



高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的合成

张雷, 金明尚, 蒋亚琪, 江智渊, 匡勤, 谢兆雄*

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, 厦门 361005

*通讯作者, E-mail: zxxie@xmu.edu.cn

收稿日期: 2012-03-26; 接受日期: 2012-04-29; 网络版发表日期: 2012-07-10

doi: 10.1360/032012-171

摘要 由于在高指数晶面上存在高密度的台阶位、扭结位原子等, 高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体一般表现出优越的物理化学性能, 在催化、电化学等方面都有很重要的应用前景. 近年来, 研究人员围绕高指数晶面的制备进行了大量的工作并取得了一定进展. 本文重点从合成制备方法的角度出发, 结合本课题组的相关研究, 系统总结了现有的有关制备高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的一些最新研究成果. 从电化学方法、“帽”式试剂保护法、欠电位沉积原子层保护法、动力学调控、氧化刻蚀溶解再生长法以及模板法等几个方面对现有的高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的制备进行了总结.

关键词

高指数晶面
贵金属
纳米晶体
合成

1 引言

由于贵金属纳米材料独特的物理化学性质, 它们在催化等很多领域都有广泛的应用前景. 得益于这些贵金属纳米材料的制备及其在催化等领域中的应用, 人们日常生活以及工业生产工艺都得到了极大的改善. 例如, 在工业生产中, 铂基催化剂在石油产业中的应用促进了整个时代的发展, 为汽车业、航空业、加工业等行业提供了优质的燃料. 在汽车尾气处理方面, 除了铂基催化剂外, 金(Au)纳米颗粒对汽车尾气中的一氧化碳以及一氧化氮等有毒有害气体有很强的催化氧化作用, 可被用作汽车尾气处理装置中的催化剂^[1]. 在燃料电池应用中, 钯(Pd)、铂(Pt)及其复合纳米结构受到广泛关注并在催化反应中表现出极其优异的性能^[2, 3]. 因为贵金属纳米晶体材料在催化领域中的这些重要应用, 与其相关的研究工作在最近十余年间受到了广泛关注. 但是贵金属储量稀少且价格高昂, 目前对贵金属纳米材料的研究主要集中在如何提高贵金属催化剂的使用效率上. 研究表明, 贵金属纳米晶体的催化性能与其结构(例

如形貌和尺寸)密切相关^[4-6], 通过调控贵金属纳米晶体的结构参数能调节贵金属纳米催化剂的活性及选择性. 到目前为止, 对贵金属纳米催化剂的使用效率调控主要是通过两种途径来实现的: 一是增大其比表面积. 在催化剂质量一定的情况下, 提高比表面积相应能使其质量活性得到显著提高, 如制备尺寸更小或者具有多孔结构的贵金属纳米催化剂就属于这种调控途径^[7-9]. 二是调控催化剂的表面结构, 即改变其表面原子排布以达到调控其催化活性的目的^[10-12]. 例如, 不同形貌的 Pt 纳米晶体对六氰合铁离子与硫代硫酸根之间的电子转移反应的催化性能存在明显差异. 表面含有更高密度的角原子和边原子等低配位数原子的 Pt 四面体表现出更好的催化活性^[10, 11]. 表面能较高的(100)晶面裸露的 Ag 纳米立方体颗粒在乙烯氧化反应中体现出好的催化活性, 而由表面能最低的(111)晶面裸露的 Ag 截角三角片的催化活性则较差^[12].

对比以上两种途径, 第一种途径, 即对贵金属纳米催化剂尺寸进行调控仅仅是单纯提高了催化反应中反应物分子与贵金属催化剂的接触面积从而提高

催化剂的使用效率. 这种调控方法不涉及调控催化剂表面原子的排布情况, 因此通过这种调控手段并不能改变催化反应进程, 也无法提高存在多重反应路径的催化反应的选择性. 而第二种途径, 即对贵金属纳米催化剂纳米晶体的表面结构进行调控, 从根本上改变贵金属纳米催化剂表面原子的催化活性. 这种途径不仅可以加速反应的进行, 在某些情况下甚至可以改善催化反应的选择性. 例如, 在以 Pt 作为重要催化剂的石油裂解工业中, 不同的 Pt 晶面对石油裂解反应往往表现出不同的选择性. 在催化正己烷的反应中, Pt{111}晶面上的产物主要以苯为主, 而在 Pt{100}晶面上则是正己烷异构化产物^[13]. 这种性能上的差异主要是由贵金属纳米催化剂表面结构差异导致的. 对于贵金属纳米晶体的不同晶面, 表面原子的配位数不同, 早期的理论和实验研究已表明低配位数原子在催化反应中能表现出更高的原子活性^[14]. 以 fcc 结构的金属为例, 其{111}、{100}和{110}三组晶面的表面原子配位数分别为 9、8 和 7, 对应的表面能顺序为: {111} < {100} < {110}^[15]. 因此在很多催化反应中, {110}晶面的催化活性会优于{100}和{111}晶面的催化活性^[16, 17]. 此外, 高指数晶面还存在高密度的台阶位和扭结位原子等配位数更低的原子, 在催化反应中能表现出更高的活性. 近年来, 和高指数晶面相关的研究工作受到了大量的关注并取得了一系列突出的成果, 为贵金属纳米材料在工业催化上的应用奠定了坚实的基础.

2 贵金属纳米晶体的研究现状

因为高指数晶面上的原子往往比低指数(111)和(100)晶面上的原子配位数低, 因此具有高的表面能. 根据晶体生长理论^[18], 高表面能的晶面在晶体生长过程中具有更快的生长速度, 因此高指数晶面在纳米晶体的生长过程一般快速消失, 而留下{111}和{100}等低指数晶面裸露在纳米晶体的表面上. 所以早前研究人员合成的贵金属纳米晶体的形貌主要以表面由低指数{100}和{111}晶面裸露的立方体、八面体、十面体和二十面体等纳米晶体为主^[19-21]. 直到 2007 年, 研究人员才通过电化学方法首次成功制备出了表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体^[22]. 2007 年, 孙世刚课题组首次利用电化学方法制备出了表面由高指数{730}晶面裸露的 Pt 四六面体纳米晶

体, 证明了这种表面由高指数晶面裸露的纳米晶体在催化甲酸氧化和乙醇氧化方面的活性分别是普通球形 Pt 纳米晶体的 4 倍和 2 倍^[22]. 这项研究极大地鼓舞了研究人员研究合成表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的热情及信心. 随后很多研究人员尝试通过更为简单的液相还原法来制备表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体. 与电化学方法相比, 传统的液相还原法更简单, 更易于实现在工业上的应用. 在经过一段时间的探索后, 我们课题组首次通过液相还原法成功制备出了表面由高指数{221}晶面裸露的 Au 三八面体纳米晶体^[23]. 在这些突破性研究工作报道之后, 有关表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体合成方面的研究迅速发展. 不同形貌的以及由各种不同高指数晶面裸露的纳米晶体陆续被成功合成出来, 其中包括表面由高指数{hk0}晶面裸露凸/凹四六面体和削角复正方柱纳米晶体、由高指数{hhl}晶面裸露三八面体和五角星状纳米晶体、由高指数{hkk}晶面裸露双梭锥棒状和枝状纳米晶体、由高指数{hkl}晶面裸露六八面体和六角星状纳米晶体(表 1). 值得一提的是, 除了各种单一成分的贵金属高指数晶面纳米结构外, 表面由高指数晶面裸露的双金属核壳以及合金结构最近也被成功制备出来. 这些表面由高指数晶面裸露的贵金属及其复合结构纳米晶体的合成对贵金属纳米晶体性能上的改善具有很重要的意义. 本文将系统讨论表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的合成方法, 并介绍其在电催化以及有机催化方面的应用前景.

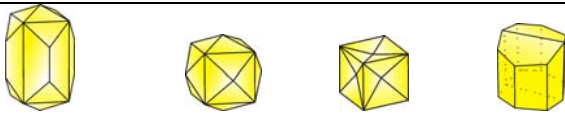
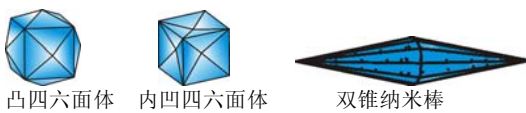


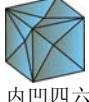
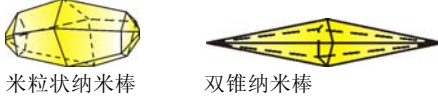
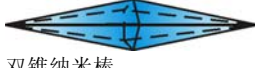
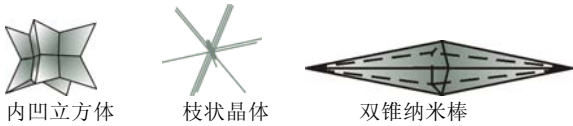




3 表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的合成方法

3.1 电化学方法







电化学方法是制备贵金属纳米晶体常用的方法之一. 该方法是在三电极体系中, 通过在工作电极施加一定的电位还原贵金属盐离子来制备贵金属纳米晶体. 通过改变实验中施加的电位, 可以控制贵金属纳米晶体的成核、溶解速率, 从而达到对贵金属纳米晶体形貌调控的目的.

孙世刚课题组采用电化学方法首次成功制备了表面由高指数晶面裸露的 Pt 纳米晶体^[22]. 他们选用不规则的 Pt 纳米球为原料, 在方波电位的作用下, Pt

表1 目前有关高指数晶面的研究进展总结

晶面	金属	形貌	文献
hk0	Au	 <p>拉长凸四六面体 凸四六面体 内凹四六面体 削角复正方柱</p>	24~29
	Pd	 <p>凸四六面体 内凹四六面体 双锥纳米棒</p>	30~33
	Pt	 <p>凸四六面体 内凹四六面体</p>	22, 34
	Au@Pd	 <p>凸四六面体 拉长凸四六面体 四六面体</p>	35~37
	Pt-Cu / Pt-Pd-Cu 合金	 <p>内凹四六面体</p>	38
hkk	Au	 <p>米粒状纳米棒 双锥纳米棒</p>	1, 39
	Pd	 <p>双锥纳米棒</p>	32
	Pt	 <p>内凹立方体 枝状晶体 双锥纳米棒</p>	40~42
hhl	Au	 <p>三八面体 五角星状纳米晶体</p>	23, 43~45
	Ag	 <p>三八面体</p>	46
	Au@Pd	 <p>Au@Pd 三八面体</p>	36, 37
	Pd@Au	 <p>Pd@Au 三八面体</p>	47

续(表 1)

晶面	金属	形貌	文献
	Pd	 六八面体	41
	Pt	 六八面体	41
	Au	 六八面体	48, 49
		 六角星状晶体	
	Au@Pd	 Au@Pd 六八面体	36
	Au-Pd 合金	 六八面体	50

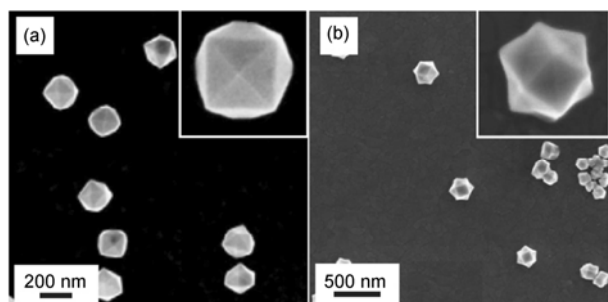


图 1 电化学方波电位法制备的表面由不同高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体 SEM 图. (a)表面由高指数 $\{hk0\}$ 晶面裸露的 Pt 四六面体纳米晶体; (b)表面由高指数 $\{hkl\}$ 晶面裸露的 Pd 六八面体纳米晶体

纳米球的表面原子经过反复的溶解再生长过程, 逐渐由球状转化为由 $\{730\}$ 晶面裸露的四六面体纳米晶体(图 1(a)). 具体过程如下: 电位在 1.20 V 时, Pt 表面的原子与溶液中的 O 自由基(O_{ad} 和 OH_{ad})配位; 表面能较低的晶面, 比如(111)晶面, 表面原子配位数为 9; 由于配位数已经很高, 吸附 O 原子后不稳定, 一些 O 原子会倾向于进入 Pt 表面并取代 Pt 晶体内部的部分 Pt 原子形成 Pt-O 晶格; 而之后在电位为 -0.2 和 -1.0 V 时 O 原子的脱附过程中, O 原子需要从 Pt 的内部晶格中重新溶解回到溶液中, 但是在这个时候 Pt 晶格已经被吸附的 O 原子所破坏, 被取代的 Pt 原子因此不能完全回到原来的位置上, 这就使得配位数比较高的低指数晶面的表面结构在 O 原子的吸附和解离

过程中被破坏而消失. 而高指数晶面, 比如 $\{730\}$ 晶面, 其表面原子配位数只有 6, O 原子可以很好地吸附在其表面, 并不会取代内部的 Pt 原子, 因此可以形成有序的表面结构. 综上所述, 在施加方波电位的过程中伴随着 O 原子反复的吸脱附过程. 在这个过程中高指数晶面相对比较稳定, 因此能取代表面的某些低指数晶面, 并最终形成表面由高指数 $\{730\}$ 晶面裸露的 Pt 四六面体纳米晶体. 这种 Pt 四六面体纳米晶体在有机小分子催化氧化反应中的活性比传统 Pt 催化剂有很大提高, 同时还有更好的稳定性. 之后他们又通过类似的方法, 成功制备出了表面由高指数 $\{hkl\}$ 晶面裸露的 Pd 六八面体^[41](图 1(b))以及由 $\{hkk\}$ 和 $\{hk0\}$ 晶面裸露的梭状结构^[32]和四六面体结构^[33].

利用电化学方法合成表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体关键在于对方波电位的选择, 施加的正负电位要能够使 O 原子的吸脱附过程顺利进行. 另外通过电化学方法合成纳米晶体要保证实验环境的绝对清洁, 电解质溶液中的微量杂质都可能影响最后得到的实验结果. 电化学方法合成出的贵金属纳米晶体结构均一, 表面清洁, 在用作催化剂时能表现出极其优异的性能. 但是这种制备方法也存在很大的缺陷, 例如产量比较低, 不利于工业化应用.

3.2 “帽”式试剂保护法

自从孙世刚课题组报道了电化学方法之后, 很多研究小组都尝试在液相中合成表面由高指数晶面

裸露的贵金属纳米晶体并推动其在催化方面的工业应用. 相对来说, 电化学方法合成的贵金属纳米晶体产量较低, 不利于工业化生产, 因此通过传统的液相化学还原法来制备表面由高指数晶面裸露的纳米晶体具有很重要的意义. 正如我们前面描述的, 在晶体生长过程中, 通常情况下裸露出来的晶面都是表面能相对较低的晶面. 这主要是因为表面能较低的晶面生长速度较慢, 从而在反应过程中倾向于裸露在晶体的表面上. 如果想要在液相中合成表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米颗粒, 就需要设法降低纳米晶体中高指数晶面的表面能从而使其裸露到晶体表面上. 我们知道, 在反应体系中加入合适的表面吸附剂(“帽”式试剂, capping agent)能够有效降低某些特定晶面的表面能^[15]. 因此, 通过添加某些特殊的“帽”式试剂, 理论上也能制备出表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体.

2008年, 我们课题组通过液相还原法成功制备出了表面由高指数{221}晶面的 Au 纳米晶体, 这是“湿”化学法制备高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的一个突破. 在合成过程中使用十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)作为特定表面吸附剂, 用抗坏血酸还原 HAuCl_4 成功制备出了表面由 24 个{221}晶面组成的

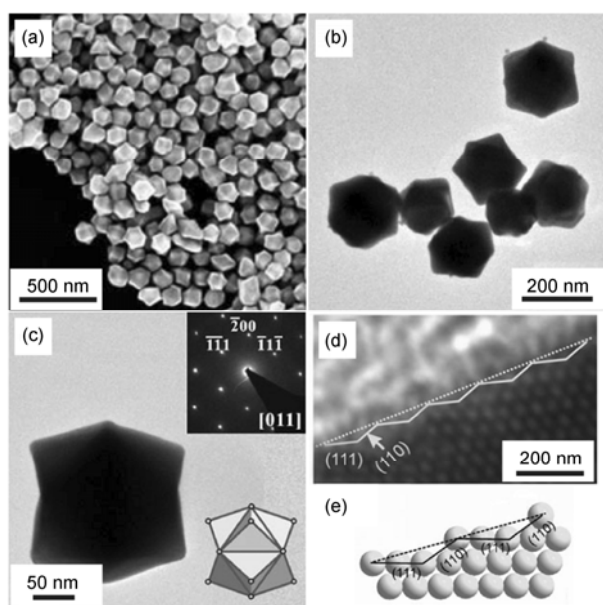


图2 表面由高指数{221}晶面裸露的 Au 三八面体纳米晶体的形貌表征. (a) SEM 图, (b) TEM 图, (c) SAED 和模型图, (d) HRTEM 图和原子模型图

Au 三八面体纳米晶体^[23]. 图 2(a~c)是得到的 Au 三八面体纳米晶体的 SEM 和 HRTEM 表征图. 从图中可以看出合成的 Au 三八面体纳米晶体表面光滑且能与三八面体的数学模型相吻合. HRTEM 表征进一步说明三八面体表面原子是由高指数{221}晶面裸露的(图 2(d)). 如图 2(e)中的模型所示, 高指数{221}晶面是由{111}平台和{110}台阶面交替出现组合而成的. 虽然在此之前也有很多人尝试通过添加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等表面活性剂来合成 Au 纳米晶体, 但是在 Br^- 存在的条件下, 主要是一些表面由低指数晶面裸露的纳米晶体^[19, 21]. 而我们使用 Cl^- 代替 Br^- , 即用 CTAC 代替 CTAB 作为反应体系中的表面活性剂. 正是这种改变影响了表面吸附剂在纳米颗粒表面的吸附情况, 从而能够合成表面由高指数裸露的 Au 纳米晶体.

在上述相关研究报道之后, 国际上也陆续报道了液相化学还原法制备高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的研究. Huang 课题组同样利用类似的合成方法, 在有晶种存在的情况下, 用 CTAC 作为表面活性剂通过调控抗坏血酸的用量成功制备出了从立方体到三八面体再到十二面体的 Au 纳米晶体. 他们的研究同样表明, CTAC 在合成 Au 高指数晶面的过程中起到了关键作用. 当用 CTAB 代替 CTAC 时, 得到的产物主要为棒状和锥状纳米晶体, 进一步证实了 CTAC 对 Au 纳米晶体某些高指数晶面的特异性吸附作用^[43]. 同样地, Lee 和徐国宝课题组也采用 CTAC 作为表面吸附剂成功制备得到了表面由高指数晶面裸露的 Au 和 Pd@Au 三八面体纳米晶体^[44, 47]. 综合以上实验结果, 我们推断 CTAC 对 Au 纳米晶体的高指数晶面具有特定的吸附作用, 从而诱导形成 Au 三八面体纳米晶体.

除了 CTAC 之外, 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)同样可以作为表面吸附剂来调控合成表面由高指数晶面裸露的 Au 纳米晶体^[49]. 例如, 在 PDDA 存在的情况下, 用抗坏血酸还原 HAuCl_4 可以合成表面由{541}晶面裸露的六角星状 Au 纳米晶体. 这种形貌晶体的表面除了存在很多台阶位原子以外, 还存在大量的扭结位原子. 也正是因为这些扭结位原子等配位数更低的原子的存在, Au 六角星状纳米晶体的催化活性比其他形貌的 Au 纳米晶体更高. 通过对比立方体、三八面体和六角星等三种不同形貌的 Au 纳米晶体对电催化抗坏血酸氧化反应的活性, 其

对应的活性顺序为: $\{541\} > \{221\} > \{100\}$ ^[49]. 除此之外, 其他课题组也有很多利用特定保护剂制备表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的工作. 例如孙世刚课题组选用低共溶溶剂, 即比例为 2:1 的尿素/氯化胆碱共熔体为特定的保护剂, 用抗坏血酸还原 HAuCl_4 成功合成了表面由高指数 $\{hhl\}$ 晶面裸露的五角形状 Au 纳米晶体^[45]. 郑南峰课题组通过胺对 Pt $\{411\}$ 晶面的选择性吸附作用, 在水热体系中成功制备出了表面由高指数 $\{411\}$ 晶面裸露的 Pt 纳米晶体^[42]. Park 课题组以 N,N -二甲基甲酰胺为表面吸附剂, 在 80 °C 下成功制备出了表面由高指数 $\{210\}$ 晶面裸露的 Au 四六面体纳米晶体^[28].

综上所述, 通过选用特定“帽”式试剂同样可以合成表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体. 作为“帽”式试剂吸附在贵金属纳米晶体表面的有机物分子可以进一步通过洗涤除去. 通过“帽”式试剂制备的样品在经过洗涤后, 在电催化性质方面均能表现出优越的活性和稳定性^[42, 49], 因此“帽”式试剂洗去以后一般不会影响高指数面裸露的纳米晶的稳定性. 相对于电化学方法来说, 这种液相合成法因为具有产量大的优点, 有利于贵金属纳米催化剂的工业化应用. 但是这种合成方法依然存在很多问题, 例如如何选择“帽”式试剂、“帽”式试剂在晶体生长中真实的行为等. 在有关利用“帽”式保护剂方法制备高指数晶面的早期报道中, 大部分认为“帽”式保护剂降低了高指数面的表面自由能. 越来越多的证据表明, 很多“帽”式试剂的作用不是单纯地在高指数晶面上选择性吸附, 它同时影响着晶体生长速度等动力学因素. 因此, 以上总结仅是针对现有报道的结果和观点, “帽”式试剂的行为及其对晶体生长的影响有待进一步的研究.

3.3 欠电位沉积原子层保护法

在反应过程中除了可以引入有机分子作为表面吸附剂来制备表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米颗粒之外, 还可以通过引入外来金属离子对产物的形貌进行有效调控. 例如, 在制备 Au 纳米晶体的过程中引入 Ag^+ 能对 Au 纳米晶体的最终形貌进行有效调控^[24-27, 29]. 目前大部分的研究认为这种影响主要是因为 Ag 可以在 Au 纳米晶体的表面形成欠电位沉积层(UPD 层), 影响了 Au 的表面能从而能够合成不同形貌的 Au 纳米晶体. 王建方和严纯华课题组就曾

经通过在合成 Au 纳米晶体的合成体系中引入 Ag^+ , 以 CTAB 为表面活性剂制备出了表面由高指数 $\{730\}$ 晶面裸露的拉长的 Au 四六面体纳米晶体^[24]. 另外, 郭林课题组把 CTAB 换成双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)成功合成了没有拉长的 Au 四六面体^[25]; Mirkin 课题组采用 CTAC 作为表面活性剂在 Ag^+ 离子存在的情况下成功制备出了表面由 $\{730\}$ 晶面裸露的内凹的 Au 四六面体纳米晶体^[26]. 进一步的研究表明, 在 Ag^+ 存在的情况下用抗坏血酸还原 HAuCl_4 , 随着 Ag^+ 加入量的增大, 得到的 Au 纳米晶体从八面体逐渐转变为十二面体再变为削角复正方柱, 最后演变为内凹立方体纳米晶体. 这种形貌的衍变规律说明随着 Ag^+ 浓度的增加, 高指数晶面逐渐生长出来. 为了更进一步说明 Ag^+ 在反应中的重要作用, 对得到的产物进行了 XPS 和 ICP-AES 分析. 结果显示, Ag^+ 能通过 UPD 作用吸附在 Au 纳米晶体表面, 进而导致高指数晶面的形成^[27]. Lu 等通过类似的方法, 即在体系中引入 Ag^+ 和 Pd^{2+} , 合成了表面由高指数 $\{310\}$ 晶面裸露的削角 Au 复正方柱纳米晶体^[29].

除了 Ag^+ 外, Cu^{2+} 在 Au 纳米晶体表面也存在类似的 UPD 作用. 最近, 我们课题组报道了在低温水溶

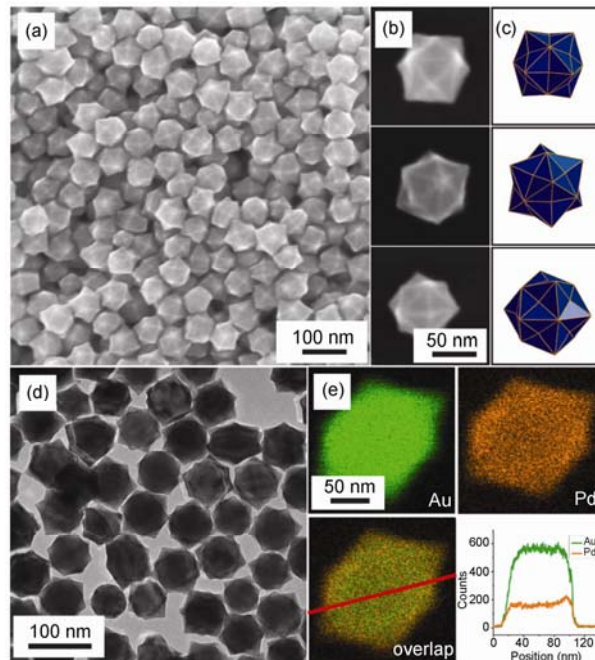


图 3 表面由高指数 $\{hkl\}$ 晶面裸露的 Au-Pd 合金纳米晶体的形貌表征. (a, b) SEM 图, (c) 模型图, (d) TEM 图, (e) 元素分布图

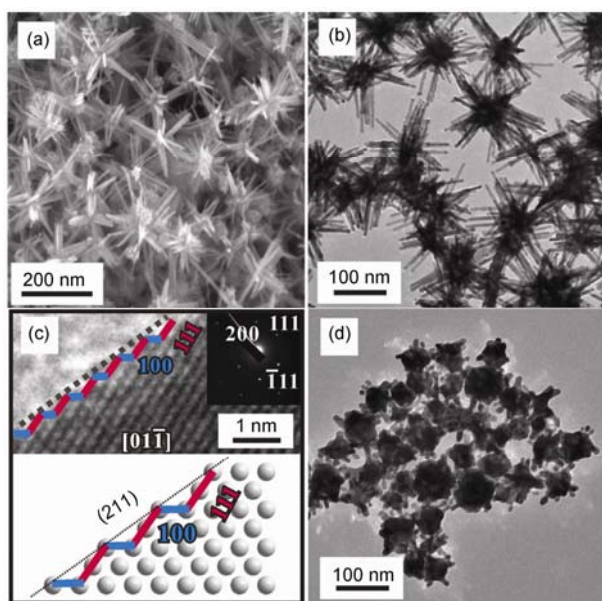


图4 表面由高指数{211}晶面裸露的Pt枝状纳米晶体的形貌表征。(a) SEM图, (b) TEM图, (c) HRTEM图及其对应的原子模型图, (d)反应延长到6 h产物的TEM图

液中, 以 HAuCl_4 和 H_2PdCl_4 为原料, 通过 Cu^{2+} 的作用成功合成表面由高指数 $\{hkl\}$ 晶面裸露的 Au-Pd 合金纳米晶体^[50]。图 3(a, b) 是得到的纳米晶体的 SEM 图, 通过与模型图 3(c) 进行对比可以看出合成的纳米晶体呈现六八面体的轮廓且尺寸均一。图 4(d) 是对应的 TEM 图, 整颗纳米晶体各个部分的衬度没有明显变化, 说明合成的 Au-Pd 纳米颗粒不是一种核壳结构。图 3(e) 的元素分析显示了 Au、Pd 两种元素在一颗纳米晶体上的分布情况, 结果表明得到的纳米晶体是表面由高指数晶面裸露的 Au-Pd 合金六八面体纳米晶体。在此反应中, Cu^{2+} 的加入起到了很关键的作用。在没有 Cu^{2+} 加入的情况下, 得到的产物为 Au 和 Pd 两相分离的不规则形貌纳米颗粒。 Cu^{2+} 的 UPD 作用还能通过其他手段进行表征。例如我们就通过 XPS, ICP-AES 等表征手段, 进一步确定了 Cu^{2+} 在 Au 表面可以形成 UPD 层, 为六八面体 Au-Pd 合金的形成创造了条件。除此之外, 最近夏幼南等在合成 Ag 纳米晶体过程中也发现利用 Cu^{2+} 的 UPD 作用能成功合成表面由 {221} 晶面裸露的 Ag 内凹三八面体纳米晶体^[46]。

欠电位沉积原子层保护法与“帽”式试剂保护法原理上是一致的, 都是通过外来分子或原子的吸附改变表面能进而影响其形貌和表面结构。相比于电

化学法和添加“帽”式试剂保护法, 欠电位沉积原子层保护法合成表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的优点在于, 异种金属 UPD(亚)单原子沉积层对表面能的影响极大, 用这种方法会对最终形貌有很大的影响。由于 UPD 原子层的存在, 所制备的纳米晶体一般会表现出很好的稳定性。但是, 这种方法也有一定的局限性, 如外来金属离子必须能够在目标金属表面发生 UPD 作用(比如 Ag 在 Au 表面); 此外, 异种金属的 UPD 层也会影响所合成贵金属纳米晶体性质(当然, 这种影响完全可能有益于对相关性质的改善)。

3.4 动力学调控方法

近年来在对贵金属形貌调控的研究中, 动力学调控方法被证实是一种简单而有效的调控手段。动力学调控方法具体是指在偏离热力学平衡的条件下合成纳米晶体。理论和实验早已证实对于 fcc 结构的贵金属纳米晶体来说, 热力学稳定的形貌为削角立方体结构^[15]。表面由高指数晶面裸露的纳米晶体具有较高的表面能, 本身不属于热力学稳定产物。通过化学合成手段来制备这些表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的有效方法之一就是通过对动力学调控。达到动力学调控的方式有很多, 例如反应物的浓度、反应物的加入速度、还原剂的强弱、反应温度或者外加络合离子种类都有可能影响最终反应速度。理论上, 在反应速度很快的情况下, 还原出来的贵金属原子倾向于生长在晶种的边或角等活性较高的位点上, 这种生长方式最终会形成各种热力学不稳定的形貌, 例如内凹, 枝状以及具有高指数晶面的凸多面体等结构的纳米晶体^[30, 40, 48]。

我们课题组合成了 {211} 和 {411} 晶面裸露的 Pt 纳米晶体。研究表明, Pt 纳米晶体不同晶面对乙醇电催化氧化反应的催化活性顺序为 {411} > {211} > {100}^[40]。进一步研究发现, {211} 等高指数晶面的裸露是受晶体生长动力学控制的。图 5(a) 示出了在 200 °C 水热环境中用正辛胺还原乙酰丙酮铂反应时间为 3 h 的产物, 可以看出产物为 Pt 枝状纳米晶体。HRTEM 分析结果表明得到的 Pt 枝状纳米晶体的裸露晶面为 {211} 晶面(图 5(e))。但是, 如果延长该合成的反应时间到 6 h, 我们发现 Pt 晶枝缩短了, 晶体形貌发生变化, 这一实验结果表明了 {211} 晶面裸露的 Pt 枝状纳米晶体在该反应环境中不是热力学稳定相,

它的形成是同时受动力学控制的.

除了利用高温加速反应进行外, 调控反应物浓度也是调控动力学参数的有效手段之一. 最近有研究发现, 通过调控 Pd 前驱物的浓度能够制备出表面由高指数晶面裸露的钯内凹立方体纳米晶体. 如图 5 所示是以 Pd 立方体纳米颗粒作为晶种, Na_2PdCl_4 为原料, KBr 作为表面吸附剂, PVP 为分散剂, 抗坏血酸为还原剂的条件下合成的 Pd 内凹立方体纳米晶体的形貌表征图. 从图中可以看到合成的 Pd 纳米晶体呈现出明显的内凹立方体的结构特征. 在合成过程中, 反应物浓度起到了很关键的作用. 减小 Na_2PdCl_4 或 KBr 的加入量, 或者增大抗坏血酸的使用量, 有利于 Pd 内凹立方体纳米晶体的形成. 其形成机理研究表明, 改变反应物的浓度能有效调控前驱物在溶液中的扩散速度或者还原速度, 从而改变反应过程中的动力学参数. 当还原速度较快或者前驱物扩散速度较慢的时候还原出来的钯原子倾向于生长在立方体晶种的角和棱上, 最终形成表面由高指数 {730} 晶面裸露的内凹立方体纳米晶体^[30].

除了反应物浓度之外, 前驱物的加入速度也能影响反应过程中的动力学参数. 夏幼南课题组最近研究发现, 通过在实验过程中使用注射泵来调控金属前驱物的加入速度也能调控金属纳米晶体的形貌. 他们利用注射泵调节 K_2PtCl_4 和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的混合溶液向含有 Br^- 和还原剂 NaBH_4 的溶液中的加入速度,

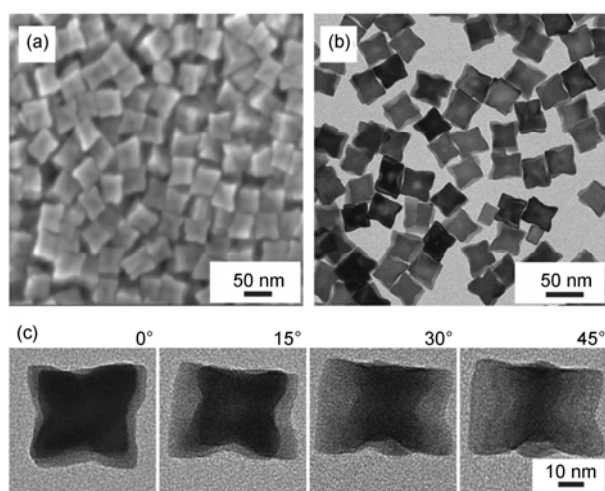


图 5 动力学方法制备的表面由 {730} 晶面裸露的 Pd 内凹立方体纳米晶体的形貌表征. (a) SEM 图, (b) TEM 图, (c) 不同角度的 TEM 图

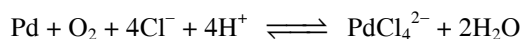
成功调控了反应体系的还原速度, 合成出了表面由 {hk0} 晶面裸露的内凹结构纳米晶体^[34]. 他们进一步把这种调控方法扩展到 Rh 纳米晶体的合成体系中, 通过注射泵调控 Rh 前驱物 (Na_3RhCl_6) 的加入速度成功制备了具有内凹结构的 Rh 立方体纳米晶体^[51]. 张亚文和严纯华课题组在利用 PVP 还原 K_2PtCl_4 、 CuCl_2 和 Na_2PdCl_4 的体系中引入 HCl 或者 Br^- , 通过降低还原速度的方式, 成功制备了具有内凹结构的 Pt-Cu 和 Pt-Pd-Cu 立方体纳米晶体^[38].

通过动力学方法制备表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体简单有效, 只需对金属前驱物反应速度进行调控即可. 与电化学、选用特定保护剂或者欠电位沉积等方法相比, 更加容易实现. 目前已经通过这种调控方法成功合成的表面由高指数晶面裸露的金属纳米材料种类有 Au, Ag, Pt, Pd 等^[48, 46, 34, 30]. 但是, 动力学过程如何影响晶体生长的相关理论还非常不完善, 需要进一步发展相关理论.

3.5 氧化刻蚀溶解再生长法

以上的方法都是采用“自下而上”晶体生长的方式来合成的. 近几年也有一些报道表明通过氧化刻蚀再生长的方法, 可以合成表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体. 顾名思义, 氧化刻蚀是指具有氧化刻蚀能力的离子通过氧化作用把金属纳米颗粒表面的零价金属原子氧化成离子态, 从而改变金属纳米晶体的形貌. 这种方法从本质上也是从热力学和动力学方面影响纳米晶体的表面结构. 因为其纳米晶形成过程与传统的“自下而上”晶体生长不一样, 我们单独归类讨论.

最近报道比较多的一种氧化刻蚀剂是 Cl^-/O_2 对. 例如在 Pd 纳米颗粒存在的溶液中, Cl^-/O_2 对的存在会使体系里发生如下反应:



从反应式可以发现 Cl^-/O_2 对的存在会使溶液中的 Pd 纳米颗粒逐渐氧化成 PdCl_4^{2-} . 当合成 Pd 纳米颗粒的溶液中存在 Cl^-/O_2 对, 能够减缓溶液中 Pd 前驱物金属离子的还原速度^[52]. 另外, 比较有趣的是这种氧化刻蚀作用通常有一定的晶型选择性, 孪晶或者多晶纳米颗粒在氧化刻蚀作用下稳定性比单晶纳米颗粒要弱, 因此在氧化刻蚀作用下容易被氧化成离子态, 作用的最终结果是使得合成的纳米颗粒以单

晶结构为主^[15]. 这种方法不仅在调控贵金属纳米颗粒的晶型方面有重要的作用, 也能用于调控合成表面由高指数晶面裸露贵金属纳米晶体.

Huang 课题组通过 Cl^-/O_2 对的氧化刻蚀作用成功制备出了表面由 $\{730\}$ 晶面裸露的 $\text{Au}@\text{Pd}$ 核壳结构纳米晶体^[35]. 他们采用 Au 立方体纳米晶体为晶种, CTAC 为表面活性剂, 用抗坏血酸还原 H_2PdCl_4 , 还原出来的 Pd 原子沉积在 $\text{Au}(100)$ 晶面上并最终在 Au 晶种表面形成 $\{\text{hk}0\}$ 高指数晶面壳层. 机理研究发现, 在高指数晶面 Pd 壳的形成过程中, Cl^-/O_2 对的氧化刻蚀作用起到了关键的作用^[35]. 在他们的研究中, 如果在反应前使用 N_2 除去溶液中溶解的 O_2 , 体系中不会发生氧化刻蚀作用, 反应得到的 $\text{Au}@\text{Pd}$ 纳米晶体的 Pd 壳很粗糙. 由此可知, 氧化刻蚀作用使得 $\text{Au}@\text{Pd}$ 核壳结构纳米晶体的粗糙表面变平滑, 同时在 CTAC 的作用下形成 $\{730\}$ 晶面.

我们课题组在合成 Pd 纳米晶体的过程中也发现了类似的现象. 以 H_2PdCl_4 为 Pd 源, AA 为还原剂, CTAC 和 CTAB 为表面活性剂, 我们制备出了表面由高指数 $\{730\}$ 晶面裸露的 Pd 内凹立方体纳米晶体^[31]. 通过改变 CTAC 和 CTAB 的比例还能进一步调控 Pd 内凹立方体纳米晶体的内凹程度, 随着 CTAC 比例的提高, Pd 内凹立方体纳米晶体的内凹程度越大. 为了研究这种内凹结构的形成过程, 我们对不同反应时间得到的产物进行形貌分析. 在反应初期形成的 Pd 纳米晶体表面都很粗糙并且存在有裂痕, 随着反应的进行这些粗糙晶面逐渐变得平滑并最终形成内凹结构(图6). 另外我们发现, 最初形成的 Pd 纳米晶体的尺

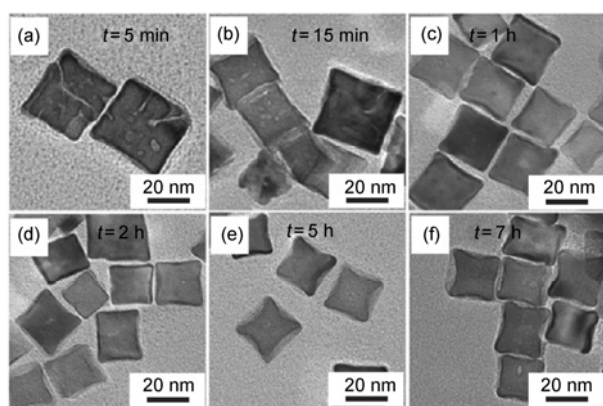


图6 氧化刻蚀方法制备的表面由高指数 $\{\text{hk}0\}$ 晶面裸露的 Pd 内凹立方体纳米晶体不同时间反应产物的 TEM 图. (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 5 h, (f) 7 h

寸比最后得到的 Pd 内凹立方体纳米晶体要大, 说明在反应过程中可能存在氧化刻蚀溶解再生长过程^[31].

通过在反应过程中引入氧化刻蚀剂来制备表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米颗粒是一种比较简便的方式. 虽然氧化刻蚀作用能选择性地将贵金属孪晶或者多晶纳米晶体溶解, 从而合成出纯单晶结构的贵金属纳米晶体^[53, 54], 但是在高指数晶面形成中的作用和机理的认识还非常有限.

3.6 模板法

我们还能通过用上述方法合成的高指数晶面纳米晶体作为模板来合成另一种金属的高指数壳层. 王建方教授和严纯华教授课题组在三八面体和拉长的 Au 四六面体纳米晶体的表面上通过外延生长构筑的高指数晶面 Pd 层. TEM 表征说明外延生长的 Pd 层表面结构和作为模板的 Au 纳米晶体一样, 表面也存在很多台阶位^[37]. 但是这种方法有一定的局限性, 首先必须选择晶格匹配度高的两种金属, 才能形成核壳结构; 其次, 壳层的厚度不能太厚, 如果太厚, 作为壳层的金属纳米晶体就不能保持原来的表面结构(高指数晶面).

4 总结与展望

表面由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体具有优良的性质, 在燃料电池、催化以及生物医学领域都有着广泛的应用前景. 经过科研工作者近年来的努力, 大量的合成制备高指数晶面裸露纳米晶体的方法(从电化学方法到溶液相化学还原法)相继得到了报道. 但是相关理论研究相对滞后, 需要通过进一步深入研究其形成机理来阐明高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的生长过程, 并发展相关理论以指导高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的合成. 在催化性能研究方面, 在表现出很高催化活性的同时, 高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体在催化反应中有可能发生表面重构, 引起活性的降低, 因此如何提高催化剂稳定性, 避免表面重构是一个急需研究的重要问题. 另外, 如何通过构筑特定晶面裸露的多金属纳米催化剂来改善其催化反应的选择性, 也是我们重要的研究目标.

目前, 有关由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体的研究还只停留在基础研究的范畴, 但是我们相

信, 随着科研工作者们更深入的研究, 由高指数晶面裸露的贵金属纳米晶体一定会从实验室走进化工厂, 得到更大程度的发展, 最终能够应用到实际日常生活和工业生产中, 为人类造福。

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(973 计划) (2011CBA00508)和国家自然科学基金(21131005, 21021061, 21073145, 21171141)的资助, 特此致谢。

参考文献

- 1 Zheng YQ, Tao J, Liu HY, Zeng J, Yu T, Ma YY, Moran C, Wu LJ, Zhu YM, Liu JY, Xia Y. Facile synthesis of gold nanorice enclosed by high-index facets and its application for CO oxidation. *Small*, 2011, 7(16): 2307–2312
- 2 Lim B, Jiang MJ, Camargo PHC, Cho EC, Tao J, Lu XM, Zhu YM, Xia Y. Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction. *Science*, 2009, 324: 1302–1305
- 3 Gasteiger AH, Kocha SS, Sompalli B, Frederick T, Wagner FT. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Appl Catal B-Environ*, 2005, 56: 9–36
- 4 Habas SE, Lee H, Radmilovic V, Somorjai GA, Yang P. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat Mater*, 2007, 6 (9): 692–697
- 5 Hu B, Ding K, Wu T, Zhou X, Fan H, Jiang T, Wang Q, Han B. Shape controlled synthesis of palladium nanocrystals by combination of oleylamine and alkylammonium alkylcarbamate and their catalytic activity. *Chem Commun*. 2010, 46 (45): 8552
- 6 Jin M, Liu H, Zhang H, Xie Z, Liu J, Xia Y. Synthesis of Pd nanocrystals enclosed by {100} facets and with sizes <10 nm for application in CO oxidation. *Nano Res*, 2010, 4 (1): 83–91
- 7 Yin Z, Zheng H, Ma D, Bao X. Porous palladium nanoflowers that have enhanced methanol electro-oxidation activity. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (3): 1001–1005
- 8 Bai ZY, Yang L, Li L, Lv J, Wang K, Zhang J. A facile preparation of hollow palladium nanosphere catalysts for direct formic acid fuel cell. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10568–10573
- 9 Mazumder V, Sun S. Oleylamine-mediated synthesis of Pd nanoparticles for catalytic formic acid oxidation. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4588–4589
- 10 Narayanan R, El-Sayed MA. Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Lett*, 4(7): 1343–1348
- 11 Narayanan R, El-Sayed MA. Effect of colloidal catalysis on the nanoparticle size distribution: Dendrimer-Pd vs PVP-Pd nanoparticles catalyzing the Suzuki coupling reaction. *J Phys Chem B*, 2004, 108 (25): 8572–8580
- 12 Xu R, Wang D, Zhang J, Li Y. Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene. *Chem Asian J*, 2006, 1 (6): 888–893
- 13 Pimentel GC, Coonrod JA. *Opportunities in Chemistry*. National Academy Press, 1985. 240–243
- 14 Somorjai GA, Blakely DW. Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces. *Nature*, 1975, 258: 580–583
- 15 Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak SE. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew Chem Int Ed*, 2008, 48 (1): 60–103
- 16 孙世刚. 原子和分子水平层次表面电催化与电催化研究. *电化学*, 1998, 4(1): 87–93
- 17 Sun SG, Lin Y. *In situ* FTIR spectroscopic investigations of reaction mechanism of isopropanol oxidation on platinum single crystal electrodes. *Electrochim Acta*, 1996, 41 (5): 693–700
- 18 介万奇. 晶体生长原理与技术. 北京: 科学出版社. 2010
- 19 Sau KT, Murphy JC. Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(28): 8648–8649
- 20 Sun YG, Xia YN. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science*, 2002, 298: 2176–2178
- 21 Lim B, Jiang MJ, Tao J, Camargo HCP, Zhu YM, Xia YN. Shape-controlled synthesis of Pd nanocrystals in aqueous solutions. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 189–200
- 22 Tian N, Zhou ZY, Sun SG, Ding Y, Wang ZL. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. *Science*, 2007, 316:732–735
- 23 Ma YY, Kuang Q, Jiang ZY, Xie ZX, Huang RB, Zheng LS. Synthesis of trisoctahedral gold nanocrystals with exposed high-index facets by a facile chemical method. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 8901–8904
- 24 Ming T, Feng W, Tang Q, Wang F, Sun LD, Wang JF, Yan CH. Growth of tetrahedral gold nanocrystals with high-index facets. *J Am*

- Chem Soc*, 2009, 131: 16350–16351
- 25 Li J, Wang LH, Liu L, Guo L, Han XD, Zhang Z. Synthesis of tetrahedral Au nanocrystals with exposed high-index surfaces. *Chem Commun*, 2010, (46): 5109–5111
- 26 Zhang J, Langille RM, Personick LM, Zhang K, Li SY, Mirkin AC. Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14012–14014
- 27 Personick LM, Langille RM, Zhang J, Mirkin AC. Shape control of gold nanoparticles by silver underpotential deposition. *Nano Lett*, 2011, 11(8): 3394–3398
- 28 Kim DY, Im SH, Park OO. Synthesis of tetrahedral gold nanocrystals with high-index facets. *Cryst Growth Des*, 2010, 10 (8): 3321–3323
- 29 Tran TT, Lu XM. Synergistic effect of Ag and Pd ions on shape-selective growth of polyhedral Au nanocrystals with high-index facets. *J Phys Chem C*, 2011, 115(9): 3638–3645
- 30 Jin MS, Zhang H, Xie ZX, Xia YN. Palladium concave nanocubes with high-index facets and their enhanced catalytic properties. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7850–7854
- 31 Zhang JW, Zhang L, Xie SF, Kuang Q, Han XG, Xie ZX, Zheng LS. Synthesis of concave palladium nanocubes with high-index surfaces and high electrocatalytic activities. *Chem Eur J*, 2011, 17: 9915–9919
- 32 Tian N, Zhou ZY, Sun SG. Electrochemical preparation of Pd nanorods with high-index facets. *Chem Commun*, 2009: 1502–1504
- 33 Tian N, Zhou ZY, Yu NF, Wang LY, Sun SG. Direct electrodeposition of tetrahedral Pd nanocrystals with high-index facets and high catalytic activity for ethanol electrooxidation. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 7580–7581
- 34 Yu T, Kim YD, Zhang H, Xia YN. Platinum concave nanocubes with high-index facets and their enhanced activity for oxygen reduction reaction. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(12): 2773–2777
- 35 Lu CL, Prasad KS, Wu HL, Ho JA, Huang MH. Au nanocube-directed fabrication of Au-Pd core-shell nanocrystals with tetrahedral, concave octahedral, and octahedral structures and their electrocatalytic activity. *J Am Chem Soc*, 2010, 132 (41): 14546–14553
- 36 Yu Y, Zhang Q, Liu B, Lee JY. Synthesis of nanocrystals with variable high-index Pd facets through the controlled heteroepitaxial growth of trisoctahedral Au templates. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(51): 18258–18265
- 37 Wang F, Li C, Sun LD, Wu H, Ming T, Wang J, Yu JC, Yan CH. Heteroepitaxial growth of high-index-faceted palladium nanoshells and their catalytic performance. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(4): 1106–1111
- 38 Yin AX, Min XQ, Zhu W, Liu WC, Zhang YW, Yan CH. Pt-Cu and Pt-Pd-Cu Concave nanocubes with high-index facets and superior electrocatalytic activity. *Chem Eur J*, 2011, 18: 777–782
- 39 Kou X, Ni W, Tsung CK, Chan K, Lin HQ, Stucky GD, Wang J. Growth of gold bipyramids with improved yield and their curvature-directed oxidation. *Small*, 2007, 3 (12): 2103–2113
- 40 Zhang L, Chen DQ, Jiang ZY, Zhang JW, Xie SF, Kuang Q, Xie ZX, Zheng LS. Facile syntheses and enhanced electrocatalytic activities of Pt nanocrystals with $\{hkk\}$ high-index surfaces. *Nano Res*, 2012, 5(3): 181–189
- 41 Zhou ZY, Tian N, Huang ZZ, Chen DJ, Sun SG. Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method. *Faraday Discuss*, 2008, 140: 81–92
- 42 Huang X, Zhao Z, Fan J, Tan Y, Zheng N. Amine-assisted synthesis of concave polyhedral platinum. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 4718–4721
- 43 Wu HL, Kuo CH, Huang MH. Seed-mediated synthesis of gold nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to trisoctahedral and rhombic dodecahedral structures. *Langmuir*, 2010, (22): 12307–12313
- 44 Yu Y, Zhang QB, Lu XM, Lee JY. Seed-mediated synthesis of monodisperse concave trisoctahedral gold nanocrystals with controllable sizes. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 11119–11126
- 45 Liao HG, Jiang YX, Zhou ZY, Chen SP, Sun SG. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships in electrocatalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47 (47): 9100–9103
- 46 Xia X, Zeng J, McDearmon B, Zheng Y, Li Q, Xia Y. Silver nanocrystals with concave surfaces and their optical and surface-enhanced raman scattering properties. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(52): 12542–12546
- 47 Zhang L, Niu W, Li Z, Xu G. Facile synthesis and electrochemiluminescence application of concave trisoctahedral Pd@Au core-shell nanocrystals bound by $\{331\}$ high-index facets. *Chem Commun*, 2011, 10353–10356
- 48 Hong JW, Lee S-U, Lee YW, Han SW. Hexoctahedral Au nanocrystals with high-index facets and their optical and surface-enhanced raman scattering properties. *J Am Chem Soc*, 2012, 134 (10): 4565–4568
- 49 Jiang QN, Jiang ZY, Zhang L, Lin HX, Yang N, Li H, Liu DY, Xie ZX, Tian ZQ. Synthesis and high electrocatalytic performance of

- hexagram shaped gold particles paving an open surface structure with kinks. *Nano Res*, 2010, 4(6): 612–622
- 50 Zhang L, Zhang JW, Kuang Q, Xie SF, Jiang ZY, Xie ZX, Zheng LS. Cu²⁺-assisted synthesis of hexoctahedral Au-Pd alloy nanocrystals with high-index facets. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 17114–17117
- 51 Zhang H, Li WY, Jin MS, Zeng J, Yu T, Yang DR, Xia Y. Controlling the morphology of rhodium nanocrystals by manipulating the growth kinetics with a syringe pump. *Nano Lett*, 2011, 11(2): 898–903
- 52 Xiong YJ, Chen JY, Wiley B, Xia Y. Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of pd nanoparticles with uniform shape and size. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7332–7333
- 53 Ma Y, Li W, Zeng J, McKiernan M, Xie Z, Xia Y. Synthesis of small silver nanocubes in a hydrophobic solvent by introducing oxidative etching with Fe(III) species. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3586–3589
- 54 Korte KE, Skrabalak SE, Xia Y. Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl₂- mediated polyol process. *J Mater Chem*, 2008, 18: 437–441

Progresses on syntheses of the noble-metal nanocrystals with exposed high-index facets

ZHANG Lei, JIN MingShang, JIANG YaQi, JIANG ZhiYuan, KUANG Qin, XIE ZhaoXiong*

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

*Corresponding author (email: zxxie@xmu.edu.cn)

Abstract: Due to the presence of high-density atoms on the steps and kinks, the noble-metal nanocrystals with high-index facets usually perform superb physical/chemical properties and have important applications in catalysis and electrochemistry etc. In recent years, the syntheses of noble-metal nanocrystals with high-index facets has become a hot research topic, and important progresses have been proceeded. This review summarized achievements about the syntheses of noble-metal nanocrystals with high-index facets exposed. We specially focused on the synthetic methods from the aspects of electrochemical method, capping agent method, under-potential- deposition of foreign metal atoms, kinetic control, oxidative etching and growth, and templated method.

Keywords: high-index facets, noble metals, nanocrystals, synthesis