

2020-02-28

Electrochemical Preparations and Applications of Nano-Catalysts with High-Index Facets

Chi XIAO

Na TIAN

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
tnsd@xmu.edu.cn

Zhi-you ZHOU

Shi-gang SUN

Recommended Citation

Chi XIAO, Na TIAN, Zhi-you ZHOU, Shi-gang SUN. Electrochemical Preparations and Applications of Nano-Catalysts with High-Index Facets[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(1): 61-72.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181244

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/8>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181244

Article ID:1006-3471(2020)01-0061-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(1): 61-72

Http://electrochem.xmu.edu.cn

高指数晶面纳米催化剂的电化学制备及应用

肖 翹, 田 娜*, 周志有, 孙世刚

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 催化剂的性能与其表面结构及组成密切相关, 高指数晶面纳米晶的表面含有高密度的台阶原子等活性位点而表现出较高的催化活性. 本文综述了电化学方波电位方法用于 Pt、Pd、Rh 等贵金属高指数晶面结构纳米晶催化剂的制备、形成机理及其电催化性能的研究. 针对贵金属利用率问题, 还着重介绍了具有较高质量活性的小粒径 Pt 二十四面体的制备. 在此基础上, 还介绍了电化学方波电位方法用于低共熔溶剂中制备高指数晶面纳米晶, 以及高指数晶面纳米催化剂的表面修饰及应用; 最后对高指数晶面纳米催化剂的发展做出了展望.

关键词: 高指数晶面; 电化学制备; 电催化; 二十四面体; 铂族金属

中图分类号: O646

文献标识码: A

全球能源需求的不断扩大, 以及日益严重的环境与气候问题, 引起人们对未来能源安全性的极度关注. 以燃料电池为代表的电化学能源转换技术有望发展为未来一种清洁高效的能源技术. 电化学能源转换涉及一系列电催化反应, 如有机小分子和氢气电氧化、氧还原等. 当前, 铂族金属是这些电催化反应难以替代的催化剂^[1-2]. 然而, 铂族金属资源稀缺、价格昂贵, 如何进一步提高铂族金属催化性能, 减少其用量, 成为电化学能源转换技术广泛应用的关键问题.

提高电催化剂的活性通常有两条途径: 一是增加活性位点的数量^[3-4], 如减小铂族金属纳米粒子的粒径, 增加比表面积^[5]. 这条途径目前在商业催化剂上已经充分优化, 粒径过小(如 < 3 nm)会显著降低催化剂稳定性; 二是提高每个活性位点的固有活性^[3-4], 如增加高活性的低配位数的台阶、扭结原子的密度^[5-6]. 此外, 通过合金或者表面修饰以及改变载体等方法, 利用电子结构效应^[7], 协同效应^[8]和载体效应^[9], 还能进一步提高活性位的固有活性.

电催化反应仅发生在表面, 因而对催化剂表面原子的排列结构非常敏感. 金属单晶模型催化剂的研究结果表明, 具有高密度台阶、扭结原子的高指数晶面通常表现出优异的催化性能. 例如, 对

于乙二醇电氧化, Pt 高指数晶面的电催化活性要明显优于低指数晶面^[10]; 对于 CO₂ 电化学还原, Cu 的高指数晶面也优于(111)和(100)低指数晶面, 特别是有利于多碳产物的形成^[11]. 在实际应用中, 基于材料利用率的考虑, 必须使用高比表面积的纳米催化剂. 纳米晶的形状与其表面原子排列结构存在对应关系. 图 1 展示了面心立方晶系(fcc)金属晶体表面原子排列与其形状的关系^[6]. 因此, 通过纳米晶的形貌控制合成就可以调控催化剂的表面原子排列结构.

金属纳米晶的形貌控制合成始于 1996 年, El-Sayed 等在聚丙烯酸钠存在下, 通过氢气化学还原氯铂酸钾, 实现了铂立方体和四面体的形貌控制^[12]. 为了控制纳米晶的形貌, 通常需要在溶液中加入表面活性剂、聚合物、小分子或离子等添加剂. 这些添加剂倾向于在特定的晶面上产生强吸附, 降低表面能, 而稳定该晶面. 但在很长一段时间内, 通过化学合成法制得的纳米晶, 其表面限于催化活性不高的(111)和(100)低指数晶面. 这是由于受到热力学限制, 纳米晶在生长过程中表面能趋向于最小化, 表面能较高的高指数晶面会很快消失^[13], 因此高指数晶面纳米晶的形貌控制合成非常具有挑战性. 2007 年, 作者课题组在此领域取得突破, 发展了一种电化学方波电位制备方法, 首次制

收稿日期: 2019-02-19, 修订日期: 2019-04-09 * 通讯作者, Tel: (86-592)2180181, E-mail: tnsd@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21573183, No. 21621091)资助

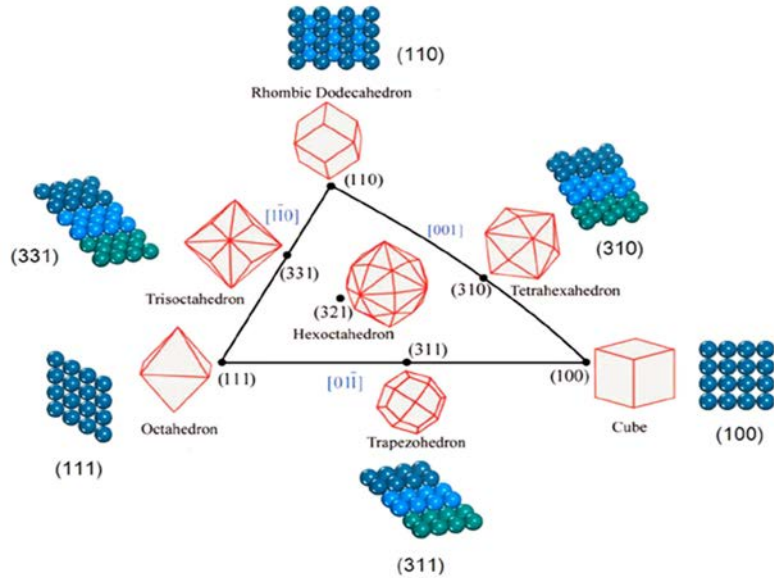


图 1 面心立方金属多面体与晶面及其表面原子排列结构对应关系的赤平投影三角形^[6].

Fig. 1 Unit stereographic triangle of fcc metal polyhedral nanocrystals bounded by different crystal planes and models of surface atomic arrangement^[6].

备出{730}等高指数晶面围成的 Pt 二十四面体(Pt tetrahexahedron, Pt THH)^[5]. 此后,高指数晶面结构纳米催化剂的制备得到广泛而深入的研究^[14-15],包括采用湿化学法,通过筛选合适的形貌控制剂,如十六烷基三甲基溴化铵(cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(cetyltrimethylammonium chloride, CTAC)、二甲亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)等^[16-18],以及通过欠电位沉积(underpotential deposition, UPD)的方式沉积单层金属(如 Cu^{2+} 、 Ag^{+} 等)^[19-20],也能成功制备出一系列 Au、Pd 等高指数晶面纳米晶. 此外,谢兆雄课题组还依据晶体表面能与晶体生长基元的过饱和度关系,提出无需表面活性剂,仅通过增加纳米晶生长基元的过饱和度就可以合成高表面能晶面裸露的纳米晶的合成方法^[21-22].

电化学方法合成高指数晶面纳米晶的优势在于合成过程中无需加入添加剂,所得到纳米晶表面清洁,有利于后续催化性能测试,更重要的是纳米晶表面结构可以很容易地通过电极电位来调控. 在本文中,作者综述了高指数晶面纳米催化剂的电化学制备及其形成机理,特别是可提高质量活性的小粒径二十四面体的制备、电化学方法在纳米晶表面结构调控及形状转变方面的应用、非水溶液中高指数晶面纳米催化剂的电化学制备以及高指数晶面纳米催化剂的表面修饰及应用,最后

对高指数晶面纳米催化剂的发展做出了展望.

1 高指数晶面纳米催化剂的电化学制备

1.1 铂族金属高指数晶面纳米晶的制备

作者课题组于 2007 年首次实现了高指数晶面金属纳米催化剂的制备,采用的是电化学方波电位法,制得高指数晶面结构的 Pt 二十四面体纳米晶催化剂^[5],如图 2 所示. Pt THH 的制备分两步:首先在玻碳工作电极表面电沉积 Pt 纳米球,粒径约 700 nm;然后将工作电极置于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中施加方波电位,在方波的上限电位时 Pt 纳米球逐渐溶解,形成的铂离子在玻碳表面扩散,在下限电位时溶解形成的铂离子被还原并在玻碳表面形成新的晶核,随着处理时间的延长,晶核逐渐长大成为 Pt THH 纳米晶,此过程如图 2A 所示. 二十四面体可以看作立方体的每个面上长出一个四方锥,总共 24 个面,表面具有 $\{hk0\}$ 晶面结构. 图 2B 为所制备的 Pt THH 的扫描电镜图(scanning electron microscopy, SEM). 沿 $\langle 100 \rangle$ 晶轴方向测量 Pt THH 的 TEM 投影角,对投影角进行测量,并与理论值对比,表明 Pt THH 纳米晶表面的晶面为 $\{730\}$ 晶面;同样,从 Pt THH 的高分辨透射电镜图可以看出,纳米晶表面为 $\{730\}$ 高指数晶面, $\{730\}$ 由 $\{210\}$ 和 $\{310\}$ 晶面周期排列而成,如图 2C 所示.

这些高指数晶面含有较高密度的催化活性位点,例如台阶和扭结原子,因此对有机小分子电催化氧化表现出非常好的活性.实验结果表明,Pt THH对甲酸电氧化的单位面积活性是商业 Pt/C 的 2.0~3.1 倍,而对乙醇的催化活性是商业 Pt/C 的 2.5~4.6 倍,而且在稳定性以及起峰电位上都存在明显的优势,如图 2D 所示.并且 Pt THH 具有非常好的热稳定性,可耐受约 800 °C 的高温^[5].原位红外光谱研究表明,对乙醇的电催化氧化,在产物 CO₂ 的选择性上高指数晶面的 Pt THH 是商业 Pt/C 的两倍,表明高指数晶面能够更有效地打断 C-C 键^[23].

在方波电位方法中,Pt 高指数晶面的形成主要与水解离产生的氧物种的反复吸脱附有关^[9].如图 3 所示.在高电位时,氧物种在原子密堆积的低表面能表面,如(111)面上很难吸附,因为其表面的 Pt 原子配位数高(为 9),相反,一些氧原子会扩散或侵入到铂表面,通过 Pt 与氧的位置交换形成 Pt-O,而在低电位时,氧物种被还原,而移位的铂原子不能总是回到原来的位置,因此表面发生了重构.然而,对于表面能较高的开放表面,其原子的配位数较低,如(730)晶面上台阶原子的配位数只有 6.氧物种会优先吸附在这种配位数较低的台阶原子位点上,因此重构形成的有序的高指数晶面被保留下来.

通过原位扫描隧道显微镜(scanning tunneling

microscopy, STM)和循环伏安法(cyclic voltammogram, CV),一些早期研究表明,在酸性和碱性溶液中经过长时间循环伏安扫描后,原本平整的 Pt 低指数单晶表面会逐渐转变为具有许多岛状纳米粒子的粗糙表面.这些岛状纳米粒子具有高指数晶面结构,如{310}晶面^[24-27].这种表面结构的变化归因于氧物种的周期性吸附和脱附.最近 Olaf 课题组采用原位掠入射小角 X 射线散射(*in situ grazing-incidence small-angle X-ray scattering, GISAXS*)结合 STM,对这一过程进行了更加详细地表征,他们也认为在循环伏安过程中氧物种重构了表面^[28].在理论方面,Zhu 等人结合热力学与密度泛函(density functional theory, DFT)理论计算表明,在相对较高的电位时,由于氧物种的作用,部分高指数晶面,如(520)晶面的表面能低于(111)晶面,因此高指数晶面能够形成^[29],这一结论在之后 McCrum 等人的报道中被证实^[30].

采用类似的电化学方波电位方法,作者课题组还制备出了 Pd THH 纳米晶.与制备 Pt THH 的不同之处在于不需要预先制备 Pd 纳米球,可以直接在玻碳基底上沉积 Pd THH^[31].其方法为在含 Pd 前驱体的镀液中对工作电极先施加一个较负的成核电位(E_N),使工作电极表面生长出一定量尺寸较小的晶核,之后对工作电极施加方波电位,使晶核逐渐生长为 Pd THH,其过程如图 4A 所示.这种方法将成核与生长分开,制备出的纳米粒子粒径均

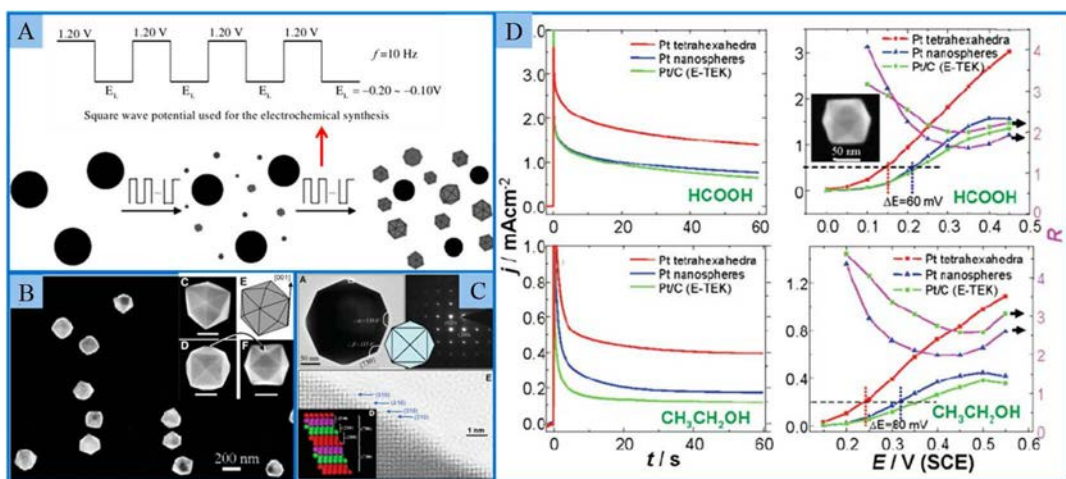


图 2 (A)Pt THH 纳米晶的电化学制备方法;(B, C)Pt THH 结构的扫描电镜和透射电镜表征;(D)Pt THH 对甲酸和乙醇氧化的催化性能^[5].

Fig. 2 (A) Scheme showing the electrochemical preparation of Pt THH nanocrystals; (B, C) SEM and TEM characterization of Pt THH nanocrystals; (D) Catalytic performance of Pt THH for the electrooxidations of formic acid and ethanol^[5].

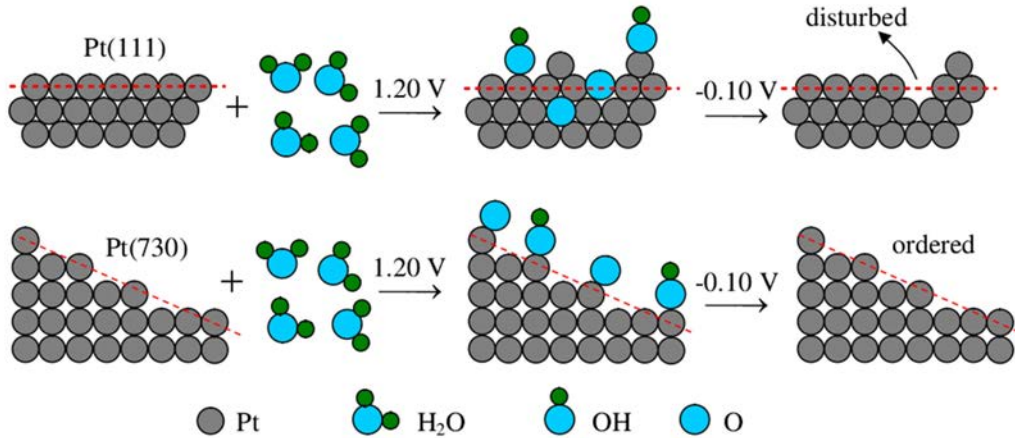


图 3 电化学法中高指数晶面结构的形成机理^[5].

Fig. 3 Scheme illustrating the formation mechanism of high-index facets through electrochemical method^[5].

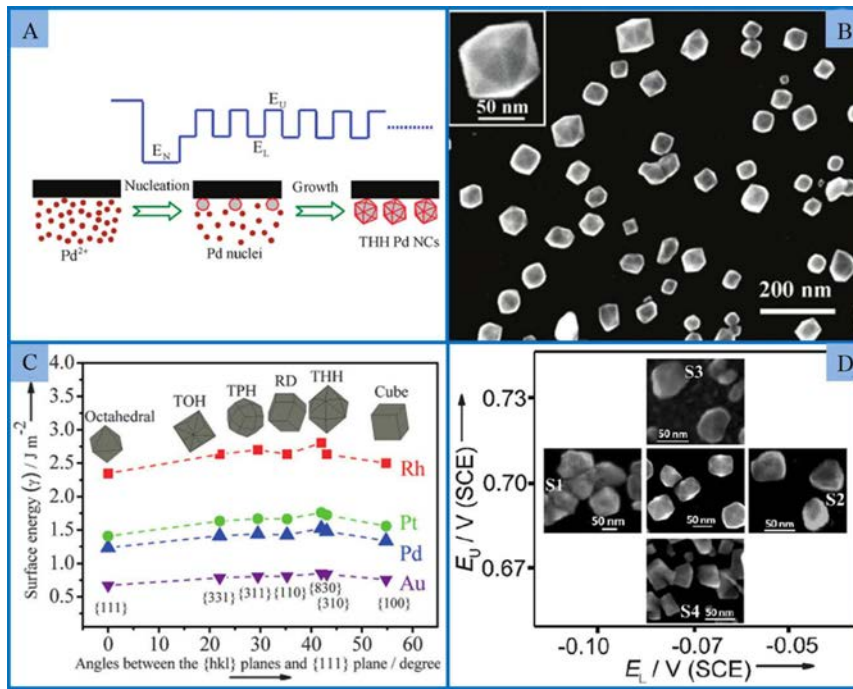


图 4 (A)直接电沉积制备 Pd THH 纳米晶的方法^[31]; (B)Pd THH 纳米晶的扫描电镜表征^[31]; (C)不同形貌的贵金属纳米晶和相应晶面表面能的变化趋势^[32]; (D)方波上下限电位对 Rh 纳米晶形貌的影响^[32].

Fig. 4 (A) Illustration of the programmed electrodeposition method for direct preparation of Pd THH nanocrystals^[31]; (B) Structural characterization of Pd THH nanocrystals^[31]; (C) Variation of surface energy of $\{hkl\}$ facet and the corresponding nanocrystal shapes for noble metals^[32]; (D) Effect of square-wave potential on morphology of Rh nanocrystals^[32].

一. 图 4B 为制备得到的 Pd THH 的 SEM 照片. 该方法简单有效、具有普适性,而且制备出的催化剂没有球状前驱体的残留、形貌均一,目前作者课题组制备 THH 纳米晶均采用这种方法^[4,32-35].

在纳米晶的形貌控制合成中,表面能起到了决定性的作用,那么当金属的表面能进一步加大

时还能否制备得到 THH 纳米晶? 例如对于 Rh, 其表面能远大于 Pt、Pd、Au 等金属,且高指数晶面的表面能会进一步加大,因此控制合成高指数晶面 Rh 纳米晶存在巨大的挑战. 作者课题组通过精细调控方波电位,也成功制得 Rh THH 纳米晶(图 4D)^[32]. 与 Pt、Pd 不同,Rh THH 制备的电化

学窗口较窄(图 4D). 这是因为氧物种在金属 Rh 表面上的吸脱附比较不可逆性. 在较高的方波上限电位下, 例如大于 0.7 V, Rh 纳米晶表面形成不可逆的吸附氧物种; 在方波下限电位时不足以使这种状态的氧物种还原脱附, 因而不能形成形貌良好的 Rh THH 纳米晶. 同样, 方波下限电位较低时, 生长速率过快, 使得氧物种对表面的重构作用不足, 也不能得到 Rh THH 纳米晶. 因此方波下限电位要选取在前驱体能够发生还原, 且还原速度不能过快的电位.

采用同样的方法, 还可以制备出合金高指数晶面纳米粒子, 如 PdPt 合金 THH 纳米晶^[36]以及 PtRh 合金 THH 和 TPH 纳米晶^[2]. 合金纳米晶催化剂对有机小分子的电氧化表现出更优异的催化性能. 上述研究表明, 电化学方波电位法是一种制备贵金属高指数纳米晶的普适性方法. 作者课题组最近的研究表明, 这种方法同样适用于部分非贵金属, 如 Cu THH 纳米晶.

氧物种吸附会对纳米粒子的表面自由能有影响, 那么氢的吸附是否会影响表面自由能, 从而形成高指数晶面结构呢? 作者课题组将方波电位的下限降低到有足够氢吸附或析氢的电位范围, 制备出具有高指数晶面结构的凹立方体, 如图 5 所示^[37]. 通过密度泛函理论计算表明氢的吸脱附在凹立方体的形成中起到了关键的作用. 在清洁的 Pt 表面, 新沉积的 Pt 原子趋向于沉积在平台位置, 沉积在边缘位置的原子也倾向于通过表面扩散到平台位置. 当电位非常负时, 氢的覆盖度可达 2 ML, 此时新沉积的 Pt 原子在边缘位置更稳定, 最终形成凹立方体结构.

1.2 小粒径铂二十四面体的制备

上述所制备的纳米晶虽然具有较高的面积比活性, 但粒径都大于 20 nm, 贵金属利用率低, 严重阻碍了其实际应用. 制备小尺寸的高指数晶面纳米晶尤为重要. 作者通过对化学合成的小粒径 Pt 纳米粒子进行方波电位处理, 制备得到了小粒径的 Pt THH. 例如对尺寸为 10 nm 的 Pt 立方体, 在 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中进行方波电位处理, 经过两分钟就可以将其转变为尺寸约为 13 nm 的 Pt THH 纳米晶(图 6A)^[38]. 图 6B 展示了 Pt 纳米晶转变前后在 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中的循环伏安变化, 从氢区以及氧区可以明显看出差别, 转变之后, 氢区(110)台阶峰明显变强, (100)长程有序峰消失, 氧区对氧的吸附能力明显增强, 这说明纳米晶表面已经从 (100) 低指数晶面转变为高指数晶面. 从图 6C 可以明显看出其转变后形成的 Pt THH 对乙醇的催化活性有较大幅度的提升.

为了得到更小粒径的 Pt THH, 作者课题组以石墨烯为载体, 通过化学法制得粒径约 3 nm 的 Pt 纳米粒子并作为晶种, 将其在 10 μmol·L⁻¹ H₂PtCl₆ + 0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液中进行方波电位处理, 首次制备出粒径小于 10 nm(平均粒径为 9.5 nm)的 Pt THH 纳米晶, 其表面为(210)晶面^[39]. 图 7A 展示了纳米晶转变前后的形貌及粒径变化, 形貌转化后对乙醇电催化氧化的质量活性明显提高, 优于商业 Pt/C 催化剂. 方波电位方法同样适用于处理商业 Pt/C, 使其表面重构, 形成(320)等高指数晶面. 虽然电化学处理后 Pt 纳米粒子的粒径从 3.1 nm 增加到 6.3 nm, 但由于面积比活性得到显著提高, 使其对乙醇电催化氧化的质量活性仍能提高

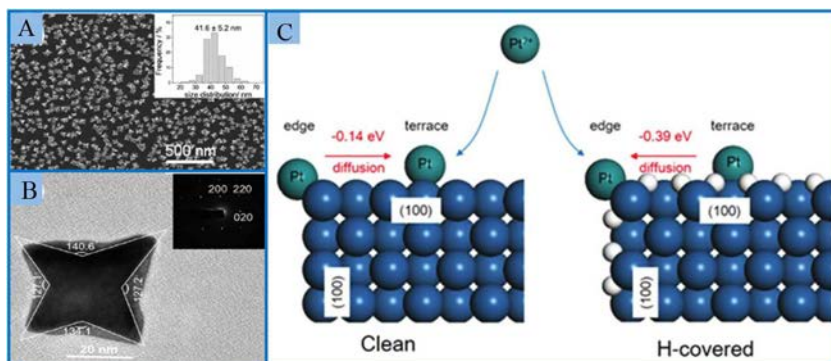


图 5 利用氢吸附作用制备 Pt 凹面立方体纳米晶. (A, B) 形貌表征; (C) 吸附氢作用机制的示意图^[37].

Fig. 5 Pt concave cubic nanocrystals prepared by mediation of hydrogen adsorption. (A, B) Morphological characterization, (C) Illustration of the effect of hydrogen adsorption^[37].

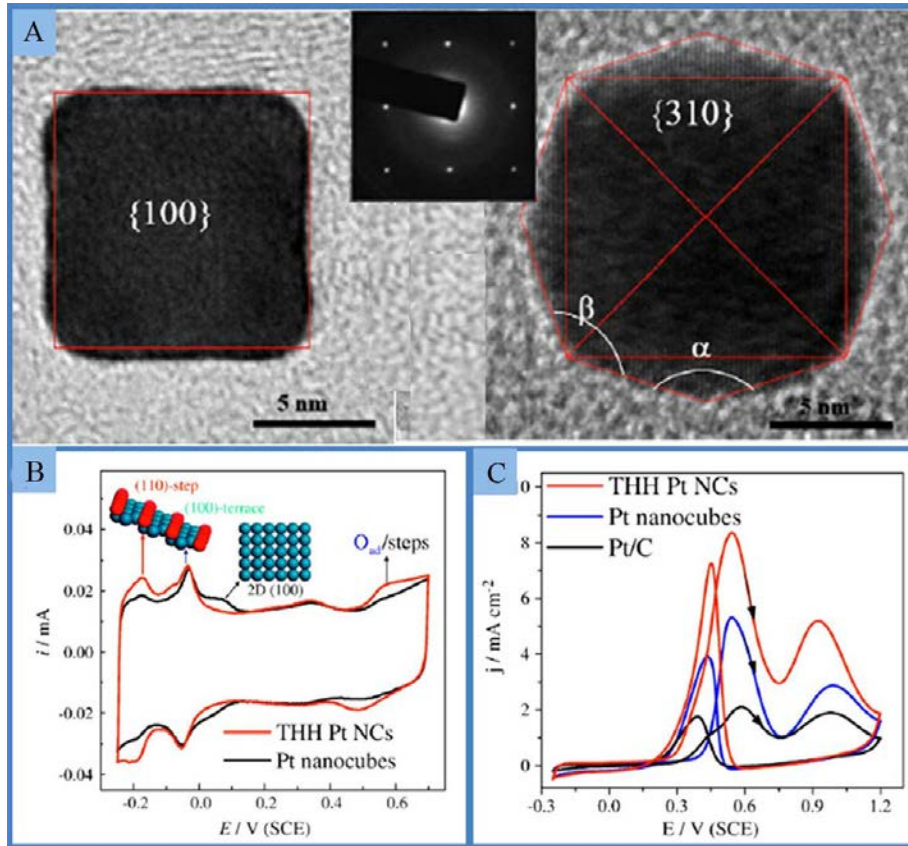


图 6 Pt 立方体转变成二十四面体前后的(A)TEM 表征、(B)循环伏安表征和(C)对乙醇电氧化的催化性能表征^[38]。

Fig. 6 (A) TEM characterization of Pt nanocrystals before and after morphological transformation from cube to tetrahedron, (B) Cyclic voltammetric characterization, (C) Electrocatalytic performance for electrooxidation of ethanol^[38].

50%(图 7B),且稳定性更高^[39]. 催化剂在膜电极组件(membrane electrode assembly, MEA)上的测试性能可用来评价其在燃料电池上的应用潜力. 作者课题组也进行了相应的尝试, 制备出负载在碳纸表面尺寸约为 10 nm 的高指数晶面催化剂, 在甲酸燃料电池测试中其最大质量功率密度是商业 Pt/C 的 8.4 倍. 表明高指数晶面催化剂在未来的实际应用中具有很大的前景^[40].

1.3 电化学调控表面结构及形状转变

除了能制备不同金属的 THH 纳米晶之外, 通过方波电位法还可以制备出偏方三八面体(trapezohedron, TPH)^[41-42]、凸四十八面体以及凹四十八面体(hexoctahedron, HOH)^[42-43]以及三角化二十面体(triambic icosahedron, TIH)^[44]等形貌的纳米晶, 它们的表面分别为 $\{hk0\}$ 、 $\{hkk\}$ 、 $\{hkl\}$ 以及 $\{hhl\}$ 高指数晶面. 在方波电位法中适当地改变制备条件就能够制备得到不同形貌不同晶面的纳米晶, 表明该方法在形貌控制合成中具有多样性以及可

控性.

通过逐渐改变方波电位的上限或者下限电位, 可以连续调控 Pt 纳米晶的形貌, 如图 8A 所示^[42]. 随着电位的改变, Pt 纳米晶的形状发生了变化, 这就意味着其表面原子排列的类型发生了变化. 从图 8A 可以看到, 随着上限电位或下限电位的升高, Pt 纳米晶从 THH 转变为 HOH, 最后转变为 TPH. 在这一形貌转变过程中, 配位数很低(coordination number, CN = 6)的扭结原子密度逐渐减少, 这是由于方波电位除了诱导氧物种吸脱附重构表面之外, 还有其它影响. 如果上限电位足够高, 如大于 1 V(vs. SCE), 与平台和台阶原子相比, 配位数更低的扭结原子会被优先刻蚀. 上限电位越高, 刻蚀作用越强. 反之, 处于下限电位时, 还原生成的 Pt 原子会沉积在 Pt 纳米晶表面. 如果 Pt 原子沉积在台阶位点, 就会形成新的扭结原子. 因此下限电位越低, 扭结原子密度越大. 总体来说, Pt 纳米晶的表面结构由上限电位的氧化刻蚀和下限电位

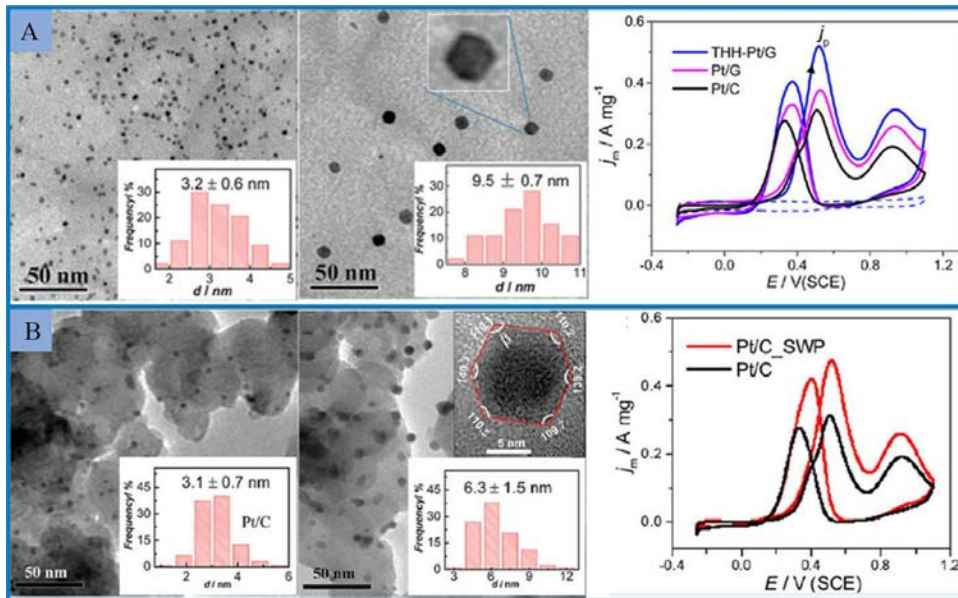


图 7 小粒径 Pt 二十四面体纳米催化剂的制备及其对乙醇氧化的电催化性能。(A) 3 nm Pt 纳米粒子形貌转变 9.5 nm 的 Pt 二十四面体;(B)对商业 Pt/C 的形貌改变^[39]。

Fig. 7 Morphological characterization of Pt nanocrystals before and after morphological transformation, and catalytic performance for ethanol electrooxidation. (A) 3 nm Pt nanoparticles transformed into 9.5 nm Pt THH; (B) Morphological transformation of commercial Pt/C^[39]。

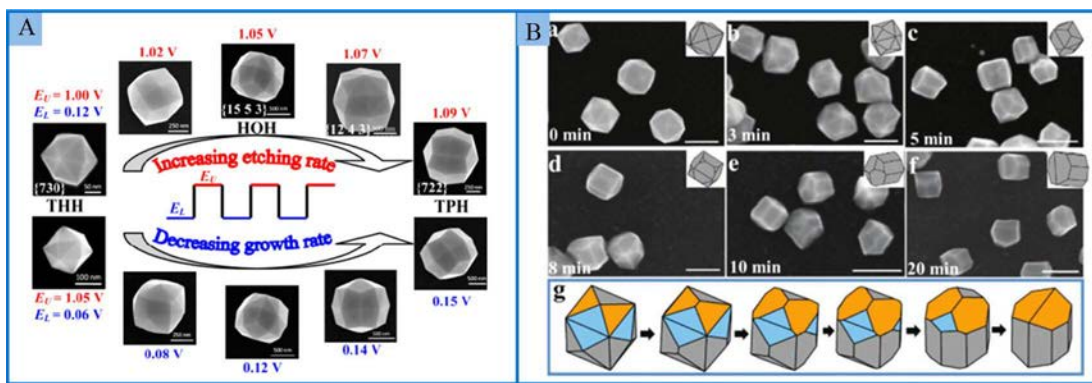


图 8 (A)高指数晶面 Pt 纳米晶形貌的连续调控^[42];(B)从 Pt 二十四面体到截角复四方柱的形貌转变过程^[45]。

Fig. 8 (A) Continuous morphological control of Pt nanocrystals with high-index facets^[42]; (B) Shape transformation from Pt THH to Pt TDP nanocrystals^[45]。

的生长, 及由氧化物吸脱附引起的表面重构作用共同决定^[42]。在这项研究中, 探究的是方波电位对直接沉积纳米晶的影响。若对已经合成好的纳米晶进行方波电位处理, 同样能使其形貌发生转变, 如在前面提到利用方波电位方法从 Pt 立方体制备 THH 纳米晶^[38]。此外, 从 Pt THH 也能转变到 Pt 截角复四方柱 (truncated ditetragonal prism, TDP) 纳米晶 (图 8B), 这也是首次报道合成 Pt TDP 纳米

晶。理论计算表明这一形貌转变过程对应于表面能降低的过程^[45]。这个例子说明形貌转变是形貌控制合成非常有效的手段, 而且还能更深入地认识晶体的生长规律。

1.4 非水溶液中制备高指数晶面纳米晶

在水溶液体系中, 电化学方波电位方法在制备贵金属高指数晶面纳米晶方面取得了较大的成功, 该方法也适用于非水溶液体系。低共熔溶剂

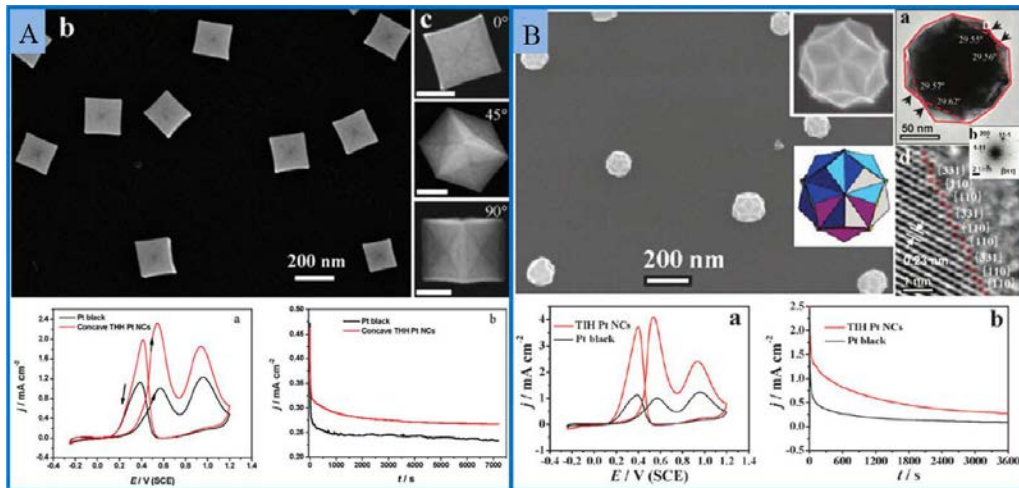


图 9 低共熔溶剂中制备的 Pt 纳米晶的形貌表征以及其对乙醇电氧化的催化性能^[44,49]。

Fig. 9 Morphological characterization of Pt nanocrystals prepared in low eutectic solvents and their catalytic performance for ethanol electrooxidation^[44,49].

(deep eutectic solvent, DES), 由于具有蒸气压较低、导电率及热稳定性好等优点,而且电化学窗口较宽,在电化学中得到了广泛的应用^[46-48]。采用方波电位方法,作者课题组在 DES 体系(氯化胆碱与尿素)中已经成功合成了 Pt 凹立方体纳米晶,表面为 24 个 $\{hk0\}$ 高指数晶面^[49], Pt TIH 纳米晶,表面为 60 个 $\{hhl\}$ 高指数晶面^[44], Pd 凹六角化二十面体 (concave-disdyakis triacontahedron, C-DTH) 纳米晶,表面为 120 个 $\{hkl\}$ 高指数晶面^[50], 以及多种高指数晶面 Au 纳米晶,包括表面为 $\{hhl\}$ 高指数晶面的星形纳米晶,凹面 HOH 纳米晶和凹面三八面体 (trisoctahedron, TOH) 纳米晶^[49]。图 9 显示了 DES 溶液中合成的 Pt 凹立方体以及 Pt TIH 纳米晶,它们对乙醇的催化活性以及稳定性都明显优于商业 Pt 黑催化剂。

DES 中尿素在纳米晶表面的吸脱附、方波电位以及纳米晶种子的大小对纳米晶的形貌都有着较为重要的影响。尿素在纳米晶表面的吸附可以稳定高指数晶面,方波电位的上限电位可能改变了尿素分子在纳米晶表面的吸附方式以及覆盖度,导致不同高指数晶面的生成^[44]。

2 高指数晶面纳米晶的表面修饰

催化剂的表面组成对催化反应具有较大的影响^[52]。表面组成在很大程度上影响催化剂的电子结构效应^[53],而在催化反应中,往往需要多个位点参与反应,而显现出明显的协同效应^[6]以及第三体效

应^[52],因此,对于高指数晶面的表面进行改性具有重要意义。

作者课题组对 Pt 以及 Pd THH 纳米晶表面修饰其它金属原子,明显提高了其催化性能。例如在 Pt THH 表面修饰 Bi 原子,其对甲酸的催化活性有了大幅度的提高^[52]。同样地,在 Pt THH 表面修饰 Ru 和 Au 原子,其对甲醇和甲酸的催化活性都得到了提高^[55-56]。在 Pd THH 表面修饰 Cu 原子(图 10A),可以提高其对 CO_2 还原的电催化性能。图 10B 为 Pd THH 表面不同覆盖度的 Cu 的溶出曲线。相较于 Cu 修饰的(111)晶面取向的 Pd 纳米粒子,Cu 修饰的 Pd THH 催化 CO_2 还原生成乙醇的法拉第效率得到了明显提高(图 10C)。Pd THH 表面修饰单层 Cu 时,液相产物以乙醇为主,修饰 0.8 单层 Cu 时,液相产物以甲醇为主(图 10D)。理论计算表明,当修饰 Cu 的层数为 1 层时,其对反应中间体 CO 有着适中的吸附力,利于后续 C-C 耦合,因此生成乙醇的法拉第效率明显增加^[57]。

3 结论与展望

本文对贵金属高指数晶面纳米晶的电化学制备与性能进行了总结,着重讨论了电化学方波电位方法调控 Pt、Pd、Rh 及其合金高指数晶面纳米晶的表面结构调控。现阶段,高指数晶面纳米催化剂的合成研究已经比较全面,各种形貌的纳米晶基本都已制得。存在的主要问题是高指数晶面纳米晶尺寸偏大,贵金属利用率低,严重阻碍了其应

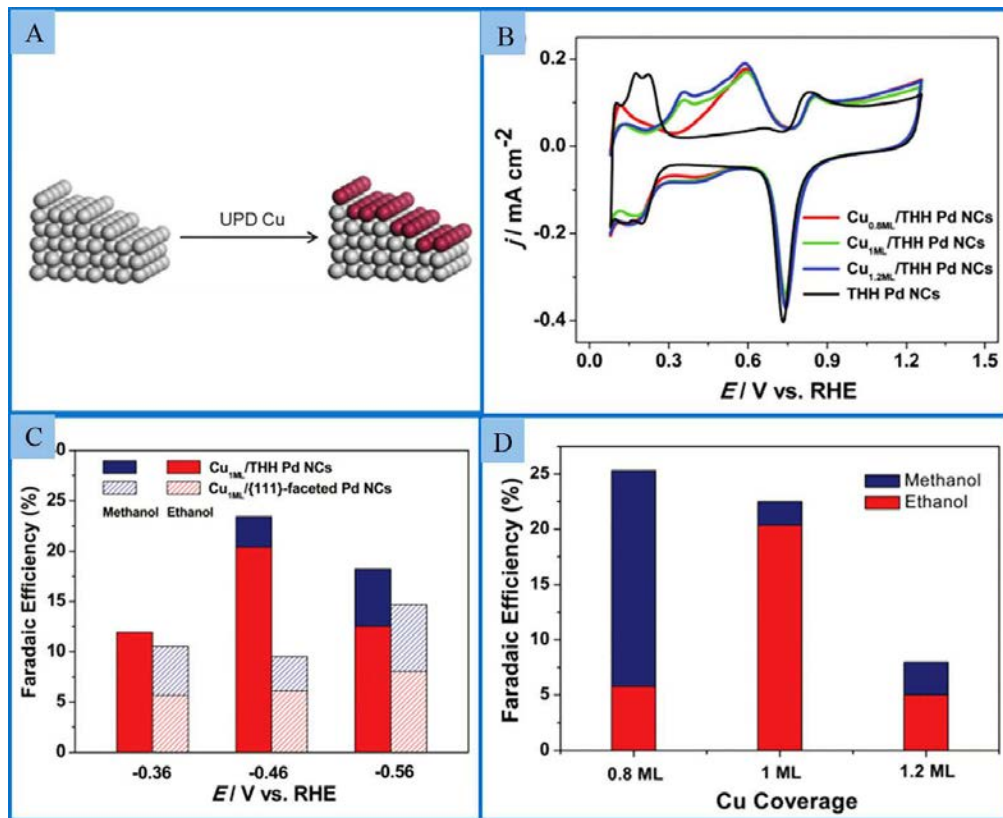


图 10 (A)Pd THH 表面修饰单层 Cu 的示意图;(B)Pd THH 表面修饰不同覆盖度铜的氧化脱附曲线;(C)在单层铜覆盖的 Pd THH 和(111)晶面取向的 Pd 纳米晶电极上 CO₂ 还原的乙醇和甲醇的法拉第效率;(D)Pd THH 表面不同铜覆盖度对甲醇和乙醇选择性的影响^[57].

Fig. 10 (A) A sketch for depositing monolayer Cu adatoms on the Pd THH surface; (B) Cu stripping curves of Cu-modified Pd THH electrodes with different Cu coverages; (C) Faradaic efficiency as a function of applied potential of methanol and ethanol for CO₂ reduction on Cu_{0.8ML}/Pd THH and Cu_{1ML}/(111)-faceted Pd nanocrystals; (D) Variation of Faradaic efficiency with Cu coverage of methanol and ethanol on Cu-modified Pd THH nanocrystals^[57].

用,因此小粒径高指数晶面纳米粒子的研究势在必行.虽然湿化学种子法结合电化学方波电位方法能够制得粒径低于 10 nm 的高指数晶面铂二十四面体纳米晶,但是量产仍是一个较大的问题.因此如何宏量合成小尺寸的高指数晶面结构纳米晶催化剂依然是一个重大挑战.

当前,通过电化学方波电位方法,可以得到所有类型的高指数晶面结构纳米晶,且晶面指数可以在一定范围精细调控.虽然其在实际催化剂体系应用还存在较大的局限性,但具有高能表面以及明确的原子排列结构的纳米晶为在纳米尺度上研究表面原子排列结构与催化功能的依赖关系提供了一个很好的平台.特别是表面可控纳米晶结合高空间分辨谱学技术,如原子力显微镜-红外光谱(atomic force microscope-infrared spectroscopy,

AFM-IR)、针尖增强拉曼光谱(tip enhanced Raman spectroscopy,TERS)等,有望深入认识纳米晶各种表面位(平台、台阶以及棱边原子等)的催化功能,实现在原子水平上设计催化剂,探究反应活性位点.

参考文献(References):

- [1] Zhou Z Y, Tian N, Li J T, et al. Nanomaterials of high surface energy with exceptional properties in catalysis and energy storage[J]. Chemical Society Review, 2011, 40 (7): 4167-4185.
- [2] Tian N, Xiao J, Zhou Z Y, et al. Pt-group bimetallic nanocrystals with high-index facets as high performance electrocatalysts[J]. Faraday Discussions, 2013, 162: 77-89.
- [3] Benck J D, Hellstern T R, Kibsgaard J, et al. Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(11): 3957-

- 3971.
- [4] Tian N, Lu B A, Yang X D, et al. Rational design and synthesis of low-temperature fuel cell electrocatalysts[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(1): 54-83.
- [5] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity[J]. *Science*, 2007, 316(5825): 732-735.
- [6] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G. Platinum metal catalysts of high-index surfaces: from single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(50): 19801-19817.
- [7] Wang G W, Huang B, Xiao L, et al. Pt skin on AuCu intermetallic substrate: A strategy to maximize Pt utilization for fuel cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(27): 9643-9649.
- [8] Green C L, Kucernak A. Determination of the platinum and ruthenium surface areas in platinum-ruthenium alloy electrocatalysts by underpotential deposition of copper. I. Unsupported catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106(5): 1036-1047.
- [9] Liu P X, Zhao Y, Qin R X, et al. Photochemical route for synthesizing atomically dispersed palladium catalysts [J]. *Science*, 2016, 352(6287): 797-800.
- [10] Sun S G, Chen A C. Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrode in EG oxidation—a comparison study with adjacent planes of platinum single crystal situated in [110] and [011] crystallographic zones[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(7): 969-973.
- [11] Sun S G, Zhou Z Y. Surface processes and kinetics of CO₂ reduction on Pt (100) electrodes of different surface structure in sulfuric acid solutions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(16): 3277-3283.
- [12] Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, et al. Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles [J]. *Science*, 1996, 272(5270): 1924-1925.
- [13] Buckley H E. *Crystal growth*[J]. John Wiley & Sons, New York, 1951.
- [14] Quan Z W, Wang Y X, Fang J Y. High-Index faceted noble metal nanocrystals[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2013, 46(2): 191-202.
- [15] Chen Q L(陈巧丽), Li H Q(李慧齐), Jang Y Q(蒋亚琪), et al. Constructions of noble metal nanocrystals with specific crystal facets and high surface area[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2018, 24(6): 602-614.
- [16] Niu W X, Duan Y K, Qing Z K, et al. Shaping gold nanocrystals in dimethyl sulfoxide: Toward trapezohedral and bipyramidal nanocrystals enclosed by {311} facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5817-5826.
- [17] Yang C W, Chanda K, Lin P H, et al. Fabrication of Au-Pd core-shell heterostructures with systematic shape evolution using octahedral nanocrystal cores and their catalytic activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 19993-20000.
- [18] Langille M R, Personick M L, Zhang J, et al. Defining rules for the shape evolution of gold nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(35): 14542-14554.
- [19] Personick M L, Langille M R, Zhang J, et al. Shape control of gold nanoparticles by silver underpotential deposition[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3394-3398.
- [20] Niu W X, Zhang L, Xu G B. Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: crystal growth and shape control[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(8): 3172-3181.
- [21] Lin H X, Lei Z C, Jiang Z Y, et al. Supersaturation-dependent surface structure evolution: From ionic, molecular to metallic micro/nanocrystals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25): 9311-9314.
- [22] Zhang J W, Li H Q, Kuang Q, et al. Toward rationally designing surface structures of micro- and nanocrystallites: Role of supersaturation[J]. *Accounts of Chemical Research*. 2018, 51(11): 2880-2887
- [23] Zhou Z Y, Huang Z Z, Chen D J, et al. High-index faceted platinum nanocrystals supported on carbon black as highly efficient catalysts for ethanol electrooxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(2): 411-414.
- [24] Kimizuka N, Abe T, Itaya K. Slow surface-diffusion of Pt atoms on Pt (III)[J]. *Denki Kagaku*, 1993, 61(7): 796-799.
- [25] Zei M S, Batina N, Kolb D M. On the stability of reconstructed Pt(100) in an electrochemical cell: An *ex-situ* LEED/RHEED and *in-situ* STM study[J]. *Surface Science*, 1994, 306(1/2): L519-L528.
- [26] Furuya N, Ichinose M, Shibata M. Structural changes at the Pt(100) surface with a great number of potential cycles[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 460(1/2): 251-253.
- [27] Furuya N, Shibata M. Structural changes at various Pt single crystal surfaces with potential cycles in acidic and alkaline solutions[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 467(1/2): 85-91.
- [28] Ruge M, Drnec J, Rahn B, et al. Structural reorganization of Pt(111) electrodes by electrochemical oxidation and reduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*,

- 2017, 139(12): 4532-4539.
- [29] Zhu T, Hensen E J M, van Santen R A, et al. Roughening of Pt nanoparticles induced by surface-oxide formation[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15(7): 2268-2272.
- [30] McCrum I T, Hickner M A, Janik M J. First-principles calculation of Pt surface energies in an electrochemical environment: thermodynamic driving forces for surface faceting and nanoparticle reconstruction [J]. *Langmuir*, 2017, 33(28): 7043-7052.
- [31] Tian N, Zhou Z Y, Yu N F, et al. Direct electrodeposition of tetrahedral Pd nanocrystals with high-index facets and high catalytic activity for ethanol electrooxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(22): 7580-7581.
- [32] Yu N F, Tian N, Zhou Z Y, et al. Electrochemical synthesis of tetrahedral rhodium nanocrystals with extraordinarily high surface energy and high electrocatalytic activity[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(20): 5097-5101.
- [33] Yu N F, Tian N, Zhou Z Y, et al. Pd nanocrystals with continuously tunable high-index facets as a model nanocatalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(4): 3144-3152.
- [34] Sheng T, Tian N, Zhou Z Y, et al. Designing Pt-based electrocatalysts with high surface energy[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8): 1892-1900.
- [35] Sheng T, Xu Y F, Jiang Y X, et al. Structure design and performance tuning of nanomaterials for electrochemical energy conversion and storage[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(11): 2569-2577.
- [36] Deng Y J, Tian N, Zhou Z Y, et al. Alloy tetrahedral Pd-Pt catalysts: enhancing significantly the catalytic activity by synergy effect of high-index facets and electronic structure[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(4): 1157-1161.
- [37] Lu B A, Du J H, Sheng T, et al. Hydrogen adsorption-mediated synthesis of concave Pt nanocubes and their enhanced electrocatalytic activity[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(22): 11559-11564.
- [38] Zhou Z Y, Shang S J, Tian N, et al. Shape transformation from Pt nanocubes to tetrahedra with size near 10 nm [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, 22: 61-64.
- [39] Liu S, Tian N, Xie A Y, et al. Electrochemically seed-mediated synthesis of sub-10 nm tetrahedral Pt nanocrystals supported on graphene with improved catalytic performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18): 5753-5756.
- [40] Huang L(黄龙), Zhan M(詹梅), Wang Y C(王宇成), et al. Syntheses of carbon paper supported high-index faceted Pt nanoparticles and their performance in direct formic acid fuel cells [J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2016, 22(2): 123-128.
- [41] Li Y Y, Jiang Y X, Chen M H, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis of trapezohedral platinum nanocrystals with high electrocatalytic activity[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(76): 9531-9533.
- [42] Xiao J, Liu S, Tian N, et al. Synthesis of convex hexoctahedral Pt micro/nanocrystals with high-index facets and electrochemistry-mediated shape evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(50): 18754-18757.
- [43] Zhou Z Y, Tian N, Huang Z Z, et al. Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method[J]. *Faraday Discussions*, 2018, 140(1): 81-92.
- [44] Wei L, Zhou Z Y, Chen S P, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents: triambic icosahedral platinum nanocrystals with high-index facets and their enhanced catalytic activity[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(95): 11152-11154.
- [45] Du J H, Sheng T, Xiao C, et al. Shape transformation of $\{hk0\}$ -faceted Pt nanocrystals from tetrahedron to truncated ditetragonal prism[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(22): 3236-3238.
- [46] Wagle D V, Zhao H, Baker G A. Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(11): 2299-2308.
- [47] Kareem M A, Mjalli F S, Hashim M A, et al. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(11): 4632-4637.
- [48] Zhang Q, De O V K, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21): 7108-7146.
- [49] Wei L, Fan Y J, Tian N, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis in deep eutectic solvents-a new route to prepare Pt nanocrystals enclosed by high-index facets with high catalytic activity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 116(2): 2040-2044.
- [50] Wei L, Xu C D, Huang L, et al. Electrochemically shape-controlled synthesis of Pd concave-disdyakis triacontahedra in deep eutectic solvent[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 120(29): 150527130842000.
- [51] Wei L, Sheng T, Ye J Y, et al. Seeds and potentials mediated synthesis of high-index faceted gold nanocrystals with enhanced electrocatalytic activities[J]. *Langmuir*, 2017, 33(28): 6991-6998.

- [52] Chen Q S, Zhou Z Y, Vidal-Iglesias F J, et al. Significantly enhancing catalytic activity of tetrahedral Pt nanocrystals by Bi adatom decoration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(33): 12930-12933.
- [53] Nørskov J K, Rossmeisl J, Logadottir A, et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(46): 17886-17892.
- [54] Zhang S, Shao Y Y, Yin G P, et al. Electrostatic self-assembly of a Pt-around-Au nanocomposite with high activity towards formic acid oxidation[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(12): 2257-2260.
- [55] Liu H X, Tian N, Brandon M P, et al. Tetrahedral Pt nanocrystal catalysts decorated with Ru adatoms and their enhanced activity in methanol electrooxidation[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(2): 708-715.
- [56] Liu H X, Tian N, et al. Enhancing the activity and tuning the mechanism of formic acid oxidation at tetrahedral Pt nanocrystals by Au decoration[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(47): 16415-16423.
- [57] Zhang F Y, Sheng T, Tian N, et al. Cu overlayers on tetrahedral Pd nanocrystals with high-index facets for CO₂ electroreduction to alcohols[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(57): 8085-8088.

Electrochemical Preparations and Applications of Nano-Catalysts with High-Index Facets

XIAO Chi, TIAN Na*, ZHOU Zhi-you, SUN Shi-gang

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The performance of catalysts highly depends on their surface structure and composition. Nanocrystals bounded by high-index facets usually exhibit high catalytic activity due to their high-density low-coordinated step atoms with high reactivity. In this paper, we have reviewed the preparations of noble metals (e.g., Pt, Pd and Rh) nanocatalysts with high-index facets by electrochemical square-wave potential method developed in our group. The square-wave potential method includes a nucleation procedure to generate nuclei, followed by a square-wave potential procedure for a certain period of time for the growth of nuclei into nanocrystals. The formation mechanism of high-index facets is also discussed. The surface structure was determined by the combined effect of nanocrystals growing at the lower potential and etching at the higher potential, as well as the rearrangement effect by the repetitive adsorption/desorption of oxygen species induced by the square-wave potential. By tuning the upper or lower square-wave potential, the evolution of Pt nanocrystals can be controlled from tetrahedron to hexoctahedron, and then to trapezohedron, or from tetrahedron to truncated ditetragonal prism. Considering the importance in utilization of noble metal in practical applications, emphasis is also given to the small-sized Pt tetrahedron of high mass-specific activity. By combining seed-mediated method with square-wave potential method, sub-10 nm tetrahedral Pt nanocrystals enclosed with {210} high-index facets were synthesized from 3 nm Pt nanoparticles. We have then described the application of electrochemical square-wave potential method for the synthesis of high-index faceted nanocrystals in deep eutectic solvents. Pt concave nanocubes with {hk0} facets, Pt triambic icosahedra with {hhl} facets, Pd concave-disdyakis triacontahedra with {hkl} facets, and concave Au hexoctahedra with {hkl} facets and trisoctahedra with {hhl} facets were synthesized. To further boost the catalytic activity, surface modification of foreign atoms on high-index faceted metal nanocrystals including the modification of Cu on Pd tetrahedra to tune the selectivity of electro-reduction of CO₂ is presented. Finally, an outlook of high-index faceted nanocatalysts is given.

Key words: high-index facet; electrochemical preparation; electrocatalyst; tetrahedron; Pt-group metal