

纳米材料电催化进展 ——电催化剂表面结构调控与性能

姜艳霞, 田娜, 周志有, 陈声培, 孙世刚*

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

摘要: 电催化剂的结构决定其性能. 从微观层面研究表面结构与催化性能之间的内在联系和规律是设计和研制高活性、高稳定性、高选择性电催化剂的基础. 本文以本研究组关于氢和氧的吸脱附、乙二醇氧化和 CO_2 还原的研究结果为主, 综述了电催化剂表面结构和性能调控方面的研究进展. 给出面心立方晶体不同晶带上铂单晶电极的循环伏安特征, 电催化性能和规律, 在此基础上创建的金属纳米晶体表面结构控制和生长的电化学方法, 以及对具有开放结构、高催化活性和高稳定性的 Pt 和 Fe 纳米晶催化剂的形状和表面结构控制合成.

关键词: 铂; 铁; 单晶; 开放表面结构电催化剂; 形状和表面结构控制合成

中图分类号: O646

文献标识码: A

1 引言

电化学催化的重要特点是能够在常温、常压下方便地通过改变固/液界面电场有效地控制反应方向和速率. 与异相催化类似, 反应分子与电催化剂表面相互作用导致的反应途径改变、活化能降低是关键. 金属单晶表面具有明确的原子排列结构, 是研究电催化、多相催化反应的理想模型表面^[1-3]. 金属单晶, 特别是铂族金属单晶面已被广泛用于 H_2 的氧化^[4], O_2 的还原^[4-5], CO 、 HCHO 、 HCOOH 和 CH_3OH 等 C1 分子的氧化^[4, 6-8], CO_2 的还原^[9] 和其它可作为燃料电池反应的有机小分子的氧化^[10-11] 等过程研究. 对于同一催化剂, 其表面结构的差异极大地影响其催化活性, 如 Pt(111)、Pt(100) 和 Pt(110) 单晶电极, 三者对甲酸催化氧化的活性次序为: $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(111) > \text{Pt}(100)$ ^[12]. 将金属单晶面作为模型电催化剂开展研究, 一个最直接的动因是可由此获得表面结构原子排列与反应性能的内在联系, 即晶面结构效应, 认识表面活性位的结构本质, 阐明反应机理, 从而进一步从微观层次设计和构建高性能的纳米电催化剂.

以 Pt 单晶面为模型催化剂的基础研究指出, 对于面心立方 (f c c) 金属来说, 高指数晶面含有高密度的台阶和扭结原子, 具有开放的表面结构, 其催化活性和稳定性显著优于原子紧密排列的 {100}、{111} 等低指数晶面, 因此制备开放表面结构的金属纳米催化剂是显著提高催化剂性能的有效途径. 然而, 高指数晶面由于具有很高的表面能, 在晶体生长过程中沿高指数晶面方向的生长速率远快于低指数晶面, 导致高指数晶面趋于消失, 最终只能得到低指数晶面封闭的纳米晶体. 在通常的纳米粒子结构控制合成中, 通过表面活性剂和添加剂等调控, 虽然可制备形状单一的纳米晶体, 但得到的仅为低指数晶面结构、低表面能的纳米晶体^[13], 如立方体 (表面结构为 {100})、八面体和四面体 ({111}), 或立方八面体 ({111} + {100}). 对于 f c c 金属, 目前报道的由形状控制而制备的仅有高指数晶面结构的 Au 纳米晶体^[14-15]. 合成中借助加入某些特殊的添加剂或使用非水体系, 使晶体生长过程某些晶面产生择优取向. 但如此纳米晶体表面大多含有稳定剂吸附, 以致极大地限制了相关纳米粒子催化性能的后续研究, 而电化学方法则可

表 1 铂阶梯晶面上台阶原子的密度和立体位构型
Tab 1 Densities of Step Atoms and Configuration of Steric Sites on Pt Stepped Surfaces

ZONE	Miller index ($n \geq 2$)	Microfacet notation	Step density*	Steric sites**	
[011]	$(n+1, n-1, n-1)$	$n(111) \times (100)$	$\frac{4}{a^2 \sqrt{3(n-1)^2 + 4n}}$		
	$(2n-1, 1, 1)$	$n(100) \times (111)$	$\frac{4}{a^2 \sqrt{4n(n-1)+3}}$		
[110]	$(n+1, n+1, n-1)$	$n(111) \times (110)$	$\frac{4}{a^2 \sqrt{3(n-1)^2 + 8n}}$		
	$(2n-1, 2n-1, 1)$	$n(110) \times (111)$	$\frac{4(n-1)}{a^2 \sqrt{8n(n-1)+3}}$		
[001]	$(n, n-1, 0)$	$n(110) \times (100)$	$\frac{2(n-1)}{a^2 \sqrt{2n(n-1)+1}}$		
	$(n, 1, 0)$	$n(100) \times (110)$	$\frac{2}{a^2 \sqrt{n^2+1}}$		

* a is lattice constant For Pt, a) 0.3924 nm. ** CN is the coordination number

$$\cos = \frac{h_1 \cdot h_2 + k_1 \cdot k_2 + l_1 \cdot l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (2)$$

不同结构金属单晶面的制备和表面处理是在表面原子排列结构层次上研究电催化表面结构效应的重要基础和前提条件. 如何获得洁净的金属单晶面电极并在固|液界面环境中保持明确的原子排列结构至关重要. 20 世纪 80 年代初, 法国科学家 Clavilier J 等^[20-21] 发明了用氢 氧焰处理金属单晶电极, 氧化脱附杂质, 使表面恢复其初始的原子排列结构, 然后在一滴超纯水保护下转入电解液中. 这一简单的方法成功地解决了金属单晶表面的清洁、结构确定、无污染转移的关键问题, 开拓了表面原子排列结构层次的电化学研究.

金属单晶面的制备包括金属单晶的拉制, 晶面取向, 切割, 研磨, 回火和表面处理等步骤. 金属单晶的拉制可采用高频感应熔化结晶法和直接火焰熔区移动结晶法. 晶面的取向借助于 X 光劳埃背反射法^[22-23] 或激光反射法^[21]. 为消除经过切割研磨后的晶面应力, 还需在不同条件下回火, 通常是将单晶加热到该金属熔点的温度 2/3, 并保持适当

的时间. 最后, 为了消除制备过程中产生的表面缺陷, 获得原子排列结构明确的单晶面, 还必须作进一步表面处理. 根据金属的不同性质, 有不同的处理程序和方法, 诸如在酸性溶液中以电化学循环伏安与火焰灼烧相结合处理 Pt 单晶电极, 化学与电化学抛光相结合处理 Au 单晶^[24-25] 和 Ag 单晶^[26], 等等. 本研究小组自 1987 年以来, 先后建立了金属单晶拉制的技术和设备、设计加工金属单晶面定向装置, 建立激光及 X 光劳埃背反射定向技术和设施, 金属单晶面切割和研磨以及表面处理等一系列实验技术和装置, 开创了国际上迄今少数几家能自行研制多种金属单晶不同取向晶面模型电催化剂的实验室, 成功制备出基础晶面, 阶梯晶面, 扭结晶面等一系列不同结构的 Pt 单晶面电催化剂, 并围绕有机燃料小分子与电催化剂表面相互作用和反应过程的基础问题, 系统研究了表面结构与电催化性能之间的内在联系规律.

2 2 铂单晶基础晶面和阶梯晶面的表面结构及其变化的表征

金属单晶电极具有明确的表面原子排列结构,

它提供了一种理想的模型表面. 氢在 Pt 电极上的吸脱附极具特征性, 对电极表面的结构和状态非常敏感, 在不同原子排列结构表面上给出特征吸脱附峰, 因此它在 H_2SO_4 或 HClO_4 溶液中的循环伏安特征可以作为表面探针反应, 原位地检测单晶电极的表面结构并跟踪其变化. 图 2 示出 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中 Pt 单晶的 3 个基础晶面, 12 个阶梯晶面和一个手性晶面在不同电位范围内的循环伏安特征曲线^[27-30]. 可以看出, 当扫描上限电位为 0.75 V (SCE) 或更小时, 电位扫描过程中电极表面保持其确定的结构, 因此图中的实线分别代表了原子排列结构明确的 16 个 Pt 单晶面的基本特征. 但是, 当电位向高电位区扫描至 1.2 V (SCE) 后, 由于氧的吸附导致晶面结构重建, 破坏了晶面原有的原子排列结构, 使循环伏安特征明显改变, 如图中虚线所示. 从图中可以观察到吸附氢的脱附曲线随着晶面结构的不同而变化, 含有 (100) 短程有序结构的晶面, 它们都在 0.01 V 附近给出一个明显的特征峰, 而含有 (110) 短程有序结构的晶面, 相应明显的特征峰则在 -0.13 V 附近出现. 在高电位下晶面被扰乱以后, 这两个特征峰的峰电位不变, 仅仅是峰电流发生改变. 从扰乱的程度看, 基础晶面被扰乱的程度较大, 而阶梯晶面结构则相对稳定. 在以 (100) 为平台的 Pt(510)、Pt(610)、Pt(911)、Pt(511)、Pt(311)、Pt(711)、Pt(991)、Pt(310) 和 Pt(210) 阶梯晶面上, 在 0.10 V 附近都观察到一个电流较小的电流峰.

此外, 氧的特征吸脱附峰也可以用来表征晶面的结构. 以金单晶为例, 由于氢在金电极上的活性很小, 无法根据氢的特征吸脱附峰来表征晶面的结构, 但却可以从不同金单晶面的循环伏安图中氧的吸脱附特征峰来判断各晶面的结构. 例如在相同的扫描电位范围内, Au 的 3 个基础晶面在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 中分别给出不同循环伏安特征^[31], 即 Au 单晶的 3 个基础晶面上氧的吸脱附特征峰具有明显的差别.

2.3 金属单晶表面电化学催化研究

Adzic 及其合作者^[32]和 Mooto 研究小组^[33]系统研究了 HCOOH 在铂单晶基础和阶梯晶面电极上的氧化, 发现阶梯晶面的电催化性能不仅取决于其表面含有的基本对称结构 ((100), (111), (110)) 表面位的比例, 还与这些处于平台和阶梯

之间的表面位的组合方式密切相关. Sun 和 Clavilier^[34]详细研究了甲醇在一系列铂单晶表面的解离吸附过程, 指出在以 (100) 和 (110) 对称结构表面位为主的晶面上, CH_3OH 极易发生解离. 测得吸附在 (100) 位上氧化的物种平均传递 2 个电子, 而在 (110) 位上平均传递 1.5 个电子. 在以 (111) 对称结构表面位为主的晶面上, CH_3OH 的解离吸附不易发生, 吸附在 (111) 位上的物种其氧化与电解质溶液有关, 在高氯酸中平均传递 2 个电子, 但在硫酸中为 1.5 个电子. 电化学原位红外反射光谱测试证明, 甲醇在 Pt 电极表面解离产生吸附态 CO ^[35]. 因此, 倘若一个表面位平均传递 2 个电子, 则 CO 以顶位吸附成键; 平均传递 1.5 个电子时, 除顶位吸附外还有部分 CO 以桥位吸附成键. 铂单晶面具有很高的反应活性和稳定性, 是迄今研究最多的模型电催化剂, 除甲酸和甲醇的氧化和解离反应外, CO_2 还原^[36], 乙二醇解离吸附^[37-38]和氧化^[39], 以及甲醇在不可逆吸附 Bi 原子修饰的铂单晶 (不同晶面) 上的解离^[40]和氧化^[41-42]都得到了较深入和系统的研究.

图 3 分别为乙二醇在 [110] 晶带的 Pt(111), Pt(332), Pt(331) 和 Pt(110) 4 个晶面上氧化的第 1 周 (A) 和第 10 周 (B) 循环伏安曲线 (CV)^[43]. 可以看到, 经火焰处理后表面原子排列结构明确的晶面对乙二醇氧化的电催化活性次序为: $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(331) > \text{Pt}(332) > \text{Pt}(111)$, 而循环扫描 10 周至 CV 曲线达稳定以后, 其电催化活性次序变为: $\text{Pt}(331) > \text{Pt}(110) > \text{Pt}(332) > \text{Pt}(111)$. 显然, 在初始状态 (即火焰处理后) 下, (110) 位的电催化活性远高于 (111) 位. 经过几周电位循环扫描后, Pt(110) 晶面结构发生重建, 形成 $\text{Pt}(110) (1 \times 2)$ 结构^[44], 使电催化活性降低. 即在 Pt(110) 晶面上 (110) 位并不稳定, 导致催化性能不稳定. 如果仔细观察 Pt(331) 的原子排列结构, 可发现位于阶梯和相邻平台的原子实际上构成了 (110) 对称结构, 也即 Pt(331) 阶梯面均由这种位于阶梯和平台交界的 (110) 位 (或椅式六边形位, 见表 1) 组成. 由于阶梯的存在, 使这种 (110) 位结构稳定, 从而使 Pt(331) 晶面既具有较高的电催化活性, 又具有较好的稳定性. 从位于 [011] 晶带上 Pt(111), Pt(511) 和 Pt(100) 3 个晶面对乙二醇氧化达稳定后的第 10 周 CV 曲线测得, 其电催化活性次序为 $\text{Pt}(511) > \text{Pt}(100) > \text{Pt}(111)$ ^[38, 45-46]. CO_2 还原也是

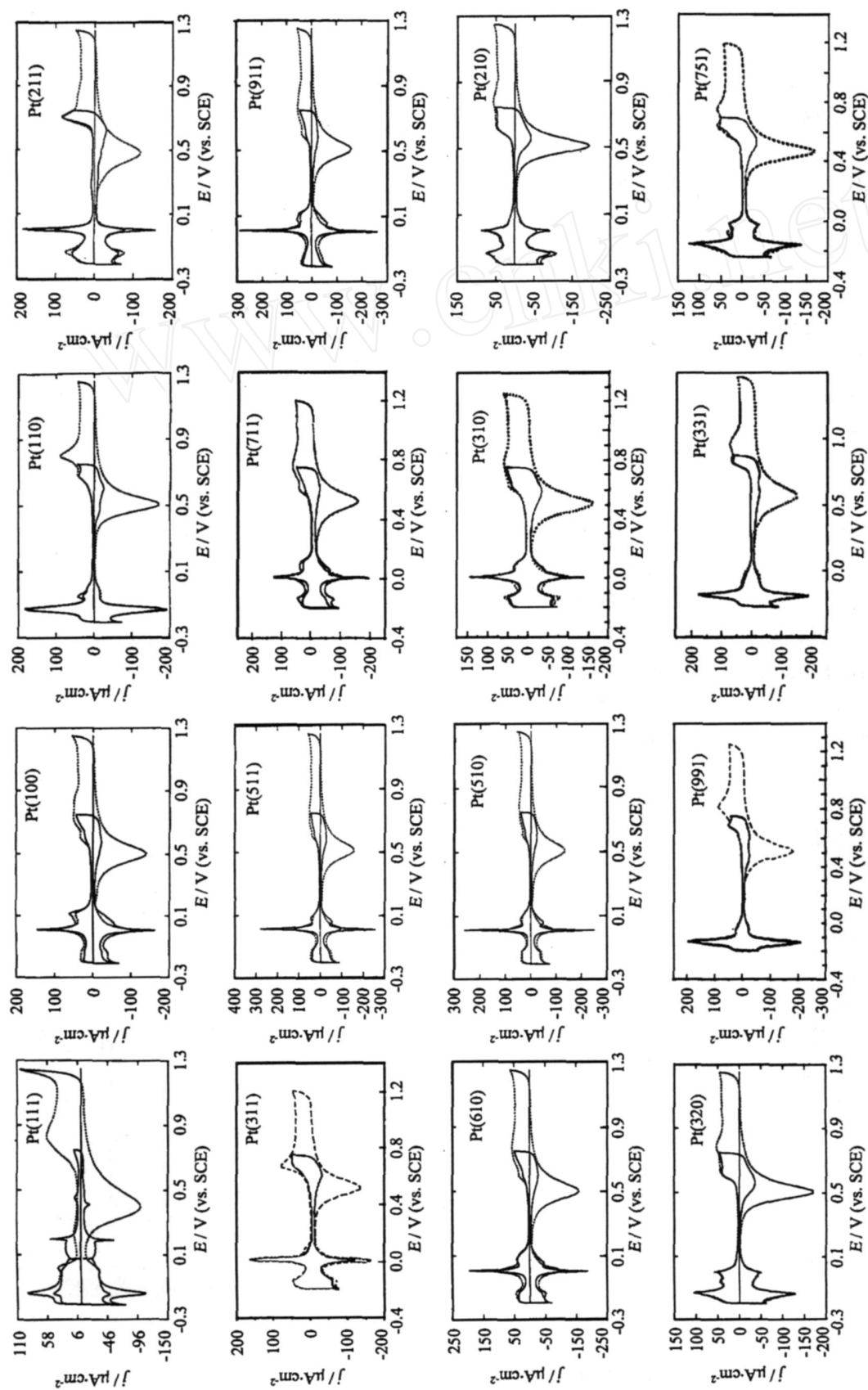


图2 在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中不同晶面铂电极 Pt (hk) 的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammograms of Pt (hk) electrodes in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$ solution

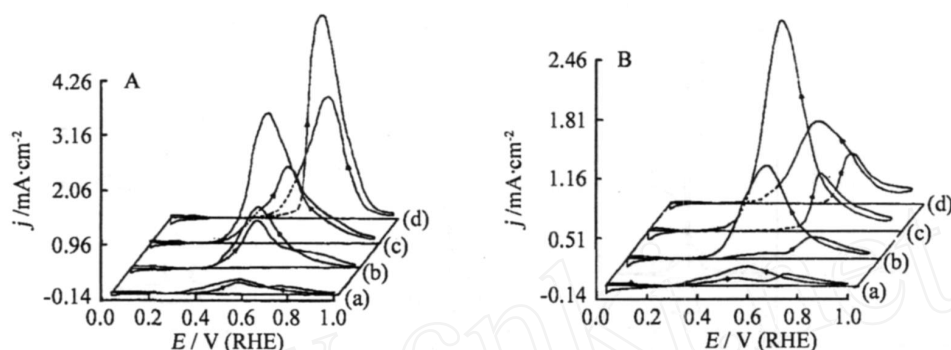


图 3 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二醇在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中于 Pt[110] 晶带 Pt(111), Pt(332), Pt(331) 和 Pt(110) 4 个晶面上氧化的第 1 周 (A) 和第 10 周 (B) 的循环伏安图

Fig 3 Voltammograms of the 1st(A) and 10th(B) cycle of EG oxidation on Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt(110) electrodes in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EG}$ solution

结构敏感的反应,本课题组在研究位于 [001] 晶带上不同密勒指数铂单晶对 CO_2 还原电催化活性时发现,随表面上 (100) 对称结构密度的降低,氢吸脱附电流受抑制程度逐渐明显,并且它的还原吸附态物种 (CO) 的氧化峰电流也表现出从 (100) 向 (110) 的特征过渡变化,对 CO_2 还原的电催化活性随晶面上 (110) 台阶密度的降低而减小,即 $\text{Pt}(210) > \text{Pt}(310) > \text{Pt}(510) > \text{Pt}(100)$ [9, 30, 36]。

系统研究发现,具有不同原子排列结构的 Pt 单晶面,对指定反应具有不同的电催化性能。具有开放结构和高表面能的高指数晶面,其电催化活性和稳定性均显著优于原子紧密排列、低表面能的低指数晶面。阶梯晶面上平台与台阶组合形成了高活性的表面位,且因处于短程有序环境而十分稳定,表面原子具有低配位数,高密度的台阶原子和悬挂键,例如 $\text{Pt}(n10) - [n(100) \times (110)]$ ($n=2, 3, \dots$) 系列阶梯晶面的 (110) 台阶与相邻 (100) 平台原子形成的椅式六角形表面位 [3, 47], $\text{Pt}(n+1, n-1, n-1) - [n(111) \times (100)]$ ($n=2, 3, 4, \dots$) 和 $\text{Pt}(2n-1, 1, 1) - [n(100) \times (111)]$ ($n=2, 3, 4, \dots$) 两个系列阶梯晶面的 (100) 或 (111) 台阶与相邻 (111) 或 (100) 平台原子形成的折叠式五角形位 [3, 48]。根据上述发现,作者提出了由 5~6 个原子组成、并且处于短程有序环境的电催化表面活性位的结构模型,详见表 1。

3 金属纳米晶电催化

3.1 高指数晶面结构 Pt、Pd 纳米晶的电化学制备与性能

由于晶体生长规律的限制,由高指数晶面围成

的纳米晶体很难用传统的化学方法制备。作者创建了一种纳米晶体表面结构控制和生长的电化方法 [16, 49], 合成出具有 $\{hk0\}$ 高指数晶面结构的二十四面体 Pt 纳米晶 (THH Pt NCs)。合成过程即如图 4A 所示。首先在 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{PtCl}_6 + 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 的镀铂液中,用脉冲电沉积法在玻碳 (GC) 基底上电沉积粒径约 750 nm 的铂纳米球。然后在 $30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸 (AA) + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,进一步施加方波电位法处理,方波的下限电位 E_l 于 $-0.20 \sim -0.10 \text{ V}$ 之间变化,上限电位 E_u 为 1.20 V ,方波频率 (f) 为 10 Hz ,处理时间 (t) $5 \sim 60 \text{ min}$ 。在方波处理过程中, Pt 纳米球在高电位下逐渐溶解,同时在 GC 电极表面,于低电位成核生长出由 $\{730\}$ 、 $\{520\}$ 、 $\{210\}$

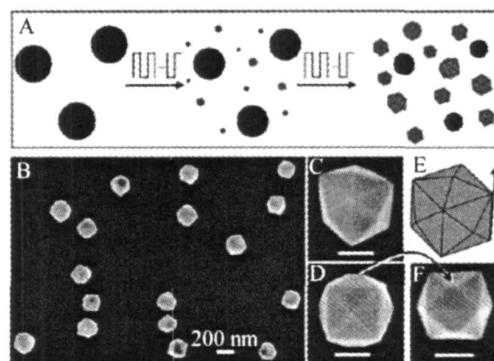


图 4 THH Pt NCs 的电化学制备过程示意 (A) 及其 SEM 图形貌 (B, C, D, F) 和模型 (E)

Fig 4 Scheme of electrochemical preparation of THH Pt NCs from Pt nanospheres (A) and the SEM images of THH Pt NCs with a growth time of 60 min (B, C, D, F) and the model of a THH (E)

和 {310} 等高指数晶面围成的 Pt 二十四面体纳米晶. 这种方波电沉积方法的本质是根据氧在 Pt 族金属单晶表面吸附行为的差异, 筛选出开放结构的晶面, 并且利用在 E_1 和 E_0 两个电位下因电化学吸附致使表面能降低, 从而控制纳米晶的表面结构和形状. 应用这种电化学方波电位方法, 已经先后制备出其它形状的 Pt 和 Pd 高指数晶面结构的纳米晶^[50-52].

图 4B 为用方波电位处理 Pt 纳米球 60 min 后制得的 Pt 二十四面体的低倍 SEM 照片^[16, 49], 其粒径为 217 ± 23 nm. 图 4C 和 D 分别为从接近三重轴和四重轴方向观察的 Pt 二十四面体, 其形状与二十四面体的几何模型吻合 (图 4E). 二十四面体形状相当于在立方体的每个面上都长出 1 个四方锥, 总共 24 个面.

图 5A^[16, 49] 给出极化电位 0.25 V 下甲酸在不同催化剂上氧化的电流~时间 ($j \sim t$) 曲线. 甲酸在 Pt 二十四面体上的氧化电流密度约为 Pt 纳米球和商业 Pt/C 催化剂的两倍. 此处取 60 s 时的电流作为稳态氧化电流. 图 5B 给出甲酸在不同催化剂上

稳态氧化电流密度随电极电位的变化. Pt 二十四面体对甲酸的催化活性明显优于其它两种纳米粒子. 图中同时示出 (右栏) Pt 二十四面体与其它两种催化剂氧化电流密度的比值 R , 得出在 Pt 二十四面体上的氧化电流密度是 Pt 纳米球上的 1.6 ~ 4.0 倍, 是 Pt/C 催化剂的 2.0 ~ 3.1 倍. 图 5C 给出 0.30 V 下乙醇在不同催化剂上氧化的 $j \sim t$ 曲线, Pt 二十四面体同样表现出比 Pt 纳米球和 Pt/C 催化剂更好的催化活性. 图 5D 为不同催化剂上乙醇的稳态氧化电流密度随电位的变化. 得到在 0.20 ~ 0.55 V 电位区间, Pt 二十四面体的催化活性是 Pt 纳米球的 2.0 ~ 4.3 倍, Pt/C 催化剂的 2.5 ~ 4.6 倍. 在燃料电池催化剂研究中, 有机小分子在同一电流密度下的氧化电位之提前, 对应于燃料电池电压的增加值. 对于甲酸氧化, 在具有技术应用价值的电流密度下 ($0.50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), Pt 二十四面体上的氧化电位要比 Pt 纳米球提前约 60 mV, 比 Pt/C 催化剂提前约 70 mV; 对于乙醇氧化, 在具有技术应用价值的电流密度下 ($0.20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), Pt 二十四面体比 Pt 纳米球提前约 80 mV, 比 Pt/C 催

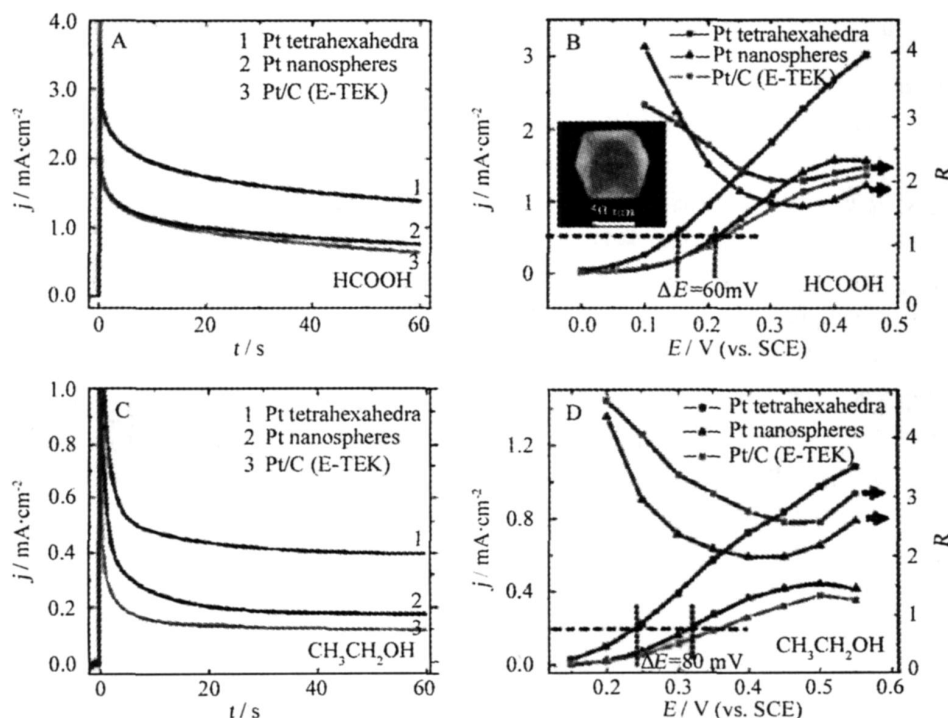


图 5 THH PtNCs (81 nm), 铂纳米球 (115 nm) 和商业 Pt/C (3.2 nm) 催化剂对甲酸 (A, B) 和乙醇 (C, D) 电催化活性比较 B 内插图是反应后 THH PtNC 的 SEM 照片

Fig 5 Comparison of electrocatalytic activity toward formic acid (A, B) and ethanol (C, D) oxidation on THH PtNCs (81 nm), Pt nanospheres (115 nm), and commercial Pt/C catalysts the inset in (B) is a SEM image of a THH PtNC after reaction, indicating the preservation of shape

化剂提前约 110 mV. 上述数据表明 Pt 二十四面体对有机小分子氧化具有很高的催化活性. 除了催化活性, 稳定性也是衡量催化剂性能的一个重要指标. 电催化活性测试后, 即如 SEM 表征 (图 5B 插图) 所示, Pt 二十四面体的形状没有发生变化, 证明 Pt 二十四面体有很好的化学稳定性. 因此这一纳米晶催化剂在燃料电池、各种电催化应用中具有重要的价值.

3.2 Fe 纳米晶的电化学形状控制合成和性能

自上世纪 20 年代以来, 人们已经提出了多种解释电沉积择优取向的理论, 其中最为重要和较为完善的是二维晶核生长理论^[53-55]. 二维晶核理论基本的观点是: 在“惰性”基底上的电沉积过程中, 结晶体的生长过程与其二维晶核类型密切相关. 二维晶核的类型是指晶核的点阵形式, 它可以由一组密勒指数 $\{hkl\}$ 表示, 存在如下关系:

$$r_{hkl} = \exp \left[- \frac{W_{hkl}}{k_B T} \right] \quad (3)$$

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{1}{mN} \mu - A_{hkl}} \quad (4)$$

$$\mu = \mu^0 - \mu^{eq} = zF \quad (5)$$

式中 r_{hkl} 为 $\{hkl\}$ 结构的二维晶核生成速率, W_{hkl} 为 $\{hkl\}$ 结构二维晶核生成功, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度; z 为电沉积离子的电荷数, F 和 N 分别为 Faraday 常数和 Avogadro 常数, 为过电位, A_{hkl} 和 B_{hkl} 为能量常数. 从式 (3) ~ (5) 可以看出, W_{hkl} 是过电位的函数, 对有 W_{hkl} 最小的二维晶核, 生长速率最快, 并在最终形成由该类型二维晶面围成的封闭晶体. 以体心立方 (b.c.c) 晶体为例

(图 6), 在低的生长过电位下, 晶体表面密勒指数为 $\{110\}$ (原子最密排列晶面) 的二维晶核具有最低的生成功, 因此最终生成的体心立方纳米晶表面乃由 $\{110\}$ 晶面组成; 而当生长过电位逐渐增大时, $\{110\}$ 二维晶核生成功 W_{110} 逐渐减小, 而 $\{100\}$ 二维晶核生成功 W_{100} 却下降更快. 因此在一定的过电位区间内, 这两种类型的二维晶核生成功彼此接近 ($W_{110} \approx W_{100}$), 使得晶体表面 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 二维晶核同步成长. 最终获得由 $\{100\}$ 晶面和 $\{110\}$ 晶面共同围成的多面体; 当生长过电位进一步增大时, $\{110\}$ 二维晶核生成功 W_{110} 小于 $\{100\}$ 二维晶核生成功 W_{100} , 于是在该过电位区间内, 将获得由

$\{100\}$ 晶面围成的体心立方多面体.

根据二维晶核生长理论, 应用电化学方法可精确改变过电位来调节纳米晶体各种结构晶面的二维晶核生成功, 达到影响和诱导晶体生长的目的. 图 7^[17,56] 给出 (第 1 行) 在 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3 \sim 3.5$) 的沉积液中, Fe 纳米晶形貌随生长电位 (E_{growth}) 变化的高倍 SEM 照片. 如图, 从菱形十二面体 ($\{110\}$ 结构), 经十八面体 ($\{110\} + \{100\}$), 最后变到立方

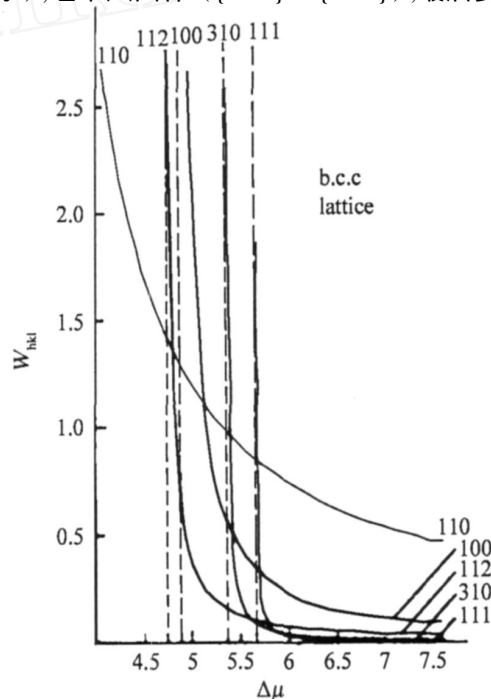


图 6 二维晶核生成功 W_{hkl} 与过电位的变化关系

Fig. 6 Relative values of the work of formation of two-dimensional nuclei, W_{hkl} , as a function of superpotential

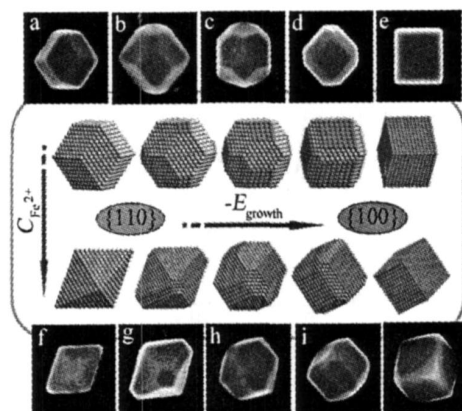


图 7 电化学调控铁纳米晶体的形状和表面结构

Fig. 7 Tuning the shape and surface structure of Fe NCs by electrochemistry

体 ($\{100\}$ 结构)。可以清楚地看出,随着生长电位负移, $\{100\}$ 晶面所占比例由菱形十二面体中的 0% 逐渐增大到立方体中的 100%; 而 $\{110\}$ 晶面的变化则相反, 即由菱形十二面体中的 100% 逐渐减小到立方体中的 0%, 从而实现了 Fe 纳米晶形貌由菱形十二面体, 途经十八面体, 最后到达立方体的一系列调控。图中 (第 2 行) 同时给出了与高倍 SEM 对应的原子堆积模型图。其中以浅色标记 $\{110\}$ 晶面的 Fe 原子, 而深色标记 $\{100\}$ 晶面的 Fe 原子。此处直观地显示, $\{100\}$ 晶面具有比 $\{110\}$ 晶面大得多的开放度, 而随着开放度较大的 $\{100\}$ 晶面所占比例的增大, Fe 纳米晶具有的催化活性也将随之增大。这也从理论上表明 Fe 立方体应当具有比 Fe 菱形十二面体更高的电催化活性。图 7 第 4 行给出改变 FeSO_4 浓度, 即在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} = 3 \sim 3.5$) 的沉积液中, Fe 纳米晶形貌随 E_{growth} 变化的 SEM 照片。显示: 随着 E_{growth} 负移, $\{100\}$ 晶面所占比例由四方双锥中的 0% 逐渐增大到立方体中的 100%; 而 $\{110\}$ 晶面的变化则相反, 由四方双锥中的 100% 逐渐减小到立方体中的 0%。从而实现了 Fe 纳米晶形貌由四方双锥 ($\{110\}$ 结构), 途经十八面体, 最后到达立方体的调控。图 7 第 3 行也给出了与高倍 SEM 对应的原子堆积模型图。可以看出, 随着 Fe 纳米晶形貌从四方双锥到立方体的变化, 其开放性较大的 $\{100\}$ 晶面所占的比例逐渐增大, 因此 Fe 立方体也应当具有比 Fe 四方双锥更高的电催化活性。图 8 为不同结构 Fe 纳米晶对亚硝酸盐

还原的 $j \sim E$ 曲线。从图中可以看出, 菱形十二面体和四方双锥 Fe 纳米晶催化剂对亚硝酸盐电催化还原的起始还原电位与本体 Fe 的相近。而 Fe 立方体催化剂的电催化还原起始还原电位则提前了约 100 mV。亚硝酸盐在十八面体催化剂的起始还原电位介于本体 Fe 和立方体纳米 Fe 之间。从起始还原电位看, 以上各催化剂对亚硝酸盐的电催化还原性能排序为: Fe 立方体 > Fe 十八面体 > 菱形十二面体 > 四方双锥 > 本体 Fe 催化剂, 即随着 Fe 纳米晶催化剂表面原子开放度增大, 其电催化活性也随之增大^[17, 56]。

4 结 论

以金属单晶面为模型催化剂系统研究其电催化性能, 是获取表面结构与性能之间内在联系和规律的主要途径。对金属纳米催化剂形状和表面结构调控是联系模型催化剂基础研究与纳米催化剂实际应用的桥梁, 而合成开放表面结构金属纳米晶则是显著提高金属纳米催化剂性能的有效途径。通过电化学方法制备金属纳米粒子可以很方便地由改变电极电位 (或者电流密度), 调控金属的成核速率、密度, 以及纳米晶的生长或溶解速率, 从而控制金属纳米晶的生长^[57-58]。此外电沉积时由于金属纳米晶被固定在电极表面, 显著消除了团聚现象, 镀液中可以不加稳定剂, 从而有利于催化性能研究。

本研究组创建的金属纳米晶表面结构控制和生长的电化学方波电位方法, 成功制备出表面由 $\{730\}$ 、 $\{520\}$ 、 $\{210\}$ 和 $\{310\}$ 等高指数晶面围成的 Pt 和 Pd 二十四面体纳米晶, 通过改变方波处理时间, 控制纳米晶的尺度, 得到粒径为 20 ~ 240 nm 的 Pt 二十四面体纳米晶, 其对甲酸、乙醇电氧化的催化活性是商业 Pt/C 催化剂的 2 ~ 4 倍, 同时具有较高的化学稳定性和热稳定性。此外还发展了金属纳米晶体表面结构控制和生长的程序电位阶跃电沉积方法, 通过对生长过电位和沉积液浓度的精确调控, 改变纳米晶表面二维晶核的生长速率, 进而实现对 Fe 纳米晶形状和表面结构的调控, 成功制备出具有完美晶形的菱形十二面体、四方双锥及一系列十八面体和立方体的 Fe 纳米晶。本文的研究结果表明, 在实现纳米催化剂形状控制与合成的过程中, 电化学方法简单而有效, 它是合成和制备高活性、高稳定性的纳米催化剂的重要方法。

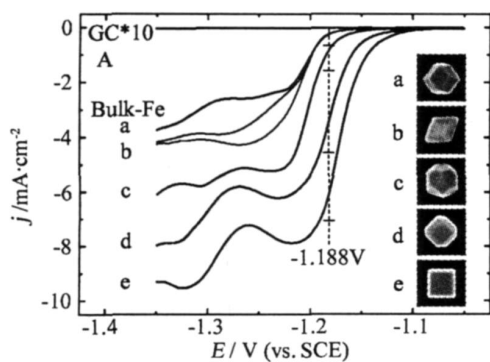


图 8 不同结构铁纳米晶体对亚硝酸盐还原的 $j \sim E$ 曲线 ($0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig 8 $j \sim E$ curves recorded on nano-Fe/GC electrodes of Fe NCs with different shape in $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaNO}_2 + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ solution, scan rates $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

参考文献 (References):

- [1] Somorjai G A. Chemistry in two dimensions: surfaces [M]. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1981.
- [2] Wieckowski A (Ed). Interfacial electrochemistry: theory, experiment, and applications [M]. New York: Marcel Dekker, Inc 1999.
- [3] 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]. J Phys Chem C, 2008, 112 (50): 19801-19817.
- [4] Stamenkovic V R, Markovic N M, Ross P N. Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and Pt(100) in solutions containing chloride ions [J]. J Electroanal Chem, 2001, 500: 44-51.
- [5] Perez J, Villullas H M, Gonzalez E R. Structure sensitivity of oxygen reduction on platinum single crystal electrodes in acid solutions [J]. J Electroanal Chem, 1997, 435: 179-187.
- [6] Davies J C, Hayden B E, Pegg D J, et al. The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt (111) [J]. Surf Sci, 2002, 496: 110-120.
- [7] Zhou Z Y, Tian N, Sun S G, et al. In situ rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectrochemistry: study of the dynamic processes of methanol oxidation on a nanostructured Pt electrode [J]. J Electroanal Chem, 2004, 573: 111-119.
- [8] Yang Y Y, Sun S G, Gu Y J, et al. Surface modification and electrocatalytic properties of Pt (100), Pt (110), Pt(320) and Pt(331) electrodes with Sb towards HCOOH oxidation [J]. Electrochim Acta, 2001, 46: 4339-4348.
- [9] 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]. Phys Chem Chem Phys, 2001, 3: 3277-3283.
- [10] Sun S G, Lin Y. Kinetics of isopropanol oxidation on Pt(111), Pt(110), Pt(100), Pt(610) and Pt(211) single crystal electrodes—studies of in situ time-resolved FTIR spectroscopy [J]. Electrochim Acta, 1998, 44: 1153-1162.
- [11] Tripkovic A V, Popovic K D, Lovic J D. The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1-C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution [J]. Electrochim Acta, 2001, 46: 3163-3173.
- [12] Sun S G, Yang Y Y. Studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(100), Pt(110), Pt(111), Pt(510) and Pt(911) single crystal electrodes [J]. J Electroanal Chem, 1999, 467: 121-131.
- [13] Xia Y N, Xiong Y J, Lin B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 2-46.
- [14] Ma Y Y, Kuang Q, Jiang Z Y, et al. Synthesis of tris-octahedral gold nanocrystals with exposed high-index facets by a facile chemical method [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 120: 9033.
- [15] Liao H G, Jiang Y X, Sun S G, et al. Shape-controlled synthesis of gold nanoparticles in deep eutectic solvents for studies of structure-functionality relationships [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 9100-9103.
- [16] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetra-hexahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. Science, 2007, 316: 732-735.
- [17] Chen Y X, Chen S P, Sun S G, et al. Tuning the shape and catalytic activity of Fe nanocrystals from rhombic dodecahedra and tetragonal bipyramids to cubes by electrochemistry [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131: 10860-10862.
- [18] Nicholas J F. An atlas of models of crystal surfaces [M]. New York: Science Publishers Inc, 1965.
- [19] Lang B, Joyner R W, Somorjai G A. Low energy electron diffraction studies of high index crystal surfaces of platinum [J]. Surf Sci, 1972, 30: 440-453.
- [20] Clavilier J, Faure R, Guinet G, et al. Preparation of mono-crystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes [J]. J Electroanal Chem, 1980, 107: 205-209.
- [21] Clavilier J, Amund D, Sun S G, et al. Electrochemical adsorption behavior of platinum stepped surfaces in sulphuric solutions [J]. J Electroanal Chem, 1986, 199: 267-277.
- [22] Sun Shi-gang, Chen Ai-cheng, Huang Tai-shan, et al. Establishment of a technique for preparing metal single crystal electrode and studies on underpotential deposition of Cu²⁺ on Pt(100), Pt(111) and Pt(110) electrodes [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1992, 13: 390-391.
- [23] Herrero E, Buller L J, Abruna H D. Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and

- other materials [J]. Chem Rev, 2001, 101: 1897-1930.
- [24] Peck W F, Nakahara S Preparation and electropolishing of thin gold disk specimens for transmission-electron-microscope examinations [J]. Metallography, 1978, 11: 347-354.
- [25] Engelsmann K, Lorenz W J. Undepotential deposition of lead on polycrystalline and single-crystal gold surfaces 1. Thermodynamics [J]. J Electroanal Chem, 1980, 114: 1-10.
- [26] Hamelin A, Wagner D, Schimer H, et al A modification of the last step of surface preparation for gold and silver single-crystal faces [J]. J Electroanal Chem, 1987, 220: 155-160.
- [27] Yang Yi-yun The adsorption-desorption of hydrogen on Pt single crystal base and stepped crystal plane and kinetic of HCOOH oxidation [D]. Xiamen: Xiamen University, 1997.
- [28] Yang Yi-yun The electrochemical behaviors of Sb irreversible adsorption on Pt single crystal electrodes and kinetic of HCOOH oxidation [D]. Xiamen: Xiamen University, 2000.
- [29] Fan You-jun Surface structure effects in dissociative adsorption kinetics and electrocatalytic oxidation of ethylene glycol [D]. Xiamen: Xiamen University, 2005.
- [30] Fan Chun-jie Surface structure effects in electrocatalysis of CO₂ reduction on Pt single crystal and Sb modified planes [D]. Xiamen: Xiamen University, 2008.
- [31] Magnussen O M, Hotlos J, Behm R J, et al An in-situ scanning-tunneling-microscopy study of electrochemically induced hex (1 × 1) transitions on Au (100) electrodes [J]. Surf Sci, 1993, 296: 310-332.
- [32] Adzic R R, Tripkovic A V, Ogrady W E. Structural effects in electrocatalysis [J]. Nature, 1982, 296: 137-138.
- [33] Motoo S, Furuya N. Effect of terraces and steps in the electrocatalysis for formic acid oxidation on platinum [J]. Ber Bunsenges Phys Chem, 1987, 91: 457-461.
- [34] Sun S G, Clavilier J. Electrochemical study on the poisoning intermediate formed from methanol dissociation at low index and stepped platinum surfaces [J]. J Electroanal Chem, 1987, 236: 95-112.
- [35] Beden B, Lamy C, Bewick A, et al Electroabsorption of methanol on a platinum electrode-IR spectroscopic evidence for adsorbed CO species [J]. J Electroanal Chem, 1981, 121: 343-347.
- [36] Fan C J, Fan Y J, Sun S G, et al Studies of surface processes of electrocatalytic reduction of CO₂ on Pt (210), Pt(310) and Pt(510) [J]. Science In China Series B-Chemistry, 2007, 50 (5): 593-598.
- [37] Chen Ai-cheng, Sun Shi-gang Dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt single crystal electrode [J]. Progress in Natural Science—Communication of State Key Laboratory, 1994, 4: 823-829.
- [38] Fan Y J, Zhou Z Y, Sun S G, et al Kinetics of dissociative adsorption of ethylene glycol on Pt(100) electrode surface in sulfuric acid solutions [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4659-4666.
- [39] Markovic N M, Avramov-Ivic M L, Marinkovic N S, et al Structural effects in electrocatalysis: Ethylene glycol oxidation on platinum single-crystal surfaces [J]. J Electroanal Chem, 1991, 312 (1/2): 115-130.
- [40] Yang Y Y, Sun S G Effects of Sb adatoms on kinetics of electrocatalytic oxidation of HCOOH at Sb modified Pt(100), Pt(111), Pt(110), Pt(320) and Pt(331) surfaces—An energetic modeling and quantitative analysis [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106: 12499-12507.
- [41] Yang Y Y, Sun S G, Gu Y J, et al Surface modification and electrocatalytic properties of Pt (100), Pt (110), Pt(320) and Pt(331) electrodes with Sb towards HCOOH oxidation [J]. Electrochim Acta, 2001, 46: 4339-4348.
- [42] Yang Y Y, Zhou Z Y, Sun S G In situ FTIR studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(110) electrode modified with antimony adatoms [J]. J Electroanal Chem, 2001, 500 (1/2): 233-240.
- [43] Sun S G, Chen A C, Huang T S, et al Electrocatalytic properties of Pt(111), Pt(332), Pt(331) and Pt (100) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions [J]. J Electroanal Chem, 1992, 340: 213-226.
- [44] Amand D, Clavilier J. Electrochemical behavior of the (110) orientation of a platinum surface in acid medium—the role of anions [J]. J Electroanal Chem, 1989, 263: 109-126.
- [45] 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]. Electrochim Acta, 1994, 39 (7): 969-973.
- [46] Fan Y J, Zhou Z Y, Sun S G In situ time-resolved

- FTRS study of adsorption and oxidation of ethylene glycol on Pt(100) electrode [J]. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(18): 1995-1998
- [47] Sun Shi-gang, Clavilier J. The electrocatalytic properties of platinum single crystal (210), (310) and (610) stepped surface in formic acid oxidation [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1990, 11(9): 998-1002
- [48] Sun S G Thèse de Doctorat d'Etat [J]. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). 1986
- [49] Tian Na Electrochemical preparation and high performance of platinum and palladium nanocatalysts with high-index facets [D]. Xiamen: Xiamen University, 2007.
- [50] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G Electrochemical preparation of Pd nanorods with high-index facets [J]. Chem Commun, 2009, 11: 1502-1504.
- [51] Zhou Z Y, Tian N, Sun S G, et al Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method [J]. Faraday Discussions, 2008, 140: 81-92
- [52] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al Electrochemical preparation of platinum nanorod assemblies with high surface enhanced Raman scattering activity [J]. Chem Commun, 2006, 4090-4092
- [53] Pangarov N A, Vitkova S D. Preferred orientation of electrodeposited iron crystallites [J]. Electrochim Acta, 1966, 11, 1719-1731.
- [54] Pangarov N A. Preferred orientations in electrodeposited metals [J]. J Electroanal Chem, 1965, 9: 70-85.
- [55] Pangarov N A. On the crystal orientation of electrodeposited metals [J]. Electrochim Acta, 1964, 9: 721-726.
- [56] Chen Yan-xin Electrochemically shape-controlled synthesis of Fe nanoparticles, their structural characterization and properties [D]. Xiamen: Xiamen University, 2009.
- [57] Tohru Watanabe. Nano-plating [M]. Translated by Chen Zhu-ping, Yang Guang Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [58] Zhou Shao-min Metal electrodeposition—Theory and research methods [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.

Progresses in Electrocatalysis of Nanomaterials—Tuning the Surface Structure and Property of Electrocatalysts

JIANG Yan-xia, TIAN Na, ZHOU Zhi-you, CHEN Sheng-pei, 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 property of an electrocatalyst depends strongly on its surface structure. The study of surface structure-catalytic functionality is the base of design and preparation of electrocatalysts of high activity, high stability and high selectivity at microstructure level. In this paper, based mainly on our results concerning hydrogen and oxygen adsorption-desorption, ethylene glycol oxidation and CO₂ reduction, the research progresses in tuning the surface structure and property of electrocatalysts are summarized. This paper overviews firstly the cyclic voltammetric characteristics, electrocatalytic properties of platinum single crystal planes lying on different crystallographic zones of the unit stereographic triangle of face-centered cubic (fcc) metals. Next, the innovation of electrochemical methods to control the surface structure and growth of metal nanocrystal is introduced. And finally, the synthesis and property of Pt and Fe nanocrystal catalysts of open surface structure with high catalytic activity and high stability are reviewed.

Key words: Pt; Fe; single crystal; open surface structure; electrocatalysts; shape and surface structure controlled synthesis