

DOI: 10.13208/j.electrochem.180851

Artical ID:1006-3471(2018)06-0602-13

Cite this: *J. Electrochem.* 2018, 24(6): 602-614

Http://electrochem.xmu.edu.cn

具特定晶面且大比表面积贵金属 纳米晶催化基元的构筑

陈巧丽^{1,2}, 李慧齐¹, 蒋亚琪¹, 谢兆雄^{1*}

(1. 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化学系, 能源材料化学协同创新中心, 福建 厦门 361005; 2. 浙江工业大学化学工程学院工业催化系, 浙江 杭州 310014)

摘要: 贵金属纳米晶在电催化等领域具有广泛应用. 其催化活性往往与纳米晶体的表面结构直接相关, 而催化剂的贵金属原子利用率与比表面积密切相关. 因小尺寸纳米晶难以保留特定的晶面, 而具有特定表面的纳米晶通常结晶成尺寸较大、比表面积比较小的晶体, 调控纳米晶的尺寸和表面结构两种策略似乎相互矛盾. 如何可控合成同时具有特定表面结构和大比表面积的贵金属纳米晶具有重要的意义. 本综述从形貌调控角度详细介绍提高贵金属纳米晶原子利用率的方法策略; 总结调控单贵金属及其合金同时具有特定晶面和大比表面积的研究现状; 最后, 对纳米晶的形貌调控领域未来的发展趋势提出展望.

关键词: 贵金属纳米晶; 合金; 表面结构; 比表面积; 可控合成

中图分类号: O646

文献标识码: A

化石燃料的大量使用导致了严重的环境污染和资源短缺问题, 这就要求更加有效并可持续地进行化学转化和能源转移. 贵金属纳米材料在化学化工和能源转化等领域有广泛且重要的应用. 由于其储量稀少、分布不均且价格昂贵, 研究者长期致力于最大化其活性和最小化其用量. 纳米晶的催化活性往往与其表面结构直接相关, 而催化剂的贵金属原子利用率与其比表面积密切相关, 因此研究者从表面结构调控和尺寸调控两个方面提高贵金属的利用率^[1-3]. 尺寸效应是研究者最早认识和深入研究的, 通过合成小尺寸纳米晶可获得大的比表面积和高的表面原子所占比, 是提高贵金属原子利用率的一种行之有效的策略. 表面结构效应在催化反应中起到重要的影响作用, 形成特定晶面的纳米晶因原子的特定排列和特定的电子结构能获得最优的催化活性和选择性, 是提高贵金属原子利用率的又一有效策略^[4]. 自 2007 年 Sun 课题组首次报道电合成法合成 {hk0} 高能晶面裸露的 Pt 纳米晶^[5]和 2008 年 Xie 课题组首次报道液相化学法合成 {221} 高能晶面裸露的 Au 纳米晶^[6]

以来, 研究者在晶面调控领域倾注很多的努力并获得很大的成功. 然而, 因很小尺寸纳米晶无法保留特定的晶面, 而具有较大尺寸的多面体结构纳米晶比表面积比较小, 表面结构调控和尺寸调控两种策略似乎互相矛盾, 这也导致了催化剂往往不能同时提高单位面积的催化活性和单位质量的催化活性. 近年来, 液相合成法带来了同时能提高单位面积活性和单位质量催化活性的特殊形貌纳米晶, 如超薄纳米片、纳米笼和片状内凹结构^[7-11]. 这些独特形貌的纳米材料因同时具有特定晶面和小尺寸这两种特点, 是提高贵金属利用率和提高催化活性的理想催化剂. 基于原子利用率得以有效提高的目的, 贵金属纳米催化剂的基元调控经历了尺寸、低能晶面、高能晶面的调控阶段, 目前正处于具有特定晶面且大比表面积的阶段.

近年来, 作者课题组围绕“具特定晶面且大比表面积贵金属纳米晶的构筑和性质探究”这一中心展开了大量的研究, 基于特定的表面吸附剂合成了多种具特定晶面且大比表面积的贵金属单金属及其合金纳米晶; 基于晶种过生长法的探索, 深

收稿日期: 2018-09-17, 修订日期: 2018-11-06 * 通讯作者, Tel: (86-592)2180627, E-mail: zxxie@xmu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21333008, No. 21773190, No. 21771153, No. 21721001)、国家重大研究计划项目 (No. 2015CB932301) 和国家重点研发计划项目 (No. 2017YFA0206801) 资助

入认识片状内凹多面体结构纳米晶体的形成机理。与此同时,国内外多个课题组也发展了多种方法,制备了新颖且催化性质明显增强的贵金属纳米晶催化剂。

具有特定晶面且大比表面积的形貌实际上都是以纳米片为基元组合而成的形貌。在本综述中,根据结构特征,作者把具有特定晶面且大比表面积贵金属纳米晶分为纳米片、片状内凹多面体结构和纳米笼三类,分别介绍其合成现状;此外,结合代表性的例子,详细介绍具有特定晶面且大比表面积贵金属纳米晶单金属和贵金属基合金的合成策略,并简单介绍其在工业催化和能源转化领域的重要作用;最后,对纳米晶的表面结构控制领域未来的发展趋势提出展望。

1 具特定晶面且大比表面积贵金属纳米晶的分类

贵金属纳米晶催化剂的催化活性往往与纳米晶的表面结构有重要关联,而催化剂的贵金属原子利用率与比表面积密切相关。从形貌的角度,在保持特定晶面的前提下能提高贵金属纳米晶的比表面积,从而显著提高其原子利用率的手段主要有三种:其一,从两个维度减小纳米晶的尺寸,形成超薄的纳米片。其二,形成超薄纳米片的三维化结构(定义为片状内凹多面体),这样既能保持结构基元的性质,也能因高度内凹的三维结构减少纳米催化剂在使用过程中的团聚和熟化现象。其三,在原有纳米晶的基础上进行内空化,形成纳米笼或空心结构,以充分利用外表面和内表面。

1.1 纳米片结构

纳米片是指具特定晶面纳米晶形成的二维结构。纳米片在两个维度减少了尺寸,因此在所有带特定晶面的形貌中比表面积最大。表 1 总结了已经报道的液相化学法合成的单贵金属和多金属纳米片。面心立方(fcc)结构纳米片通常以{111}晶面裸露,采用三角形和六边形纳米片的外形。这主要是由于{111}晶面是fcc结构金属中表面能最低的晶面,以之为裸露晶面,可以最低化总体的表面能,达到热力学最稳定。这些纳米片多有层错的存在,在电子衍射中表现为 $1/3\{422\}$ 点^[12]。目前,单金属 Au、Ag、Pd 和 Rh 均有三角形纳米片和六边形纳米片的合成报道^[13-17]。此外,PtBi 等合金也能以纳米片的形貌存在^[9,18-19]。除三角形和六边形,Rh 纳米片也能以菱形片、四边形片和梯形片存在,它们

内角的角度均为 60° 或者 120° ,裸露的晶面为{111}晶面^[17,20]。纳米片除了以低能的{111}晶面裸露,最近也有报道 Pd 纳米片裸露的晶面可以为{100}或{110}晶面,但所展示的形貌为卷曲的片状^[21]。除fcc结构之外,也有六方密堆积(hcp)结构 Rh、Au 和 Ru 等纳米片的合成报导^[7,22-23]。

1.2 片状内凹多面体

超薄纳米片构筑而成的片状内凹多面体(Excavated Polyhedron)结构不仅具有特定的晶面和大比表面积,也能因高度内凹的三维结构减少纳米催化剂在使用过程中的团聚和熟化现象,从而提高纳米催化剂的稳定性。从目前报道的情况来看,fcc结构纳米片通常以低表面能{111}晶面裸露,而片状内凹结构的组成基元纳米片大部分是由高表面能{110}或{100}晶面裸露。表 2 总结了目前液相化学法合成的片状内凹单贵金属和多金属纳米晶。其中一个非常成功的例子是由{110}晶面裸露的片状内凹菱形十二面体 PtCu₃^[10],该纳米晶尺寸虽大于 50 nm,但测得比表面积高达 $77\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,体现出了比表面积方面的巨大优势。目前,Au 和 Au-Pd 合金纳米晶已经实现片状内凹三八面体和片状内凹菱形十二面体的合成^[24-27]。其中,片状内凹菱形十二面体分为两种。如表 2 所示,其中一种是菱形十二面体每个面上都按菱形四边形的四条棱内凹进去,形成由 24 个{110}晶面裸露的纳米片构成的形貌^[10]。另外一种则是菱形十二面体的每个面按菱形四边形的组成——两个三角形的面分别内凹进去,形成由 36 个理论为{110}晶面裸露的纳米片构成的形貌^[28]。内凹三八面体和内凹菱形十二面体本

表 1 贵金属及其合金纳米片的总结

Tab. 1 Summary of noble metal and alloy nanosheets with specific facets

| Morphologies | Crystalline phase | Exposed facets | Noble metals | References |
|---|-------------------|----------------|------------------------------|-------------------|
|  | fcc | {111} | Au, Ag, Pd, Rh PtBi, PtCu | 13-17 9, 18-19 |
|  | fcc | {111} | Rh | 17, 20 |
|  | fcc | {100} | Pd | 21 |
|  | fcc | {110} | Pd | 21 |
|  | hcp | {0001} | Rh | 7 |
|  | hcp | {0001} | Au | 23 |
|  | hcp | {0001} | Ru | 22 |

质是一样的,均是由 24 个{110}晶面裸露的纳米片构成.此外,Pd和Rh也有片状内凹四面体和片状内凹立方体纳米晶的报道^[28-31].片状内凹四面体是由 6 个{110}晶面裸露的纳米片构成;片状内凹立方体是由 12 个{110}晶面裸露的纳米片构成.Pt-Pd和Pt-Sn也有片状内凹立方体纳米晶合成的报导^[32-33].

除了高能晶面,片状内凹结构也能以低能晶面裸露.如片状内凹八面体纳米晶是由 12 个{100}晶面裸露的纳米片构成^[34].此外,hcp结构纳米晶也能形成片状内凹多面体.最近报道了片状内凹结构 hcp 晶相的 Pt-Ni 合金的合成,裸露晶面为高能的{11 $\bar{2}$ 0}晶面^[35].

1.3 单晶纳米笼

在纳米晶的基础上进行内空化形成的单晶纳米笼,同样具有特定的晶面和大比表面积这两个特点.此外,纳米笼还具有低密度和大孔洞的特点.实际上,纳米笼也可以认为是纳米片的组合.尽管有许多通过置换反应合成纳米笼的报导,但通常得到的都是多晶的纳米笼,这会导致表面结构的非均匀性、不完美的孔洞以及较差的机械承受力^[36].单晶纳米笼的合成是比较困难的.首个成功的例子是通过在 Pd 立方体和 Pd 八面体上外延生长 Pt 再刻蚀 Pd 的方法,分别得到的{100}晶面裸露的 Pd-Pt 立方体纳米笼和{111}晶面裸露的 Pd-Pt 八面体纳米笼^[9].如图 1a 和 1b 所示,两种 Pd-Pt 纳米笼均是单晶结构,比表面积很大.立方体纳米笼达到 46.8 m²·g⁻¹,八面体纳米笼达到 38.2 m²·g⁻¹.五重孪晶纳米晶因高密度的缺陷和独特的电子结构,

作为催化剂能使催化性质有显著的提升.最近也报道了以十面体 Pd 和二十面体的 Pd 五重孪晶作为模板,分别合成十面体(图 1c)和二十面体 Pd-Pt 纳米笼,形成的纳米笼仍然保持了孪晶结构^[37-38].

2 具特定晶面且大比表面积贵金属纳米晶的构筑策略

2.1 贵金属纳米片的构筑策略

纳米片晶体材料是晶体各向异性生长的结果.超薄纳米片结构的合成通常依赖于材料本身具有层状结构.然而,贵金属晶体是非层状结构,且金属键没有方向性,倾向于生长成三维体相结构.作者认为多数情况下贵金属纳米片形成的原因是在最初形成的晶种中具有层错,使得对称性破缺,从而缺少三维生长的驱动力.这一点可以从产物的结构上得到佐证,因为大部分金属纳米片的电子衍射图上均能看到代表具有层错的 1/3{422}衍射点,如图 2 所示.此外,金属纳米片的生长通常还需要引入特定的形貌调节剂,形貌调节剂的作用是通过特定表面的吸附进一步限制晶体的三维生长,这也导致了特定晶面的形成.形貌调节剂包括表面活性剂、小分子吸附剂、高聚物和离子等.

在已经报道的超薄贵金属纳米片合成中,CO(通入气体或由 HCHO 和羰基化合物分解而来)是一种非常有效的形貌调控剂.比如,Zheng 课题组通过 CO 的调控,成功合成了 Pd、Rh 和 PtCu 等纳米片^[14,20,39],如图 2a-c 所示.他们认为,CO 能强吸附在{111}晶面上,导致原子不能在{111}晶面沉积,从而诱导各向异性生长成为纳米片.

在贵金属纳米片的生长过程中,溶剂的影响

表 2 片状内凹结构贵金属及其合金的总结

Tab. 2 Summary of noble metal and alloy nanocrystals (NCs) with excavated structures

| Morphologies |  |  |  |  |  |  | |
|----------------------|---|---|---|---|--|---|------------------|
| Types | Excavated trisoctahedron | Excavated rhombic dodecahedron | Excavated tetrahedron | Excavated cube | Excavated octahedron | Excavated branches | |
| Ideal exposed facets | {110} | {110} | {110} | {110} | {110}+{100} | {100} | {11 $\bar{2}$ 0} |
| Reported cases | Au,Au-Pd | PtCu ₃ ,Au-Pd | Au | Pd, Rh | Pd, Rh, Pt-Sn,Pt-Pd | PtCo | Pt-Ni |
| References | 24,25,27 | 10,24 | 26 | 29,31 | 28,30 32,33 | 34 | 35 |

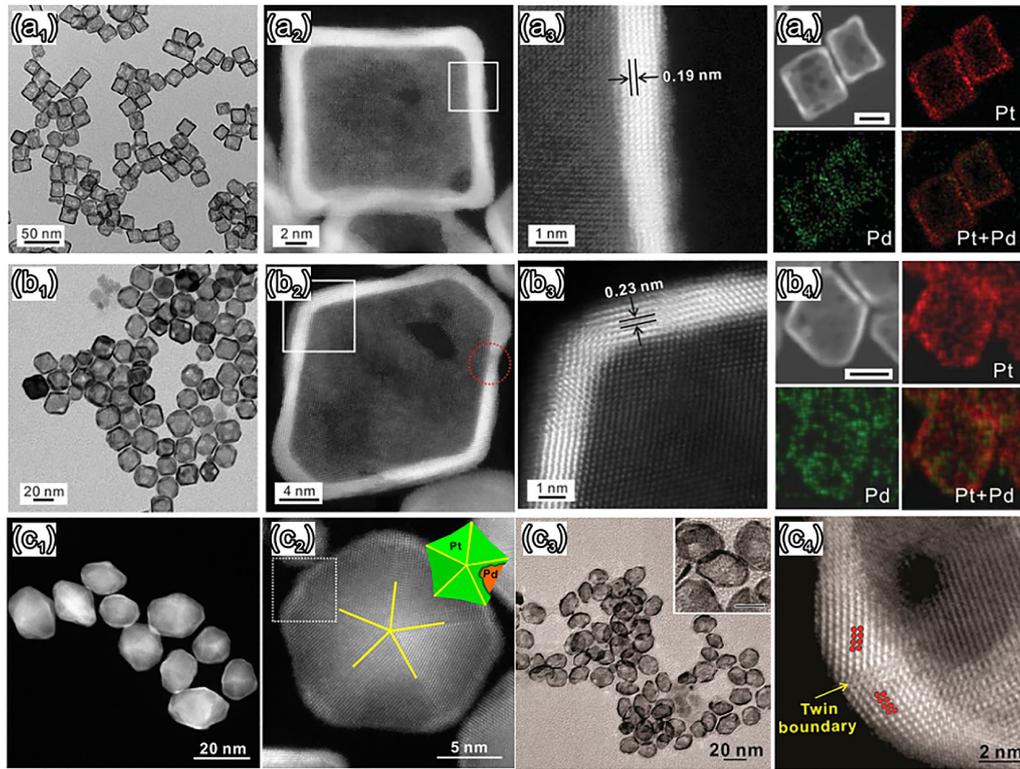


图 1 模板辅助过生长再刻蚀合成的 Pd-Pt 纳米笼的结构表征:(a) 立方体 Pd-Pt 纳米笼^[9];(b) 八面体 Pd-Pt 纳米笼^[9];(c₁-c₂) 十面体 Pd-Pt 核壳结构纳米晶^[37];(c₃-c₄) 十面体 Pd-Pt 纳米笼^[37]。
 Fig. 1 Characterization of Pd-Pt nanocages synthesized by template assisted overgrowth and etching method: (a) cubic Pd-Pt nanocage^[9]; (b) octahedral Pd-Pt nanocage^[9]; (c₁-c₂) decahedral Pd-Pt core-shell NCs^[37]; (c₃-c₄) decahedral Pd-Pt nanocage^[37].

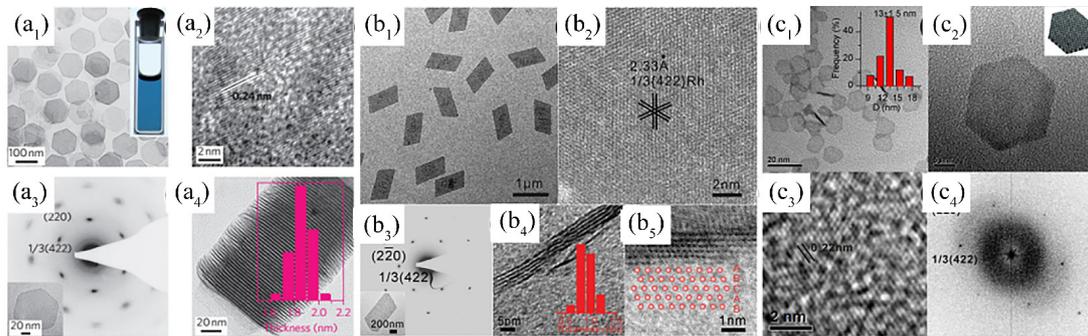


图 2 CO 吸附限制法合成的纳米片的结构表征:(a) Pd 纳米片^[14], (b) Rh 纳米片^[20], (c) Pt-Cu 纳米片^[39]。
 Fig. 2 Characterization of nanosheets synthesized by CO confined growth method. (a) Pd nanosheet^[14], (b) Rh nanosheet^[20] and (c) Pt-Cu nanosheet^[39]

(比如沸点、粘度和还原性等差异)也不容忽视。以特定晶面且高比表面积 Rh 纳米晶的液相合成为例,通过 HCHO 或者 CO 气体辅助合成的方法,多个不同课题组相继利用 DMF、苯甲醇和水的溶剂热法合成大比表面积的薄 Rh 纳米片^[7,20,40-41]。其中,在苯甲醇体系中合成的是单层六方晶相 Rh 纳米

片^[7],其他体系合成的是立方晶相厚度约为 1.0 nm 主要由{111}晶面裸露的纳米片^[20,40-41]。同样以甲醛作为还原剂,Rh(acac)₃ 作为前驱物,在 DMF 和苯甲醇溶剂中合成的是纳米片^[7,40],而在水溶剂中得到的是{111}晶面裸露的纳米片不规则组装而成的高比表面积 Rh 纳米花^[41],如图 3 所示。该纳米花

中二维纳米片的厚度约为 1 nm, 通过电化学 CO 剔除实验, 测得 Rh 纳米花的比表面积为 $79.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 是商用 Rh 黑比表面积 ($39.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的两倍. 同样以甲醛作为还原剂, 通过苯甲醇的溶剂热反应还可以合成组分不同的 Rh-Ni 合金^[42]. 它们均是由平均厚度约为 1~2 nm 的 {111} 晶面裸露纳米片组成的尺寸约为 $1 \mu\text{m}$ 的花球状结构. 此外, 也可以把该方法拓展到合成三元 RhNiCo 合金的合成中^[43].

除 CO 之外, 表面活性剂也可以作为纳米片的形貌调控剂. 例如, Li 课题组通过溶剂热反应合成了 hcp 结构单层的 Rh 纳米晶, 形成的 δ 键以及表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 起到稳定单层结构的作用^[7].

除形貌调控剂调控之外, 模板法也是一种生长金属纳米片的方法^[44]. Zhang 课题组以氧化石墨烯纳米片作为模板, 通过液相化学法合成了在常温下稳定的 hcp 结构 Au 正方形纳米片^[23], 片的厚度为 2.4 nm. fcc 结构纳米晶的 {111} 晶面与 hcp 结

构纳米晶 {0001} 晶面上的原子排列结构是等同的. 当纳米片的厚度非常小时, 物相的稳定性顺序可能会发生变化. 当 Au 纳米片的厚度小于 6 nm 能保持 hcp 结构, 而超过 6 nm 则会出现部分 fcc 结构. 在透射电镜电子束的作用下, 该超薄纳米片不稳定, 会出现多孔状结构, 原子在这过程中进行重排, 导致 hcp 晶相转化为更稳定的 fcc 晶相.

2.2 贵金属片状内凹多面体纳米晶的构筑策略

对于 fcc 结构贵金属及其合金, 热力学上最稳定的形貌是八面体或削角八面体形貌, 片状内凹多面体纳米晶是热力学亚稳结构, 目前还没有通用的方法构筑该形貌纳米晶. 目前, 报导最多的是基于表面调节剂的调控作用而合成. 表面调节剂不仅对晶面的形成起到作用, 也通过对晶体生长的动力学调控起到形成内凹形貌的作用. 例如, 在正丁胺作为表面调节剂合成 {110} 晶面裸露的片状内凹 PtCu₃ 纳米晶反应体系中, 通过调控正丁胺的

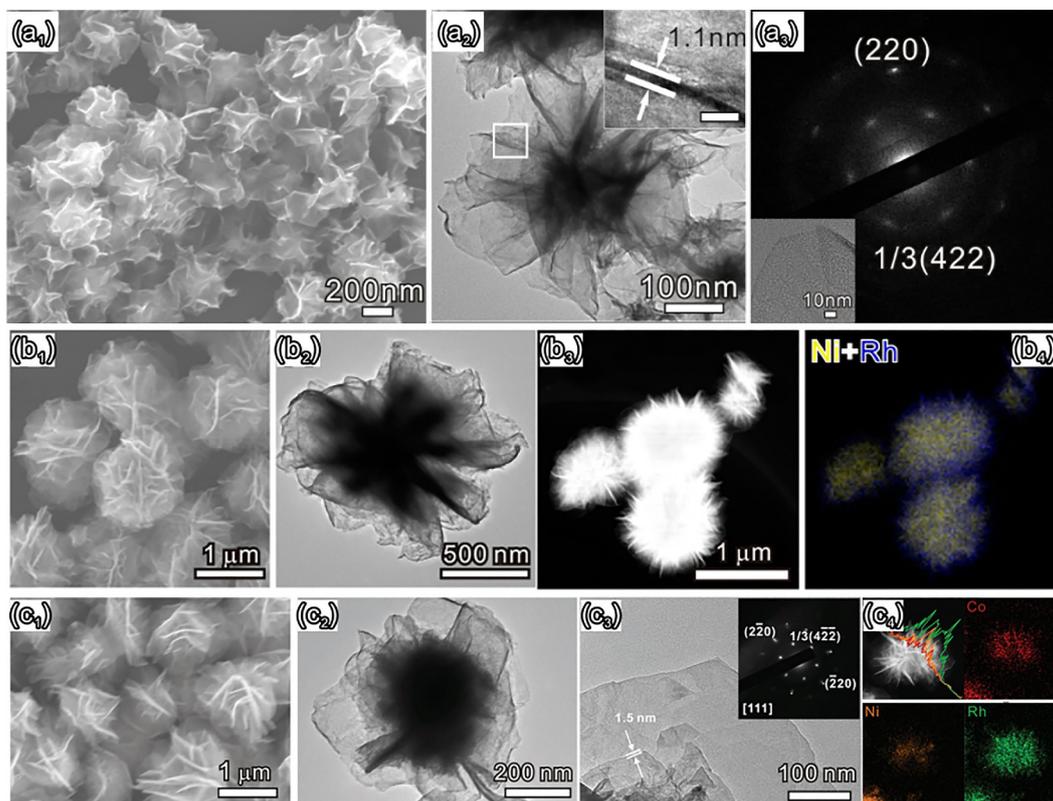


图 3 甲醛作为还原剂所合成的 Rh 纳米花及其合金纳米晶的结构表征. (a) Rh 纳米花^[41]; (b) RhNi 纳米花^[42]; (c) RhCoNi 纳米花^[43].

Fig. 3 Characterizations of Rh nanoflowers and Rh-based alloy nanoflowers synthesized by reduction of HCHO: (a) Rh nanoflower^[41]; (b) RhNi nanoflower^[42]; (c) RhCoNi nanoflower^[43].

量,可实现从{111}晶面裸露的八面体到{111}和{110}晶面共同裸露的内凹八面体、再到{110}晶面裸露片状内凹菱形十二面体的转变^[10]。虽然表面调节剂正丁胺的化学吸附作用可以起到降低{110}晶面的表面能作用,但理论上应形成表面能最低的外凸结构,使用表面调节剂形成片状内凹结构需要考虑表面调节剂的动力学调控作用。通过时间反应,作者发现在该反应初期,形成的是类似小菱形十二面体的晶核,之后在晶核上定向生长纳米片得到片状内凹菱形十二面体。该过程体现了合成片状内凹结构是区域选择性生长的结果,而不是生长再刻蚀的过程。

从形貌的角度来看,构筑片状内凹结构需要原子在晶核的棱上进行选择性生长(图4)。Xia课题组通过控制反应的动力学,调控形成内凹结构的纳米晶^[45]。他们采用Pd纳米晶作为种子,利用表面吸附剂Br⁻的吸附作用阻碍原子在纳米晶表面的沉积,通过控制原子的沉积速率($V_{\text{deposition}}$)和表面扩散速率($V_{\text{diffusion}}$)的相对值决定纳米晶的形貌。主要控制的动力学参数有前驱物的滴加速率、温度和还原剂的浓度。当 $V_{\text{deposition}}/V_{\text{diffusion}}$ 远大于1时,表面沉积占主导而表面扩散可忽略,导致内凹的八角叉结构为最终的形貌。当 $V_{\text{deposition}}/V_{\text{diffusion}}$ 稍大于1时,沉积在顶点的原子能扩散到棱位置,导致形成内凹的立方体结构。而当 $V_{\text{deposition}}/V_{\text{diffusion}}$ 远小于或者稍小于1时,则因原子的扩散作用占主导形成了热力学上利于形成的立方八面体结构或稍微削角的立方体形貌。作者通过晶种生长法证明了表面活性剂可以在动力学上调控区域选择性生长。晶种法避免了复杂的成核过程,让人们可以直接观测晶体生长过程。例如,通过Pd在三八面体Au上的过生长就可以探究表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)对棱选择性生长的影响^[27]。实验结

果发现,在较低的CTAC浓度下,Pd在三八面体Au的面、棱和顶点上都会生长;当CTAC浓度提高到一定值后,Pd可以选择性地在三八面体Au的棱和顶点上生长。此外,温度也会影响表面活性剂与晶核表面的作用力,进而影响区域选择性生长。基于此,作者寻找到了适合片状内凹结构生长的表面活性剂浓度,进而发展了利用较高温成核、较低温度生长的策略一步法合成片状内凹结构三八面体Au、Au-Pd合金纳米晶等。片状内凹三八面体Au纳米晶是由24个{110}晶面裸露的纳米片组装而成的形貌。

表面活性剂或表面吸附剂的调控是目前合成贵金属片状内凹多面体纳米晶的主要手段。除了前面提及的利用正丁胺的调控,可合成{110}晶面裸露的片状内凹菱形十二面体PtCu₃纳米晶(图5a)^[10];CTAC可以改变Au、Au-Pd合金生长动力学以实现其片状内凹结构之外(图5b和5c)^[27],基于聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的吸附以及动力学调控作用,可以合成片状内凹立方体结构的Pt-Sn合金纳米晶^[33],如图5d所示;基于十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)的作用,可以合成片状内凹的八面体PtCo合金(图5e)^[34]。实际上,合成片状内凹多面体纳米晶仍然有许多未解之处。比如,Co或者Sn的前驱物变化会导致片状内凹多面体转变为凸多面体。

除形貌调控剂影响之外,最近研究还发现,在合金的生长中,贵金属在纳米晶棱上的选择性沉积还会诱导另一种金属的扩散及原子重排,从而诱导形成片状内凹多面体结构。例如,作者报导的Pt-Ni合金片状内凹六棱柱就是一典型的例子^[35]。如图6a-b所示,所合成的是Pt-Ni合金片状内凹六棱柱多枝状结构。通过时间反应可以展示内凹Pt-Ni合金纳米晶的合成过程(图6c)。作者发现反应3h的产物是尺寸为50nm的八面体结构Pt-Ni合金纳米晶。当反应时间延长至9h,在八面体晶核上各向异性生长出了hcp结构的六棱柱纳米枝,此时Pt的含量为9%;而反应12h后,此时的形貌已经从实心六棱柱枝转变为片状内凹的纳米枝,Pt的含量上升至12%,该现象表明在此过程中Ni被刻蚀,或者Ni²⁺已经消耗完毕,剩余的Pt²⁺还原出来选择性沉积在枝上并导致原子的重排。通过收集合成的实心六棱柱Pt-Ni纳米枝(反应9小时的产物),加入到含有Pt(acac)₂的溶液中进行反应,

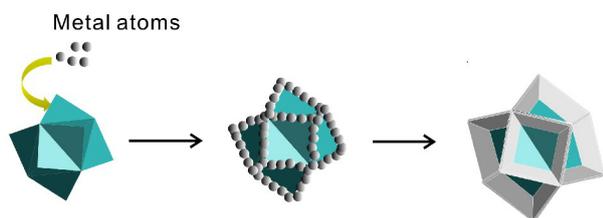


图4 区域选择性生长构筑片状内凹结构的合成示意图^[27]
Fig. 4 Synthesis of excavated polyhedral NCs by site-selective growth strategy^[27]

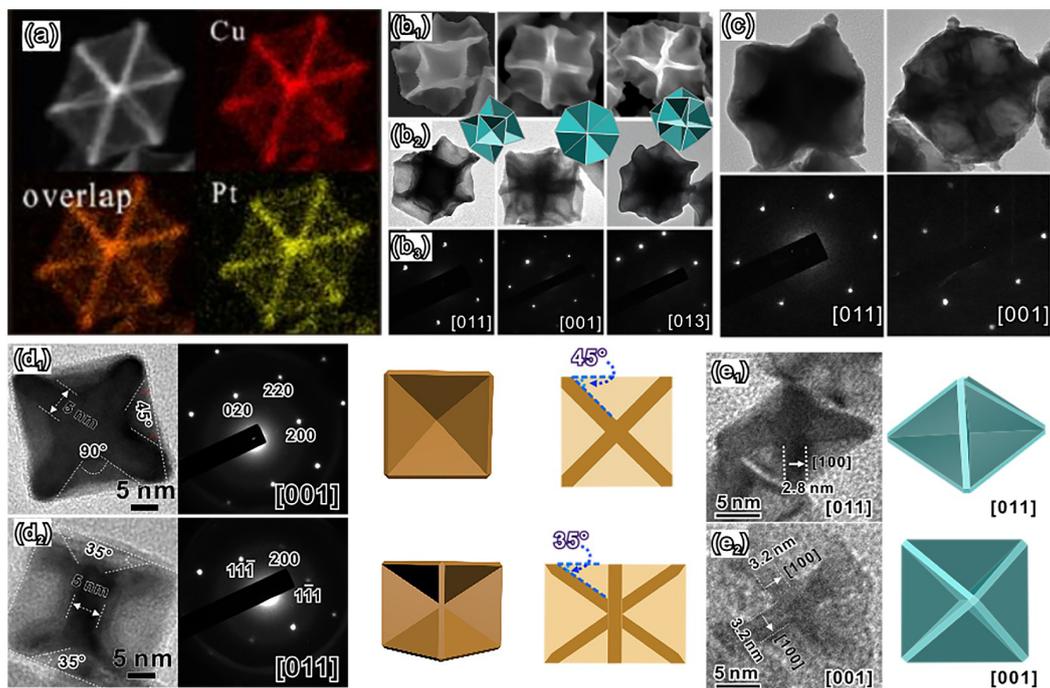


图 5 区域选择性生长构筑所得片状内凹 Au、Au-Pd 及 Pt 基金纳米晶的表征: (a) 片状内凹菱形十二面体 PtCu_3 合金纳米晶^[10]; (b) 片状内凹三八面体 Au 纳米晶^[27]; (c) 片状内凹三八面体 Au-Pd 合金纳米晶^[27]; (d) 片状内凹立方体 Pt-Sn 合金纳米晶^[33]; (e) 片状内凹八面体 PtCo 合金纳米晶^[34]。

Fig. 5 Characterizations of excavated Au, AuPd and Pt-based alloy NCs synthesized by site-selective growth strategies. (a) Excavated PtCu_3 alloy NCs^[10]; (b) Excavated trioctahedral Au NCs^[27]; (c) Excavated trioctahedral Au-Pd alloy NCs^[27]; (d) Excavated cubic Pt-Sn alloy NCs^[33]; (e) Excavated octahedral PtCo alloy NCs^[34]。

发现实心六棱柱 Pt-Ni 纳米枝能变成片状内凹的 Pt-Ni 枝; 而反应溶液中如果不含 $\text{Pt}(\text{acac})_2$, 则不能实现形貌的转变. 该实验证明了片状内凹结构 Pt-Ni 合金纳米晶的形成原因不是单纯的刻蚀机理, 而是 Pt 在枝的棱上选择性沉积导致 Ni 原子的扩散及其重排.

2.3 贵金属单晶纳米笼的构筑策略

贵金属单晶纳米笼的合成主要包括模板辅助生长再刻蚀以及原位模板选择性刻蚀两种策略, 如图 7a 和 7b 所示. 该方法首先需要在特定晶面裸露的模板上形成单晶的壳层, 然后还需要去除中心的模板. 首先, 如何在模板上形成单晶的同晶面壳层是一个难题. 其次, 具有合适刻蚀能力的刻蚀剂也难以选择, 且刻蚀的方向难以控制. 纳米笼的晶面取决于模板的裸露晶面及是否能在模板上进行逐层生长从而保持晶面, 因此通过刻蚀法形成具有特定晶面的内空化结构仍然具有很大的挑战性.

前面已经提及, 以 Pd 立方体、八面体或者五

重孪晶分别作为模板, 在 Pd 的外表面外延生长 Pt 壳层. 之后, 通过酸的刻蚀作用能除去大部分的 Pd, 最终形成具有特定晶面且大表面积的 Pd-Pt 合金纳米笼. 实际上, 模板辅助生长再刻蚀的方法用于生长单晶或五重孪晶纳米笼是比较困难的. 首先, 外延生长时需要考虑晶格的匹配问题以及电负性和键能的影响, 使得原子能够在模板上逐层生长, 从而形成具有特定晶面的单晶壳层; 此外, 在刻蚀时需要考虑刻蚀的方向和强度, 防止具有良好表面结构的纳米晶在刻蚀过程中结构被破坏. 在上述的例子中, Pt 的化学反应性弱于 Pd, 在 Pd 上通常采用岛状生长方式. 为了在 Pd 上逐层生长 Pt 纳米层, 采取的是相对高温反应和低注入 Pt 前驱物速率的策略. 相对高温保证了溶剂的还原能力以及 Pt 原子的表面扩散. 一旦一滴 Pt 前驱物注入到反应溶剂里, 其即刻被还原成 Pt 原子再沉积到 Pd 的边角位, 之后因高温使得进行快速表面扩散到达面上位置. 低的注入速率能有效防止 Pt 的自成核生长. 为了能在保持特定表面结构的状

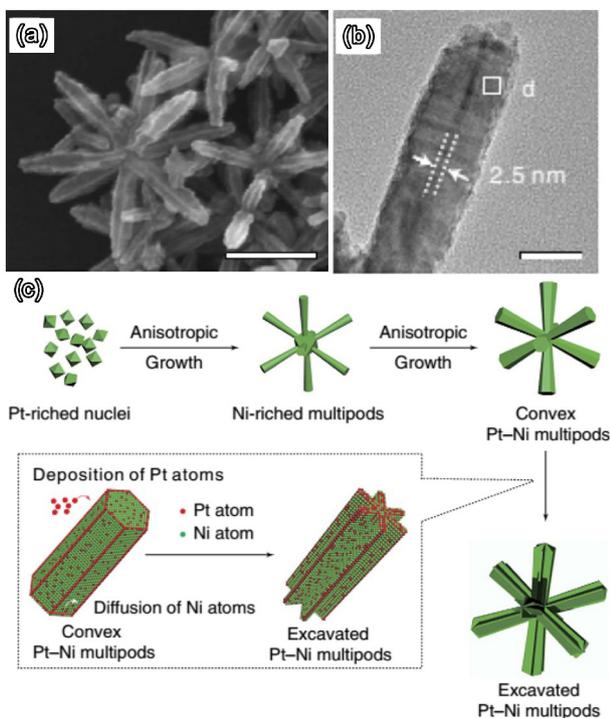


图 6 hcp 结构片状内凹 Pt-Ni 合金纳米晶的 (a) SEM 照片和 (b) TEM 照片. (c) 合成片状内凹结构 Pt-Ni 合金纳米晶的机理示意图^[39].

Fig. 6 (a) SEM image and (b) TEM image of hcp structured excavated Pt-Ni alloy NCs. (c) The scheme showing the synthesis mechanism of excavated Pt-Ni alloy NCs^[39].

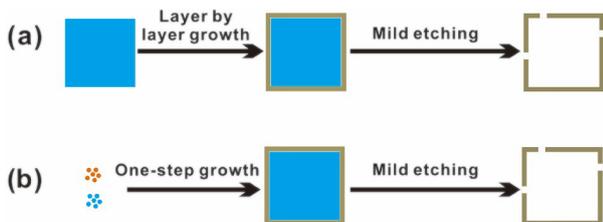


图 7 液相合成具特定晶面的单晶纳米笼的策略示意图

Fig. 7 The schematic graph showing wet-chemical synthesis strategies of single crystalline nanocages with well facets.

态下刻蚀 Pd, 采取的是温和的刻蚀策略.

模板辅助生长再刻蚀的方法需要预先合成模板. 最近, 作者在实验中发现尽管 Pt 的还原电位高于过渡金属, 部分 Pt 与过渡金属的合金化过程优先于单晶 Pt 的形成, 导致最先形成合金, 之后剩下的 Pt 再以单质的形式单独存在或者以外延生长的

形式长在合金外面. 基于此, 可通过一步合成纳米晶原位模板, 再通过一步刻蚀法得到近似单晶的纳米笼. 比如, 作者通过一步法合成了 Pt 为外壳层的类似外延生长所得的 Pt-Ni 合金与 Pt 的核壳结构纳米晶; 在此基础上, 通过酸刻蚀 Ni 组分, 形成了近似单晶的 Pt-Ni 合金纳米笼^[46]. 如图 8 所示, 单根枝的边缘比中心部分衬度暗, 表明形成了内空化结构. 纳米笼的笼壁厚度为 2.8 nm. 电子衍射图显示单晶的衍射形式, 但衍射点有拉长的现象, 表明形成了近似单晶结构的 Pt-Ni 合金纳米笼. 能谱结果显示 Pt:Ni 的比例为 80:20, 且 Pt 和 Ni 在合金中依然保持均匀分布. 尽管 Pt-Ni 合金纳米笼的枝长度为 200 nm, 枝的直径为 50 nm, 但所形成纳米笼之后能有效利用内表面和外表面. 通过电化学 CO 剔除实验, 测得 Pt-Ni 纳米笼的比表面积达到 $32.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3 具特定晶面且大比表面积贵金属纳米晶的应用研究

贵金属纳米晶是重要的催化剂, 广泛应用于化学化工和能源转换领域. 基于贵金属储量稀少且价格高昂, 如何有效并合理地利用贵金属催化剂仍是一个很大的挑战. 调控纳米晶的晶面是一种有效取得优异催化性质的手段^[47-48]. 不同晶面原子排列不同, 使得反应物、反应中间物以及产物在

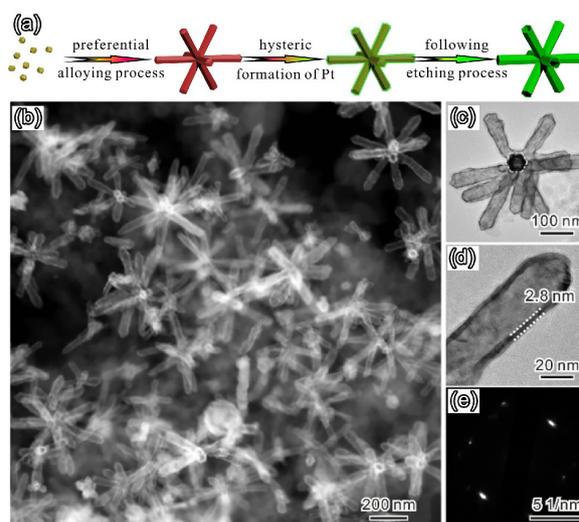


图 8 (a) 刻蚀法合成 Pt-Ni 纳米笼的策略示意图; (b-e) 刻蚀法所得 Pt-Ni 纳米笼的结构表征^[46].

Fig. 8 (a) Scheme showing the synthesis of Pt-Ni nanoframes by etching method; (b-e) Characterizations of Pt-Ni nanoframes synthesized by etching method^[46].

表面的吸附能力具有差异, 因此影响相关催化反应的活性和选择性. 同时, 不同晶面的纳米晶表面电子结构不同. 调控纳米晶的表面结构可以获得针对特定反应最优的电子结构, 使得纳米晶具有最优的活性和选择性. 另一方面, 提高贵金属纳米晶的比表面积能提高表面原子所占的比例, 从而减少纳米晶的使用量. 多相催化反应往往发生在催化剂的表/界面, 具有特定晶面且大比表面积的贵金属纳米晶同时集合了高比表面积和特定晶面两个优点, 是提高纳米晶催化性质行之有效的方法.

研究者在关注其可控合成的同时更加关注其

应用. 例如, 表面清洁的{111}晶面裸露 Rh 纳米花应用在加氢反应中, 表现出优异的催化性质^[41]. Rh 纳米花具有很大的比表面积 ($79.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 是商用 Rh 黑 ($39.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的两倍. 如图 9a-c 所示, Rh 纳米花在苯酚加氢反应中的催化转化率是最高的, 达到 96%; 而商用 Rh 黑、Rh 纳米薄膜和 Rh 纳米颗粒分别为 42%、31% 和 26%; Rh 纳米花在环己烯催化加氢反应中也表现出最高的转化率. 当基底物与催化剂的摩尔比分别为 4000、2500 和 2000, Rh 纳米花催化环己烯加氢生成环己烷的转化率分别为 60%、90% 和 100%; 而 Rh 黑的转化率分别为

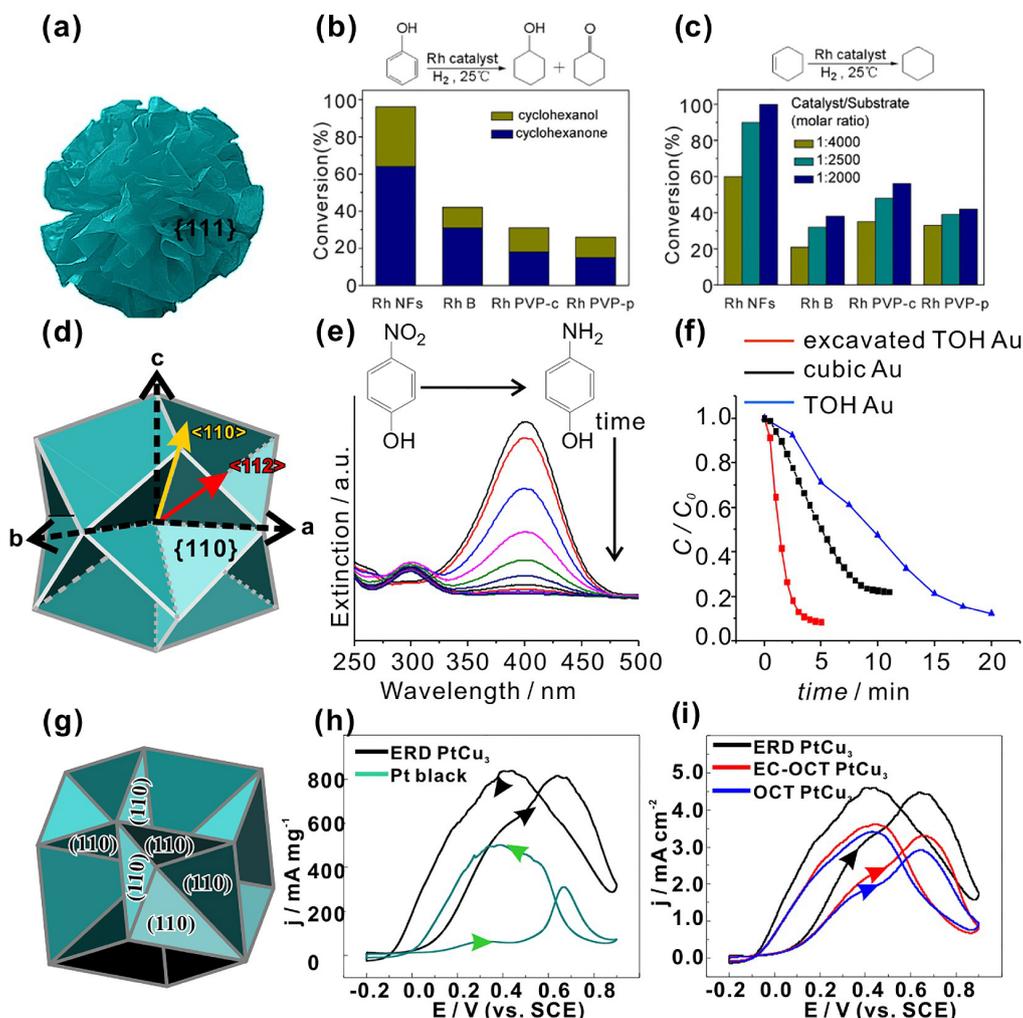


图 9 具特定晶面和大比表面积贵金属纳米晶用于催化特定反应: (a-c) Rh 纳米花用于苯酚加氢和环己烯加氢^[41]. (d-f) 片状内凹三八面体 Au 纳米晶用于对硝基苯酚加氢反应^[27]. (g-i) 内凹菱形十二面体 PtCu₃ 纳米晶用于甲酸电催化氧化反应^[19].

Fig. 9 The application of noble metal NCs with specific facets and large surface area in specific catalytic reactions: (a-c) Rh nanoflowers in phenol hydrogenation and cyclohexene hydrogenation^[41]. (d-f) Excavated trisoctahedral Au NCs in hydrogenation reaction of p-nitrophenol by NaBH₄^[27]. (g-i) Excavated rhombic dodecahedral PtCu₃ NCs in formic acid electro-catalytic oxidation^[19].

21%、32%和 38%, Rh 纳米薄膜的转化率分别为 35%、48%和 56%, Rh 纳米颗粒的转化率分别为 33%、38%和 42%。超薄纳米片构筑而成的 Rh 纳米花具有优异的催化活性可归结于其干净的表面以及多且容易接触的活性位点。另外,片状内凹结构三八面体 Au 纳米晶用于对硝基苯酚加氢反应中,同等尺寸的二八面体 Au 纳米晶和比表面积与内凹三八面体 Au 相近的 60 nm 立方体 Au 纳米晶作为对比催化剂^[27]。如图 9d-f 所示,片状内凹结构三八面体 Au 作为催化剂,只需要 5 分钟就能使反应进行完全;而当用三八面体 Au 纳米晶作为催化剂时,因其比表面积小反应明显减慢;当用立方体 Au 纳米晶作为催化剂时,因其主要是低能的{100}晶面裸露,表现出的反应速率也低于高能{110}晶面裸露的片状内凹三八面体 Au 纳米晶。

具特定晶面且大比表面积的纳米晶在能源转化领域也具有重要应用。内凹菱形十二面体 PtCu₃ 纳米晶在电位 0.65 V (vs. SCE) 时的质量活性是 815 mA·mg⁻¹,是商业 Pt 黑的 2.63 倍^[10]。该纳米晶表现出的高电催化活性不仅源于其高度内凹结构所赋予的大比表面积,也来源于其特定的高能晶面{110}。如图 9g-i 所示,从片状内凹菱形十二面体 PtCu₃ 纳米晶、内凹八面体(由{110}和{111}晶面构筑)以及八面体(由{111}晶面构筑)PtCu₃ 纳米晶催化甲酸电化学氧化的性质比较可以看出,{110}晶面裸露的 PtCu₃ 纳米晶电催化甲酸氧化性能最优异。此外,通过 *i-t* 曲线的测试,表明内凹菱形十二面体 PtCu₃ 纳米晶表现出电催化性能的稳定性。

4 总结与展望

贵金属及其合金纳米晶形成同时具特定晶面和大比表面积的结构可以显著提高其在工业催化和能源转化领域的性能。本文从形貌分类、液相化学法合成策略和应用三个方面阐述了具特定晶面且大表面积贵金属纳米晶的研究现状。目前,具特定晶面和大比表面积贵金属纳米晶的构筑,仍然依赖于实验条件的大力摸索,对原子的调控仍然不能像调控分子反应那样精准。研究者今后可以从以下几个方面进行进一步的研究:

1) 在一个反应中,前驱物、溶剂、还原剂和表面吸附剂的作用都不单纯,比如有机胺在起到吸附、调控反应动力学作用的同时也起到还原作用,如何抽丝剥茧、评价其作用非常困难。基于此,研究者需要综合考虑热力学因素和动力学因素,全

面理解形成具特定晶面和大比表面积的机理和过程。

2) 前面提及具特定晶面和大比表面积贵金属纳米晶是热力学亚稳结构,因此动力学控制作用不可忽略。但动力学参数太多,针对不同的反应体系体现的影响不一致,精确探测和理解相关动力学过程是比较困难的。因此,需要发展更多的例子探索具特定晶面和大比表面积贵金属纳米晶生长规律和合成机理,并需要借助各种原位表征手段,精确探测每个动力学参数对生长动力学的影响。

3) 目前针对具有特定晶面和大比表面积贵金属纳米晶的合成都是小规模。工业应用需要大规模合成技术,同时需要考虑成本问题。因此,需要发展低成本的大规模合成具特定晶面和大比表面积贵金属纳米晶的方法。

参考文献(References):

- [1] Roduner E. Size matters: Why nanomaterials are different [J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(7): 583-592.
- [2] 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 Reviews, 2011, 40(7): 4167-4185.
- [3] An K, Somorjai G A. Size and shape control of metal nanoparticles for reaction selectivity in catalysis[J]. Chem-CatChem, 2012, 4(10): 1512-1524.
- [4] Zhang L, Niu W X, Xu G B. Synthesis and applications of noble metal nanocrystals with high-energy facets[J]. Nano Today, 2012, 7(6): 586-605.
- [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] Ma Y Y, Kuang Q, Jiang Z Y, et al. Synthesis of trisuboctahedral gold nanocrystals with exposed high-index facets by a facile chemical method[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(46): 8901-8904.
- [7] Duan H H, Yan N, Yu R, et al. Ultrathin rhodium nanosheets [J]. Nature Communications, 2014, 5: 3093.
- [8] Zhang L, Roling L T, Wang X, et al. Platinum-based nanocages with subnanometer-thick walls and well-defined, controllable facets[J]. Science, 2015, 349(6246): 412-416.
- [9] Zeb Gul Sial M A, Ud Din M A, Wang X. Multimetallic nanosheets: synthesis and applications in fuel cells[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(16): 6175-6200.

- [10] Jia Y Y, Jiang Y Q, Zhang J W, et al. Unique excavated rhombic dodecahedral PtCu₃ alloy nanocrystals constructed with ultrathin nanosheets of high-energy {110} facets [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(10): 3748-3751.
- [11] Chen Q L, Jia Y Y, Xie S F, et al. Well-faceted noble-metal nanocrystals with nonconvex polyhedral shapes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(11): 3207-3220.
- [12] Lofton C, Sigmund W. Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(7): 1197-1208.
- [13] Xin W, Severino J, De Rosa I M, et al. One-step synthesis of tunable-size gold nanoplates on graphene multilayers [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(3): 1875-1881.
- [14] Huang X Q, Tang S H, Mu X L, et al. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(1): 28-32.
- [15] Xiong Y J, McLellan J M, Chen J Y, et al. Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(48): 17118-17127.
- [16] An J, Tang B, Ning X H, et al. Photoinduced shape evolution: From triangular to hexagonal silver nanoplates [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(49): 18055-18059.
- [17] Jang K, Kim H J, Son S U. Low-temperature synthesis of ultrathin rhodium nanoplates via molecular orbital symmetry interaction between rhodium precursors [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(4): 1273-1275.
- [18] Liao H B, Zhu J H, Hou Y L. Synthesis and electrocatalytic properties of PtBi nanoplatelets and PdBi nanowires [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(2): 1049-1055.
- [19] Saleem F, Zhang Z C, Xu B, et al. Ultrathin Pt-Cu nanosheets and nanocones [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(49): 18304-18307.
- [20] Zhao L, Xu C F, Su H F, et al. Single-crystalline rhodium nanosheets with atomic thickness [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(6): 1500100.
- [21] Xu D D, Liu X L, Lv H, et al. Ultrathin palladium nanosheets with selectively controlled surface facets [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(19): 4451-4455.
- [22] Yin A X, Liu W C, Ke J, et al. Ru nanocrystals with shape-dependent surface-enhanced Raman spectra and catalytic properties: Controlled synthesis and DFT calculations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(50): 20479-20489.
- [23] Huang X, Li S Z, Huang Y Z, et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 292.
- [24] Chen Q L, Du G F, Dong Y D, et al. Surfactant dependent evolution of Au-Pd alloy nanocrystals from trisoctahedron to excavated rhombic dodecahedron and multipod: A matter of crystal growth kinetics [J]. *Scientific Bulletin*, 2017, 62(20): 1359-1364.
- [25] Laskar M, Zhong X, Li Z Y, et al. Manipulating the kinetics of seeded growth for edge-selective metal deposition and the formation of concave Au nanocrystals [J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(10): 1959-1965.
- [26] Lee H E, Yang K D, Yoon S M, et al. Concave rhombic dodecahedral Au nanocatalyst with multiple high-index facets for CO₂ reduction [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(8): 8384-8393.
- [27] Chen Q L, Jia Y Y, Shen W, et al. Rational design and synthesis of excavated trioctahedral Au nanocrystals [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(24): 10728-10734.
- [28] Niu W X, Zhang W Q, Firdoz S, et al. Controlled synthesis of palladium concave nanocubes with sub-10-nanometer edges and corners for tunable plasmonic property [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(6): 2180-2186.
- [29] Huang X Q, Tang S H, Zhang H H, et al. Controlled formation of concave tetrahedral/trigonal bipyramidal palladium nanocrystals [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 131(39): 13916-13917.
- [30] Zhang H, Jin M S, Wang J G, et al. Synthesis of Pd-Pt bimetallic nanocrystals with a concave structure through a bromide-induced galvanic replacement reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(15): 6078-6089.
- [31] Zhang H, Li W Y, Jin M S, et al. Controlling the morphology of rhodium nanocrystals by manipulating the growth kinetics with a syringe pump [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(2): 898-903.
- [32] Dai L, Zhao Y X, Chi Q, et al. Controlled synthesis of Pd-Pt alloy nanohypercubes under microwave irradiation [J]. *CrystEngComm*, 2014, 16(24): 5206-5211.
- [33] Chen Q L, Yang Y N, Cao Z M, et al. Excavated cubic platinum-tin alloy nanocrystals constructed from ultrathin nanosheets with enhanced electrocatalytic activity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(31): 9021-9025.
- [34] Chen Q L, Cao Z M, Du G F, et al. Excavated octahedral Pt-Co alloy nanocrystals built with ultrathin nanosheets as superior multifunctional electrocatalysts for energy conversion applications [J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 582-589.
- [35] Cao Z M, Chen Q L, Zhang J W, et al. Platinum-nickel alloy excavated nano-multipods with hexagonal close-

- packed structure and superior activity towards hydrogen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15131.
- [36] Xia Y N, Li W Y, Cogley C M, et al. Gold nanocages: From synthesis, properties, and applications[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 44(10): 914-924.
- [37] Wang X, Vara M, Luo M, et al. Pd@Pt core-shell concave decahedra: A class of catalysts for the oxygen reduction reaction with enhanced activity and durability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(47): 15036-15042.
- [38] He D S, He D P, Wang J, et al. Ultrathin icosahedral Pt-enriched nanocage with excellent oxygen reduction reaction activity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(5): 1494-1497.
- [39] Dai L, Zhao Y, Qin Q, et al. Carbon-monoxide-assisted synthesis of ultrathin PtCu alloy nanosheets and their enhanced catalysis[J]. *ChemNanoMat*, 2016, 2(8): 776-780.
- [40] Hou C P, Zhu J, Liu C, et al. Formaldehyde-assisted synthesis of ultrathin Rh nanosheets for applications in CO oxidation[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(31): 6127-6130.
- [41] Jiang Y Q, Su J Y, Yang Y A, et al. A facile surfactant-free synthesis of Rh flower-like nanostructures constructed from ultrathin nanosheets and their enhanced catalytic properties[J]. *Nano Research*, 2016, 9(3): 849-856.
- [42] Chen L N, Li H Q, Zhan W W, et al. Controlled encapsulation of flower-like Rh-Ni alloys with MOFs via tunable template dealloying for enhanced selective hydrogenation of alkyne[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(45): 31059-31066.
- [43] Chen L N, Li H Q, Yan M W, et al. Ternary alloys encapsulated within different MOFs via a self-sacrificing template process: A potential platform for the investigation of size-selective catalytic performances[J]. *Small*, 2017, 13(33): 1700683.
- [44] Huang X, Zeng Z Y, Bao S Y, et al. Solution-phase epitaxial growth of noble metal nanostructures on dispersible single-layer molybdenum disulfide nanosheets[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1444.
- [45] Xia X H, Xie S F, Liu M C, et al. On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 110(17): 6669-6673.
- [46] Cao Z M, Li H Q, Zhan C Y, et al. Monocrystalline platinum-nickel branched nanocages with enhanced catalytic performance towards the hydrogen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(11): 5072-5077.
- [47] 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.
- [48] Jiang Y X(姜艳霞), Tian N(田娜), Zhou Z Y(周志有), et al. Progresses in electrocatalysis of nanomaterials—tuning the surface structure and property of electrocatalysts[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2009, 15(4): 359-370.

Constructions of Noble Metal Nanocrystals with Specific Crystal Facets and High Surface Area

CHEN Qiao-li^{1,2}, LI Hui-qi¹, JIANG Ya-qi¹, XIE Zhao-xiong^{1*}

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials; Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Noble metal nanocrystals (NCs) have widespread applications in catalysis. Their catalytic performances are strongly related to the surface structures while the atomic utilization efficiency of noble metal is considerably correlated with the surface area. Thus, advantages of both specific surface structure and large surface area are highly required to show off simultaneously so as to optimize the catalytic performance and decrease the usage of noble metal. However, it seems that the two advantages are incompatible with each other in one NC since it is difficult for small NCs to keep their specific facets, while NCs with specific surface structure usually crystallize into the large size leading to small surface area. The construction of noble metal NCs with specific surface area and large surface area is a great challenge. This review introduces the strategies to prepare noble metal NCs integrated with both specific surface facets and high surface area from the controllable synthesis of morphologies. The current researches in this field are summarized by introducing specific cases. Subsequently, typical applications in catalysis are presented to demonstrate the advantages of noble metal NCs with both specific facets and high surface area. Finally, the perspectives concerning about the development tendency in this field are put forward.

Key words: noble metal nanocrystals; alloy; surface structure; surface area; controllable synthesis