *Science* **2016**, *353* (6298), aac9439. doi: 10.1126/science.aac9439
- (7) Fu, Q.; Bao, X. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, doi: 10.1039/c6cs00424e
- (8) Deng, D.; Novoselov, K.; Fu, Q.; Zheng, N.; Tian, Z.; Bao, X. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (3), 218. doi: 10.1038/nnano.2015.340
- (9) Zhou, Y.; Chen, W.; Cui, P.; Zeng, J.; Lin, Z.; Kaxiras, E.; Zhang, Z. *Nano Lett.* **2016**, *16* (10), 6058. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b02052