[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201601211

www.whxb.pku.edu.cn

电位置换反应在空心结构Pt基燃料电池纳米催化剂中的研究进展

杨 翼¹ 罗来明¹ 杜娟娟¹ 张荣华¹ 代忠旭^{2,*} 周新文^{1,*}⁽¹⁾三峡大学生物与制药学院, 湖北 宜昌 443002; ⁽²⁾三峡大学材料与化工学院, 湖北 宜昌 443002)

摘要: Pt基催化剂是质子交换膜燃料电池难以替代的催化剂, 然而低储量高成本的Pt严重制约其商业化进程。如何在减少贵金属Pt用量的同时提高其电催化性能是该领域的核心问题之一。空心结构纳米催化剂活性面积大, 催化活性高, 稳定性好且显著减少贵金属的用量, 其制备方法众多, 其中电位置换法无需额外的去核、无需对模板表面进行功能化且易于控制, 是制备空心结构纳米材料的主要方法。本文综述了近年来国内外利用电位置换反应制备空心Pt基纳米催化剂的最新进展, 并对其发展和应用前景进行了展望。

关键词: Pt基催化剂; 空心结构; 电位置换反应; 质子交换膜燃料电池

中图分类号: O643.36

Hollow Pt-Based Nanocatalysts Synthesized through Galvanic Replacement Reaction for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

YANG Yi¹ LUO Lai-Ming¹ DU Juan-Juan¹ ZHANG Rong-Hua¹
DAI Zhong-Xu^{2,*} ZHOU Xin-Wen^{1,*}⁽¹⁾College of Biological and Pharmaceutical Science, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei Province, P. R. China;⁽²⁾College of Materials and Chemical Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, Hubei Province, P. R. China)

Abstract: Pt-based nanocatalysts are irreplaceable for proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), while the low reserves and high cost of Pt severely impede their commercialization. Tremendous efforts have been devoted to reduce the amount of precious metals and improve their electrocatalytic performance at the same time. Nanocatalysts with a hollow interior possess a large active area, high catalytic activity, good stability, and significantly reduce the amount of noble metal. The synthesis methods for their preparation are various, wherein the galvanic replacement reaction without additional procedure to remove the core, without the functionalization to the template surface and with ease of control, is the main method to prepare hollow structural nanocatalysts. We review the recent developments of hollow Pt-based nanocatalysts synthesized by the galvanic replacement reaction. The further challenges and developments of hollow Pt-based nanocatalysts are also discussed.

Key Words: Pt-based nanocatalyst; Hollow structure; Galvanic replacement reaction; Proton exchange membrane fuel cell

1 引言

质子交换膜燃料电池(PEMFC)由于具有低温操

作、高能量密度、快速启动等优点, 是目前最有可能应用于电动车和移动端的电源, 受到了人们

Received: December 3, 2015; Revised: January 18, 2016; Published on Web: January 21, 2016.

*Corresponding authors. ZHOU Xin-Wen, Email: xwzhou@ctgu.edu.cn; Tel: +86-717-6395580. DAI Zhong-Xu, Email: Daizx@ctgu.edu.cn; Tel: +86-717-6397505.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21403126, 21503120).

国家自然科学基金(21403126, 21503120)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

广泛关注，但是其商业化应用需要进一步提升电池性能、延长使用寿命、降低成本^{1,2}。在质子交换膜燃料电池中，Pt基纳米材料是质子交换膜燃料电池(PEMFC)难以替代的催化剂，但由于Pt属于贵金属，储量低、成本高，严重制约了燃料电池的商业化进程。如何在减少贵金属Pt用量的同时提高其电催化活性一直是科学工作者研究的热点内容之一³。

目前在减少贵金属Pt用量方面的研究主要集中在以下几个方面：(1) 提高单位贵金属Pt的催化活性。2007年，厦门大学孙世刚课题组⁴发展了一种纳米晶体表面结构控制和生长的电化学方法，采用方波电位处理Pt纳米球，成功制备了具有高

指数晶面结构的二十四面体Pt纳米晶体，该二十四面体Pt纳米晶体对乙醇和甲酸的催化活性明显优于商业化的Pt/C催化剂，在燃料电池和各种电催化应用中具有很重要的价值。控制合成具有高活性的高指数晶面Pt纳米催化剂是提高单位贵金属Pt的催化活性研究方向之一⁵；(2) 合金化形成PtM合金催化剂。合金化是常见的减少贵金属Pt用量的方法之一⁶，PtRu⁷、PtNi⁸、PtPb⁹、PtCu¹⁰、Pt-Pd¹¹、PtAu¹²、PtAg¹³、PtSn¹⁴等二元合金在阳极催化氧化过程中表现出较好的催化性能，其它多元合金如PtCoCu¹⁵、PtRuFe¹⁶、PtPdAu¹⁷、PtRuCuW¹⁸等也均有报道。新引入的合金元素M既能减少Pt的用量也能通过双功能机理来提高Pt的催化性

杨翼，1990年生。2014年本科毕业于三峡大学化学工程与工艺专业，2014年至今就读于三峡大学生物与制药学院物理化学专业硕士研究生。主要研究方向为负载型Pt基直接醇类燃料电池阳极催化剂的合成、表征及应用。参与国家自然科学基金项目2项。

罗来明，1993年生。2015年本科毕业于三峡大学生物工程系，2015年至今就读三峡大学生物与制药学院化学专业硕士研究生。主要研究方向为直接醇类燃料电池阴极催化剂合成、表征及应用。参与国家自然科学基金1项。先后曾获得湖北省优秀本科毕业论文，全国学生制药工程研究征文比赛三等奖。

杜娟娟，1989年生。2013年本科毕业于三峡大学化学专业，2013年至今就读于三峡大学物理化学专业硕士研究生。主要研究方向为直接醇类燃料电池阳极催化剂合成、表征及应用。参与国家自然科学基金项目2项。

张荣华，1980年生。2003年本科毕业于三峡大学化学教育专业，2009年博士毕业于厦门大学化学化工学院物理化学专业。现为三峡大学生物与制药学院硕士研究生导师、副教授，中国化学会会员。主要从事无机材料的合成及表征、电化学生物传感器等方面的基础研究。主持国家自然科学基金1项，湖北省教育厅项目1项。

代忠旭，1968年生。1991年本科毕业于华中师范大学化学系，2001年博士毕业于武汉大学化学与分子科学学院。现为三峡大学材料与化工学院副院长、教授。主要从事醇类燃料电池阳极催化剂设计与制备、锂离子电池正极材料、金属腐蚀与防护、工业废水处理等电化学领域相关的科研工作。

周新文，1980年生。2002年本科毕业于三峡大学化学教育专业，2009年博士毕业于厦门大学化学化工学院物理化学专业，阿尔伯特大学化学与材料工程系博士后。现为三峡大学生物与制药学院硕士研究生导师、教授，湖北省“楚天学者计划”楚天学子，中国化学会会员。主要从事电催化、能源电化学、电化学生物传感器等方面的基础研究。主持国家自然科学基金1项，湖北省教育厅重点项目1项。

能；(3) 特殊结构和形貌的Pt基纳米催化剂。对催化剂而言，起催化作用的主要是表面层原子，催化剂内部材料往往无法发挥作用而被浪费。基于这一想法，研究者们采用贱金属M作为核，贵金属Pt作为壳，控制合成了M@Pt核壳结构纳米催化剂¹⁹和空心结构Pt基纳米催化剂^{20,21}。除了核壳和空心结构，制备单原子层的Pt催化剂也极大地提高了Pt催化剂的单位催化效率²²。此外，控制合成纳米框架等特殊形貌结构的Pt基纳米催化剂也是目前研究较为深入的方向⁸。(4) 非Pt催化剂。非Pt催化剂是减少贵金属用量最有效的方法，近几年得到了广泛的关注²³⁻²⁵，但非Pt催化剂的催化活性、稳定性等均有待提高，还有待进一步研究。

空心结构Pt基催化剂在显著减少贵金属Pt用量的同时，因其在制备过程中产生的多孔结构，其中空内面和壳层外面均可提供活性位点，大大提高其活性面积和催化活性，其刚性结构也使其具备较好的稳定性，拥有较大的发展应用前景。本论文对空心结构Pt基纳米催化剂的不同合成方法进行了总结归纳，重点综述了近年来电置换反应在制备空心结构纯Pt以及Pt基合金催化剂中的研究进展。

2 空心结构Pt基纳米催化剂的合成方法

Pt基空心结构纳米催化剂的合成方法主要分为四类²⁶。(1) 硬模板法：逐层组装法²⁷、化学沉积法²¹、介孔壳浇铸法²⁸等；(2) 软模板法：乳液滴模板²⁹、表面活性剂模板法³⁰、高分子聚合物模板法³¹、气泡模板法³²等；(3) 牺牲模板法：电置换法³³、柯根达尔效应³⁴；(4) 无模板法³⁵等。

金属硬模板因为控制合成简单，模板去除方便而被广泛青睐。Li等³⁶以Ag为硬模板，以非离子表面活性剂Brij58为软模板，成功合成了Ag@Pt结构，然后利用硝酸，选择性刻蚀Ag核，从而制备出多孔Pt空心纳米催化剂。Zhang等²¹以纳米立方体和正八面体Pd为模板，首先在其表面沉积几层Pt原子，然后将Pd模板刻蚀去除，得到Pt纳米笼。Si、C等无机非金属材料价格低廉，简单易得，是制备空心结构催化剂较为广泛使用的模板。Atae-Esfahani等³⁷以Si纳米粒子为硬模板，以三嵌段共聚物F127为保护剂，合成了Si@Pt核壳结构，之后用氢氟酸刻蚀去掉Si核，制备出空心Pt纳米催化剂。Yang等³⁸以胶态碳球为模板，

通过湿法浸渍，在氢气和氩气混合气氛中还原，当产物与空气接触瞬间，碳球核发生自氧化燃烧，得到空心Pt纳米结构。Galeano等³⁹首先以Si纳米球为模板，得到N掺杂空心碳纳米球，然后通过超声辅助浸渍法制备得到掺杂空心碳纳米球负载纳米Pt催化剂。硬模板方法在去除模板的过程中可能会破坏产物最终的结构。

表面活性剂、乳液、胶团胶束等在制备纳米材料中使用广泛。Chu等²⁹采用微波辅助多元醇法，用乙二醇作还原剂，十二烷基磺酸钠(SDS)作保护剂和稳定剂，借助软模板法，成功制备出三明治空心结构的PtPd纳米催化剂，该结构具有多孔性和完整性，从而保护Pd不被氧化和溶解。表面活性剂C₁₈N₃用来合成空心结构Pt纳米球也有报道⁴⁰。软模板方法很难调控产物的结构，比如形貌、空心大小等，具有一定的偶然性。

电置换反应是一种原位牺牲模板法，利用电置换法制备空心结构的Pt基纳米催化剂的机理如下(如示意图1)：由于氧化还原电势的差异，电极电势较低的金属纳米模板M(常见有Co、Ni、Cu等)与Ptⁿ⁺发生电置换反应，且反应优先发生在M模板纳米颗粒表面能较高的晶面。每还原出一个Pt原子要消耗掉若干个M原子，因此被置还原出来的Pt原子周围会形成暂时的空洞，空洞的存在使得其周围M原子的配位数降低，进一步增强了这些M原子的反应活性，促使其继续参与置换反应。随着反应的进行，Pt原子与M金属模板的合金化及去合金化过程会在模板纳米颗粒表面产生更多空洞，并逐步扩散到整个合金纳米颗

示意图1 电置换反应合成空心Pt基纳米催化剂的原理示意图

Scheme 1 Schematic illustration of the formation of Pt based hollow structure via galvanic replacement reaction catalyst

粒的内部进而形成空心结构纳米颗粒。当模板消耗完全时, 得到空心纯Pt催化剂; 当模板金属M过量时, 则得到空心的二元PtM催化剂。同理, 若将金属模板M置于 Pt^{n+} 和另一种金属离子 N^{n+} (N电极电势高于M)中时, 调控 Pt^{n+} 和 N^{n+} 的量即可得到二元空心PtN和三元空心PtMN纳米催化剂^{41,42}。电置换法具有效率高、无需额外的去核过程, 不需要对模板表面进行功能化以及产物稳定不易被破坏, 结构易于控制等优点^{3,43}, 因此它在空心Pt基燃料电池纳米催化剂制备方面有着广泛的应用。

3 电置换反应合成空心Pt基纳米催化剂的研究进展

3.1 纯Pt催化剂

2004年, Liang等⁴⁴以Co为原位牺牲模板, 首次合成了空心结构Pt纳米球, 由图1A可知, 该空心结构Pt纳米球具备多孔不完整的壳层, 从而大大增大了其催化活性面积。空心结构Pt纳米球甲醇氧化的电催化活性是实心Pt纳米球的2倍(图1B)。Wan等⁴⁵采用类似的方法, 先将Co纳米粒子负载于石墨烯上, 通过原位电置换反应, 合成出悬挂在石墨烯上的空心Pt纳米催化剂, 由于与石墨烯间的协同效应和良好的分散性, 其催化氧化甲醇的活性约为空心Pt催化剂的3倍。用纳米Co作为原位模板得到空心Pt纳米球在葡萄糖生物传感器方面的应用也有报道⁴⁶。

Ni^{2+}/Ni 电极电位和 Co^{2+}/Co 电极电位相近, 也常被用作电置换反应的模板。Wang等⁴⁷先在旋

转玻碳电极上电化学沉积Ni纳米粒子, 然后在除氧的 K_2PtCl_4 溶液中, 以Ni纳米粒子为模板, 通过电置换反应, 制备出核壳结构的Ni@Pt纳米粒子, 之后在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中除去剩余的Ni, 从而得到Pt空心结构纳米粒子。该空心结构的Pt纳米粒子拥有高催化活性和持续的高稳定性, 通过密度泛函计算深入探究发现, 晶格收缩和由于柯根达尔效应引发的组分扩散是其氧还原催化活性保持稳定的重要原因。

在电置换反应中, 最终产物的结构是由模板来控制的, 除了空心纳米球之外, 如果采用纳米线作为模板, 则可以得到空心结构的纳米管。Liang等⁴⁸以Te纳米线为模版, 通过电置换反应, 控制合成超薄高纵横比的一维Pt和Pd的纳米管和纳米线, 他们用乙二醇(EG)作为溶剂来控制反应速率, 同时发现金属前驱体的化合价对控制合成Pt纳米管PtNTs、Pt纳米线PtNWs有着重要的影响, 当前驱体为四价的 H_2PtCl_6 时, 得到的是Pt纳米管, 当加入的是二价 Pt^{2+} 前驱体时, 得到Pt纳米线。

纳米Ag由于其合成方法成熟、 Ag^+/Ag 电极电位适中、形貌易控制等优点, 是制备Pt空心催化剂常用的另一种模板。Chen等⁴⁹以Ag纳米球为模板, 利用电置换反应, 在室温下制备出PtAg空心球, 然后加入 NH_4OH 溶液, 去除PtAg空心球中的Ag组分, 得到具有纳米孔道的不完整壳层结构的Pt空心球(图2A)。由于特殊的孔道结构, 其球体内部均可提供催化活性位点, 空心Pt纳米催化

图1 (A) Pt空心纳米球(a, b)和实心纳米簇(c, d)透射电子显微镜图(TEM); (B) 空心(实线)和实心(虚线)Pt纳米球玻碳电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ 溶液中的循环伏安曲线(CV)⁴⁴

Fig.1 (A) Transmission electron microscopy (TEM) images of Pt hollow nanospheres (a, b), and solid nanoclusters (c, d); (B) cyclic voltammograms (CV) of Pt solid nanoclusters (dashed line) and hollow nanospheres (solid line) on a glass carbon electrode in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CH}_3\text{OH}$ solution⁴⁴

图2 (A) AgPt空心纳米粒子(a, b)和壳层有纳米孔道的Pt空心纳米粒子(c, d)的TEM图; (B)商业化Pt催化剂、空心AgPt和有纳米孔道的空心Pt催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 中的氧还原极化曲线⁴⁹

Fig.2 (A) TEM micrographs of the hollow AgPt nanoparticles (a, b) and hollow Pt shell with nanochannels (c, d); (B) polarization curves for the oxygen reduction reaction on the commercial Pt catalyst, hollow AgPt shell, and the hollow Pt shell with nanochannels in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$.⁴⁹

剂拥有优越的氧还原催化活性(见图2B)。Xiao等⁵⁰用微波辅助法制备出不同直径的Ag纳米线,然后与 H_2PtCl_6 发生电位置换反应,用 NH_4OH 溶液去除Ag模板,用 HNO_3 除去AgCl后得到Pt纳米管。电催化性能测试发现直径为100 nm的Pt纳米管催化活性最佳,约为商业化Pt黑催化剂的1.6倍,体现出优异的催化性能。Kim等⁵¹用类似的方法,采用改良的多元醇还原法,分别制备出Ag纳米球和Ag纳米管,然后与 Pt^{2+} 发生电位置换反应,在Ag纳米球和纳米管表面置换出Pt,再加入硝酸溶解未被置换的Ag,从而得到Pt空心纳米球和纳米管。同时,他们也在制备的Ag纳米管中同时加入 Pt^{2+} 和 Au^{2+} ,制备出PtAu纳米管。

Ag模板的去除大多都选择采用化学刻蚀的方法,然而该方法操作繁琐,且可能会有杂质残留。Jang等⁵²以柠檬酸钠二水合物为还原剂,无需表面活性剂,还原 AgNO_3 得到直径为60 nm的Ag纳米小球,然后加入 H_2PtCl_6 溶液,通过电位置换反应制备出核壳结构的Ag@Pt,然后对样品施加1064 nm的皮秒脉冲激光照射,除去Ag核得到空心的Pt纳米小球。激光照射法清洁无污染,是一种有发展前景的模板刻蚀方法。

从上面的文献综述可以看出,在合成空心结构纯Pt纳米催化剂时,原位模板(比如纳米Co、Ni、Ag、Ti等)自身都牺牲掉,在最终的产物里面只剩下纯Pt,并且空心Pt催化剂的结构完全由模板的结构决定。因此,选择形貌容易控制、电极电位合

适的原位模板在电化学置换反应中至关重要。

3.2 二元Pt基纳米催化剂

研究表明,由于电子效应、几何效应和协同效应,Pt基二元催化剂比纯Pt催化剂拥有更好的催化性能及更好的稳定性⁵³。通过调节模板与前驱物的比例以及还原剂的用量等参数,电位置换反应也被广泛用来制备二元空心结构Pt基纳米催化剂。

3.2.1 PtPd

Huang等⁵⁴以 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 为前驱体,以NaI为调整剂,采用一步水热法首先制备出Pd纳米立方体,然后与 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 发生电位置换反应,得到PtPd空心立方体结构,同时,他们也研究了不同卤素离子和温度对产物的影响。Xia等⁵⁵以Pd纳米立方体,以柠檬酸为还原剂,综合利用电位置换法和共还原法,制备出PtPd纳米笼(图3),他们发现高浓度的 Br^- 和 PtCl_4^{2-} 可以促进增强电位置换反应过程,从而形成空心纳米笼结构,如果将还原剂由柠檬酸换为还原性较强的抗坏血酸,由于共还原作用增强,得到PtPd纳米枝晶。由此可知,电位置换反应程度和共还原的强度控制直接影响了目标催化剂的结构。Hong等⁵⁶采用类似的方法以正八面体和立方体形貌的Pd纳米晶体为模板,通过调控还原剂的量从而控制共还原过程与电位置换反应的程度,分别制备出PtPd空心纳米笼和树枝状核壳结构的Pt@Pd纳米催化剂,在氧还原催化时,PtPd空心纳米笼表现出更加优异的性能。在此基础上,Lai等⁵⁷利用Co、Pd和Pt电位的不同,

图3 PtPd合金纳米笼的形貌、结构和组成表征图
Fig.3 Characterizations of morphology, structure, and composition of the PdPt alloy nanocages

(A) scanning electron microscope (SEM) image, (B) high angle of annular dark field-scanning transmission electron microscope (HAADF-STEM), (C) energy dispersive X-ray (EDX) mapping and line-scan profile, (D) high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image⁵⁵

通过两步电位置换得到了Pt含量可控的空心PtPd纳米催化剂。

Wang和Yamauchi⁵⁸以三嵌段共聚物F127为辅助剂, 抗坏血酸为还原剂, 同时利用电位置换和共还原过程, 通过简单的一步反应制备出外部为多孔树枝状的PtPd金属纳米粒子, 然后利用选择性化学刻蚀, 用浓硝酸刻蚀内部的Pd核, 形成中空PtPd金属纳米笼。在Pt的生长过程中, F127起结构导向作用, 由于在其内部和外部都具有充足的活性位点, 在催化氧化甲醇时, 相对其他Pt基催化剂拥有更高的催化活性和稳定性。

3.2.2 PtAu

Liang等⁵⁹以Co为牺牲模板, 用简单的一步法, 成功合成一维空心管状结构和空心球形的PtAu纳米催化剂, 他们仅仅通过改变柠檬酸的浓度从而获得不同大小和形貌的空心结构。在该方法中, 作为模板的Co纳米粒子完全消耗掉, 产物中不含有模板成分。通过调节原位模板与反应物的量可以得到产物含有模板的合金催化剂。

Lee等⁶⁰采用分步法, 首先以Ag纳米粒子为模板, 通过电位置换反应, 制备出三组分合金纳米粒子Ag/Au/Pt, 然后用硝酸选择性去合金, 去除

Ag组分, 得到多孔空心结构的Au/Pt合金催化剂, Au和Pt的原子量可以通过简单地调控HAuCl₄和H₂PtCl₆的量控制, 研究发现, Au和Pt的原子比为2:1时, 催化性能最好。该结构催化剂由于集团效应从而有效地抑制CO中毒现象, 极大地增强了甲酸催化性能。You等⁶¹同样以Ag为种子, 通过电位置换反应, 制备出海胆状空心结构的Au, 然后以抗坏血酸(AA)为还原剂, 制备出粒径约2 nm的Pt纳米粒子附着在Au上, 通过调控Pt前驱体H₂PtCl₆的量从而控制Au上Pt的负载量(图4A)。研究发现, 当Pt的含量为10%时, 该催化剂催化氧化甲醇性能最佳。海胆状空心结构的AuPt催化剂由于Au的特殊结构, 无需其他载体负载, 且与Au一起形成强烈的相互作用, 拥有较高的活性面积, 具备高催化活性和稳定性(图4B)。

以Te纳米线为模板, 同样能得到空心结构Pt基纳米管。Cai等⁶²采用中间模板引导法, 以Te纳米线为模板, 先通过电位置换反应, 制备出Pt/Te核壳纳米结构, 然后以此为结构框架和还原剂, 通过异质生长, 将Au生长在Pt/Te核壳纳米结构上, 从而成功制备了准一维异质结的Au/PtAu多孔纳米管。氧还原催化研究发现, 当Pt和Au的原子比为7:1时, 该催化剂具有最佳氧还原催化活性和稳定性。以Ti纳米线为模板得到的AuPt纳米线对甲醇氧化同样表现出比纯Pt纳米管和商业催化剂更好的性能⁶³。

除了Co、Ag和Te等原位牺牲模板, 纳米Au本身也能作为模板来合成PtAu空心结构催化剂。Seo和Song⁶⁴以十面体Au为模板, 通过电位置换反应的精确控制, 加入适量的AgNO₃, 得到两头空心、中间为十面体Au的Ag-Au-Ag棒状结构, 之后以H₂PtCl₆为前驱体, 加入适当的H₂PtCl₆, 最终得到两头空心、中间被Au隔开、外壳为PtAu合金的棒状结构催化剂。Straney等⁶⁵以三棱锥形Au为基底模板, 利用电镜和¹⁹⁵Pt核磁共振(NMR)探究了Pt与其发生电位置换反应形成PtAu纳米框架结构和核壳结构的机理, 研究发现, 增大反应体系pH值到8.6后, OH⁻与[PtCl₆]²⁻结合后会使其还原电位增大, 与Au三棱锥反应得到PtAu空心纳米结构。

3.2.3 PtAg

由于Ag纳米立方体的合成工艺较为成熟⁶⁶, 以立方体Ag作为原位模板来控制合成空心PtAg催化剂的报道较多。Chen等⁶⁷以Ag纳米立方体为模

图4 (A) 空心海胆状纳米金(HNU)的SEM (a)和TEM (c)图, 空心结构PtAu的SEM (b)和TEM (d)图, PtAu的EDX图(e); (B) Pt/C、铂黑、PtAu催化剂在(a) 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄和(c) 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH中的CV曲线, 五种催化剂电化学活性面积(b) (ECSA)及催化活性对比(d)⁶¹

Fig.4 (A) SEM (a) and TEM (c) images of Au hollow nanourchin (HNU), SEM (b) and TEM (d) images of PtAu HNUs, EDX mapping (e) of PtAu HNU; (B) CV curves obtained for the Pt black, Pt/C, and PtAu HNUs in (a) 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ and (c) 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ + 0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH; electrochemical surface area (ECSA) (b) and specific activity and mass activity of the five catalysts (d)⁶¹

板, 通过电位置换反应, 调控Pt前驱体Na₂PtCl₆的量, 制备出形貌不同的PtAg纳米盒。随后, Bansal等⁶⁸用类似的方法制备出Pt空心结构纳米催化剂。他们研究了Pt空心结构纳米催化剂中模板Ag的含量对催化析氢的影响。Zhang等⁶⁹以Ag纳米立方体为模板, 与K₂PtCl₆发生电位置换反应, 通过反应中加入不同量的HCl, 在Ag纳米立方体表面沉积不同结构的AgCl二次模板, 从而来控制合成空心纳米盒、二聚、三聚以及爆米花结构的Pt/Ag纳米催化剂。由于具备较大的空隙和多孔壁, 该催化剂拥有较大的比表面积和优异的甲醇氧化催化活性(图5)。此外, 用Ag纳米管⁷⁰、Ag纳米棱柱⁷¹、Ag纳米胶体⁷²、Ag纳米树突⁷³等为模板来制备空心结构PtAg纳米催化剂也有报道。用纳米Ag为模板得到的空心结构PtAg纳米球同样也是一种较好的无酶型葡萄糖生物传感器⁷⁴。

Hou等⁷⁵用油胺还原AgNO₃得到Ag纳米粒子, 然后与K₂PtCl₆发生电位置换反应得到Ag@Pt核壳结构, 之后通过活性炭负载, 得到Ag@Pt/C, 利用Ag核在固体基质上由内向外的扩散作用, 三周后, 得到空心结构的PtAg纳米催化剂。同时, 他们将核壳结构的Ag@Pt在HClO₄中进行氧还原测试发现, 随着扫描循环次数的增多, 其

电化学活性面积和氧还原半波电位都是不断变大的, 对扫描后的活性物质进行透射电镜测试发现, 核壳结构的Ag@Pt已经变为空心结构。由此得出, 对比自发地由内向外扩散, 电化学处理Ag能大大加快扩散速率。

3.2.4 PtCo

在用Co纳米粒子制备空心结构Pt纳米球的基础上⁴⁴, Vasquez等⁷⁶首先还原CoCl₂得到Co纳米粒子, 然后以Co纳米粒子为原位模板, 加入K₂PtCl₆, 首次制备出超顺磁的PtCo二元空心纳米球, 并表现出较好的高温稳定性。他们发现, 还原剂NaBH₄和保护剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的量对其形貌和结构的控制至关重要(图6)。我们同样以Co为模板, 合成了PtCo空心纳米链⁷⁷⁻⁸⁰, 并采用电化学原位红外技术, 以CO为分子探针, 研究了一维PtCo纳米材料上CO表现出的异常红外现象以及甲醇分子的电催化氧化历程。

利用Co的磁性性质, Sun等⁸¹采用一种改进的电位置换反应, 以Co纳米粒子为模板, 以K₂PtCl₆为前驱体, 利用电位置换反应形成CoPt空心纳米小球, 在其成核过程中外加磁场, 从而制备出长度可控的线性CoPt空心纳米链。对其进行磁性测试研究发现, 一维纳米链生长的各向异性是它能

图5 Pt/C、空心Pt/Ag纳米盒、纳米二聚体以及爆米花结构在(A) 1.0 mol·L⁻¹ HClO₄和(C) 1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH + 1.0 mol·L⁻¹ KOH中的CV曲线; (B) 各种催化剂的ECSA和(D)单位质量催化活性对比图⁶⁹

Fig.5 CVs of Pt/C, Pt/Ag hollow nanoboxes, dimers, and popcorns in (A) 1.0 mol·L⁻¹ HClO₄ and (C) 1.0 mol·L⁻¹ CH₃OH + 1.0 mol·L⁻¹ KOH; (B) ECSA of each catalyst; (D) mass activity of each catalyst⁶⁹

图6 (a, b) 空心CoPt纳米球TEM图, (c) 图(b)中纳米球的能谱图, (d) Co原位模板的TEM图, 反应(e) 1 min和(f) 5 min后的TEM图, (g) 300 °C热处理之后的TEM图⁷⁶

Fig.6 (a, b) TEM images of CoPt hollow spheres, (c) energy spectrum for the sphere in (b), (d) TEM image of Co *in-situ* template, TEM images of samples taken after reaction of (e) 1 min and (f) 5 min, (g) TEM images of samples after heating treatment at 300 °C⁷⁶

够被良好控制的主要原因。Co纳米线被用来做为牺牲模板制备出蠕虫状的CoPt纳米管也有报道⁸²。

3.2.5 PtCu

油胺是制备特殊结构纳米催化剂常用的溶剂。Xia等⁸³以油酰胺为溶剂、还原剂和稳定剂, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向剂, 采用简单的一步水热反应, 制备出立方体纳米笼结构的PtCu₃, 对该催化剂形成机理研究发现, 立方体结构的Cu首先被还原出来, 之后经过电置换反应置换出Pt, 最后形成立方体纳米笼结构的PtCu₃ (图7A)。该催化剂具备较大的活性面积, 从而拥有对甲醇较好的电催化氧化性能(图7B)。Ding等⁸⁴用高浓度的CuCl₂、葡萄糖、油胺酸和Pt前驱体, 利用Ptⁿ⁺与Cu纳米结构的电置换反应, 制备了一种十二面体菱形纳米框架结构的PtCu催化剂, 因为该催化剂高度开放的结构, 其对甲醇的电催化氧化性能较商业化Pt/C有绝对的优势。

Du等⁸⁵以Al为硬模板, 电化学沉积Cu后用硝酸刻蚀Al后得到Cu纳米管, 然后以Cu纳米管为模板, 利用电置换反应, 经过酸刻蚀和热处理后, 制备出PtCu纳米管, 结构表征发现, 该催化剂拥有Pt@PtCu核壳层级结构。甲酸催化氧化测

图7 (A) PtCu_3 纳米笼的 TEM 图, (B) PtCu_3 纳米笼、 PtCu_x 实心纳米粒子以及 $\text{Pt}(\text{JM})$ 催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 和 (c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 中的循环伏安曲线以及 (d) 0.75 V 时的计时电流 ($J-t$) 曲线⁸³

Fig.7 (A) TEM of PtCu_3 nanocages, (B) CVs of PtCu_3 cubic nanocages, PtCu_x solid nanoparticles, and $\text{Pt}(\text{JM})$ in (b) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ and (c) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$, (d) chronoamperometry ($J-t$) curves at 0.75 V ⁸³

试表明, 该结构催化剂对比商业化 Pt/C 催化剂有更加优良的催化性能, 加速老化测试发现其耐久性约是商业化 Pt/C 的 10 倍。Su 等⁸⁶用化学还原法制得 Cu 纳米线, 利用电位置换反应得到空心结构 PtCu 纳米线, 对其进行氧还原电催化研究发现, 该催化剂是商业化催化剂催化活性的 10 倍, 是美国能源部 2015 年目标 ($0.72 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ Pt @ } 0.9 \text{ V}$) 的三倍。Liu 等⁸⁷采用类似的方法并结合去合金化手段得到了空心结构 PtCu 纳米线, 同样表现出较好的氧还原性能。Wang 等⁸⁸以 Cu 纳米粒子为牺牲模板, 利用改良的电位置换法, 首次在非有机的水相中成功制备出 PtCu 空心纳米催化剂。当 Pt 和 Cu 的摩尔比为 1:2 时, 其氧还原催化活性最佳, 高达 $1286 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

3.2.6 PtNi

在 PtCo 空心结构催化剂的基础上, 我们采用连续还原法, 首先用 NaBH_4 还原制备出 Ni 纳米粒子, 然后以其为模板, 采用电位置换反应, 制备出空心结构且单分散的 PtNi 纳米粒子(图 8), 与采用共还原法制备的实心 PtNi 纳米粒子和商业化 Pt/C 催化剂相比, 空心结构的 PtNi 催化剂具有更好的甲醇催化氧化性能⁸⁹。Shan 等⁹⁰采用类似的方法制备得到直径可调的 PtNi 空心纳米球, 研究其生长机理发现, 生长过程中的 Ni-B 作为电位置换反应的牺牲模版。Hu 等⁹¹以同样的方法加入氧化石墨, 制备得到还原氧化石墨烯负载的 PtNi 空心纳米催化剂, 甲醇催化氧化测试得知, 其拥有优异

的催化性能和良好的稳定性。用这种方法得到的 PtNi 空心球也是一种较好的氧还原催化剂⁹²。采用 Ni 纳米线作为模板, 同样能得到空心 PtNi 纳米线⁹³, 这种纳米线对葡萄糖传感表现出更高的灵敏度。

Bae⁹⁴ 和 Dubau⁹⁵ 等选用 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 为前驱体, 利用 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 低还原电位的特性, 采用一步反应, 优先被还原出的 Ni 作为之后电位置换反应的模板, 进而制备得到空心结构的碳载 PtNi 纳米催化剂, 其氧还原催化活性和稳定性较商业化 Pt/C 催化剂有十分显著提升。

3.2.7 PtPb

Chen 等⁹⁶利用改进的电位置换反应法, 先用 NaBH_4 共还原 K_2PtCl_6 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 产物离心分离分散于水溶液后然后再次加入 K_2PtCl_6 和 NaBH_4 , 采用两步法, 无需加入表面活性剂和有机金属前驱体, 成功制备得到 PtPb/C 纳米催化剂。由于引入 Pb 后产生的几何效应和电子效应, 其对甲酸的催化氧化活性和稳定性远高于铂黑。Zhao 等⁹⁷以原位合成出的 Pb 纳米簇为自牺牲模板, 无需利用预先制备的模板, 通过电位置换反应制备出空心 PtPb 纳米球, 同时, 这些纳米球相互依附, 形成网状结构。通过不同比例 PtPb 催化剂的比较, $\text{Pt}_{33}\text{Pb}_{67}$ 空心纳米球催化氧化甲酸的性能最佳。用 Co 作为模板, 同样能得到空心结构的 PtPb 催化剂, 该催化剂可以用作电化学免疫传感器用来检测邻苯二甲酸二甲酯⁹⁸。

图8 (A) 不同结构PtNi纳米催化剂TEM图, (B) 不同结构PtNi纳米催化剂在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ 中PtNi-a/GC, PtNi-b/GC和Pt/C/GC电极上的CV曲线(a)及在0.45 V时的 $J-t$ 曲线(b)⁸⁹

Fig.8 (A) TEM images of different PtNi nanopheres; (B) CVs (a) of PtNi-a/GC, PtNi-b/GC, and Pt/C/GC electrodes in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{OH}$ and $J-t$ curves (b) obtained at 0.45 V⁸⁹

3.2.8 PtRu

PtRu是目前公认的直接甲醇燃料电池优异的二元Pt基合金催化剂, 空心结构PtRu纳米催化剂也有报道。Zheng等⁹⁹以Cu纳米线为牺牲模版, 以 H_2PtCl_6 和 RuCl_3 为前驱体, 利用电置换反应, 通过控制前驱体的加入量, 制备得到PtRu/NT和PtRu/CuNW。与PtRu/C对比, 三者中PtRu/NT拥有较大的ECSA值, 其催化氧化甲醇和抗CO中毒性能最好。Ye等¹⁰⁰利用静电作用力将空心Pt纳米球和极小的Ru纳米粒子组装得到空心PtRu纳米催化剂PtRu, 他们首先以Ag纳米球为模板, 通过电置换反应, 制备得到空心Pt纳米球, 粒径极小的Ru纳米粒子通过酸性条件下用 NaBH_4 还原 RuCl_3 得到。组装过程中Ru的加入大大提高了其电子和质子的传导率, 同时其对Pt壳表面的稀释效应促进了其催化活性, 当Pt与Ru摩尔比为2:1时, 其对甲醇的催化氧化活性最佳。

除了上述二元PtM ($M = \text{Pd}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Ru}$ 等)空心纳米催化剂之外, 采用电置换反应得到空心结构PtFe¹⁰¹、PtSe¹⁰²等催化剂也有报道。

从上述空心结构Pt基二元催化剂的电化学置换反应合成中可以看出, 该方法主要是通过两类模板来实现。一类方法是先控制合成得到一种电极电位比较低的原位牺牲模板(比如 $\text{Co}^{57,59,98}$, $\text{Ag}^{60,61,100}$, Ti^{63} , Cu^{99} 等), 再和两种金属前驱体反应, 模板完全消耗掉, 得到空心结构PtM($M = \text{Pd}^{57}$, $\text{Au}^{59-61,63}$, Pb^{98} , $\text{Ru}^{99,100}$ 等)催化剂。在这种方法里面, 就要求模板的电极电位比另两种金属前驱体对应的电极电位都要低, 同时模板的用量与金属前驱体的用量要匹配。另一类方法是选择金属M($M = \text{Pd}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Fe}, \text{Se}$ 等)作为原位模板, 控制M与Pt前驱体以及还原剂的用量, 最终得到了PtM合金催化剂, 如: PtPd^{54-58} 、 $\text{PtAu}^{64,65}$ 、 PtAg^{68-75} 、 PtCo^{76-82} 、 PtCu^{83-88} 、 PtNi^{89-95} 、 $\text{PtPb}^{96,97}$ 、 PtFe^{101} 、 PtSe^{102} 等。因此, 在电置换反应合成二元空心结构Pt基纳米催化剂过程中, 模板的选择、模板与前驱体的比例以及还原剂的用量是合成空心结构二元Pt基合金催化剂最关键的三个因素。

3.3 三元空心Pt基纳米催化剂

除了二元Pt基合金之外, 电置换反应也被

应用到三元 Pt 基合金催化剂的制备当中。Hong 等¹⁰³以 Co 为模板, 以 CuCl_2 和 H_2PtCl_6 为前驱体, 采用电位置换反应, 通过控制加入 CuCl_2 和 H_2PtCl_6 的量从而制备得到不同组分的 PtCuCo 空心纳米球。该催化剂对乙二醇的电催化活性远高于商业催化剂。Hao 等¹⁰⁴以 Te 纳米线为模板, 通过电位置换反应首先制备得到 TeIr 纳米管, 然后加入 Pt 前驱体 H_2PtCl_6 , 以抗坏血酸作为还原剂制备得到超长树枝状的 PtIrTe 纳米管。上述按照从一元模板到二元合金再到三元空心结构的逐步合成法在 Pt 基三元空心纳米催化剂的制备中广泛使用, 类似制备的催化剂还有 AuPdPt¹⁰⁵ 和 PtNiFe¹⁰⁶ 等。

除了上述逐步合成法之外, 先制备二元合金, 然后通过电位置换反应得到三元空心结构催化剂也有报道。Ryu 等¹⁰⁷先合成二元合金 PdCu, 对其热处理后向其中加入 H_2PtCl_6 , 经过电位置换反应, 得到空心 PtPdCu。Shviro 等¹⁰⁸同样采用两步反应法合成了空心八面体 PtNiAu 纳米催化剂, 他们首先合成了八面体 NiPt 模板, 之后加入 HAuCl_4 作为 Au 的前驱体, 通过电位置换反应从而得到超顺磁的空心八面体三元 PtNiAu 纳米催化剂。

电位置换反应除了在 Pt 基燃料电池催化剂中有广泛的应用, 在空心结构 Pd 基催化剂, 如 PdCu^{109,110}、PdAg¹¹¹、PdPb¹¹²、PdRuCo¹¹³、NiPdAu¹¹⁴ 等方面均有较广泛的应用。

4 结论与展望

空心结构纳米催化剂由于其比表面积大、组成和结构易于控制、经济等优点成为燃料电池催化剂的研究热点方向之一。电位置换反应由于其原理简单、易操作、组成和结构易控制等优点是制备空心结构最有潜力的方法。论文综述了近几年电位置换反应在燃料电池 Pt 基纳米催化剂制备中的应用, 包括空心结构纯 Pt 以及二元、三元 Pt 基合金催化剂。基于上述文献综述, 电位置换反应在空心结构 Pt、Pd 基纳米催化剂中的进一步发展主要集中在以下几个方面:

(1) 原位模板的选择。最终产物的结构是由模板本身决定的, 因此作为原位模板就要求自身形貌易于调控, 比如常用到的立方体 Ag、Co 纳米棒、Ti 纳米线等。同时电极电位要匹配, 模板的电极电位要比金属前驱体的要低。选择合适的模板是电位置换反应中最关键的因素。

(2) 最终产物组成的调控。用 Co 纳米粒子作为模板可以得到空心 Pt、CoPt、PtPd、PtCuCo 等最终产物。模板可以完全牺牲掉, 也能够保留在最终的产物里面。因此, 模板用量、前驱体用量以及还原剂用量等参数对最终产物的组成起着决定性作用。

(3) 电位置换反应与去合金化方法相结合。去合金化是一种有效调控催化剂表面结构的手段, 在燃料电池催化剂的设计合成中得到了广泛的应用。电位置换反应得到的空心结构 PtM 或者 PtMN 催化剂中, 如果 M 或者 N 是较活泼金属, 可以进一步采用去合金化方法重构催化剂表面结构, 从而提高其电催化活性。

电位置换反应在如何有效调控空心结构纳米催化剂空心大小、壳层的厚度及组成、稳定性、机械强度等方面有待进一步系统而深入地研究, 以期低 Pt 高活性燃料电池催化剂的制备与应用提供理论指导。

References

- (1) Debe, M. K. *Nature* **2012**, *486*, 43. doi: 10.1038/nature11115
- (2) Wang, Y. J.; Zhao, N. N.; Fang, B. Z.; Li, H.; Bi, X. T.; Wang, H. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 3433. doi: 10.1021/cr500519c
- (3) Zhu, C. Z.; Du, D.; Eychmüller, A.; Lin, Y. H. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8896. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00255
- (4) Tian, N.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G.; Ding, Y.; Wang, Z. L. *Science* **2007**, *316*, 732. doi: 10.1126/science.1140484
- (5) Zhou, Z. Y.; Tian, N.; Li, J. T.; Broadwell, I.; Sun, S. G. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4167. doi: 10.1039/c0cs00176g
- (6) Kakati, N.; Maiti, J.; Lee, S. H.; Jee, S. H.; Viswanathan, B.; Yoon, Y. S. *Chem. Rev.* **2015**, *114*, 12397.
- (7) Kung, C. C.; Lin, P. Y.; Xue, Y. H.; Akolkar, R.; Dai, L. M.; Yu, X.; Liu, C. C. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 329. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.074
- (8) Chen, C.; Kang, Y. J.; Huo, Z. Y.; Zhu, Z. W.; Huang, W. Y.; Xin, H. L.; Snyder, J. D.; Li, D. G.; Herron, J. A.; Mavrikakis, M.; Chi, M.; More, K. L.; Li, Y. D.; Markovic, N. M.; Somorjai, G. A.; Yang, P. D.; Stamenkovic, V. R. *Science* **2014**, *343*, 1339. doi: 10.1126/science.1249061
- (9) Gunji, T.; Tanabe, T.; Jeevagan, A. J.; Usui, S.; Tsuda, T.; Kaneko, S.; Saravanan, G.; Abe, H.; Matsumoto, F. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 990. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.182
- (10) Jia, Y. Y.; Jiang, Y. Q.; Zhang, J. W.; Zhang, L.; Chen, Q. L.; Xie, Z. X.; Zheng, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3748. doi: 10.1021/ja413209q
- (11) Chen, Y.; Yang, J.; Yang, Y.; Peng, Z. Y.; Li, J. H.; Mei, T.; Wang, J. Y.; Hao, M.; Chen, Y. L.; Xiong, W. L.; Zhang, L.; Wang, X. B. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10490. doi: 10.1039/

- C5CC01803J
- (12) Hong, W.; Wang, J.; Wang, E. K. *Small* **2014**, *10*, 3262. doi: 10.1002/sml.v10.16
- (13) Cui, Z. M.; Yang, M. H.; Chen, H.; Zhao, M. T.; DiSalvo, F. *J. ChemSusChem* **2014**, *7*, 3356. doi: 10.1002/cssc.v7.12
- (14) Beyhan, S.; Léger, J. M.; Kadirgan, F. *Appl. Catal. B: Environ.* **2014**, *144*, 66. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.07.020
- (15) Hong, W.; Shang, C. C.; Wang, J.; Wang, E. K. *Nanoscale* **2015**, *7*, 9985. doi: 10.1039/C5NR01679G
- (16) Scofield, M. E.; Koenigsmann, C.; Wang, L.; Liu, H. Q.; Wong, S. S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 350. doi: 10.1039/C4EE02162B
- (17) Tripkovic, V.; Hansen, H. H.; Rossmeisl, J.; Vegge, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11647. doi: 10.1039/C5CP00071H
- (18) Chen, X. T.; Wang, H.; Wang, Y.; Bai, Q. G.; Gao, Y. L.; Zhang, Z. H. *Catalysts* **2015**, *5*, 1003. doi: 10.3390/catal5031003
- (19) Liu, B.; Liao, S. J.; Liang, Z. X. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 852. [刘 宾, 廖世军, 梁振兴. 化学进展, **2011**, *23*, 852.]
- (20) Zhou, X. W.; Gan, Y. L.; Du, J. J.; Tian, D. N.; Zhang, R. H.; Yang, C. Y.; Dai, Z. X. *J. Power Sources* **2013**, *232*, 310.
- (21) Zhang, L.; Roling, L. T.; Wang, X.; Vara, M.; Chi, M. F.; Liu, J. Y.; Choi, S.; Park, J.; Herron, J. A.; Xie, Z. X.; Mavrikakis, M.; Xia, Y. N. *Science* **2015**, *349*, 412. doi: 10.1126/science.aab0801
- (22) Zhang, Y.; Hsieh, Y. C.; Volkov, V.; Su, D.; An, W.; Si, R.; Zhu, Y. M.; Liu, P.; Wang, J. X.; Adzic, R. R. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 738. doi: 10.1021/cs401091u
- (23) Chen, Z. W.; Higgins, D.; Yu, A. P.; Zhang, L.; Zhang, J. J. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3167. doi: 10.1039/c0ee00558d
- (24) Hong, W. T.; Risch, M.; Stoerzinger, K. A.; Grimaud, A.; Suntivich, J.; Shao-Horn, Y. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1404. doi: 10.1039/C4EE03869J
- (25) Lin, L.; Zhu, Q.; Xu, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11027. doi: 10.1021/ja504696r
- (26) Lou, X. W.; Archer, L. A.; Yang, Z. C. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987. doi: 10.1002/adma.v20:21
- (27) Du, N.; Zhang, H.; Wu, P.; Yu, J. X.; Yang, D. R. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17387. doi: 10.1021/jp906349c
- (28) Xia, Y. D.; Mokaya, R. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1553.
- (29) Chu, Y. Y.; Wang, Z. B.; Jiang, Z. Z.; Gu, D. M.; Yin, G. P. *J. Power Sources* **2012**, *203*, 17.
- (30) Atae-Esfahani, H.; Nemoto, Y.; Wang, L.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3885. doi: 10.1039/c0cc05233g
- (31) Ma, C. A.; Kang, L. Z.; Shi, M. Q.; Lang, X. L.; Jiang, Y. K. *J. Alloy. Compd.* **2014**, *588*, 481. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.090
- (32) Ma, Y. Y.; Wang, R. F.; Wang, H.; Key, J.; Ji, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 9837. doi: 10.1039/C4RA14423F
- (33) Kim, S. W.; Kim, M.; Lee, W. Y.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7642. doi: 10.1021/ja026032z
- (34) Yu, Y. H.; Yin, X.; Kvita, A.; Wang, X. D. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 2528. doi: 10.1021/nl5002907
- (35) Choi, B. S.; Kim, S. M.; Gong, J.; Lee, Y. W.; Kang, S. W.; Lee, H. S.; Park, J. Y.; Han, S. W. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11669. doi: 10.1002/chem.201403992
- (36) Li, C. L.; Jiang, B.; Imura, M.; Malgras, V.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15337. doi: 10.1039/C4CC07071B
- (37) Atae-Esfahani, H.; Nemoto, Y.; Wang, L.; Yamauchi, Y. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3885. doi: 10.1039/c0cc05233g
- (38) Yang, R. Z.; Li, H.; Qiu, X. P.; Chen, L. Q. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4083.
- (39) Galeano, C.; Meier, J. C.; Soorholtz, M.; Bongard, H.; Baldizzone, C.; Mayrhofer, K. J. J.; Schuüth, F. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3856. doi: 10.1021/cs5003492
- (40) Lin, G.; Lu, W. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 4231. doi: 10.1039/C5NJ00595G
- (41) Jiao, C. P.; Huang, Z. L.; Zhang, H. J.; Zhang, S. W. *Prog. Chem.* **2015**, *27*, 472. [焦成鹏, 黄自力, 张海军, 张少伟. 化学进展, **2015**, *27*, 472.]
- (42) Lai, X. Y.; Halpert, J. E.; Wang, D. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5604. doi: 10.1039/C1EE02426D
- (43) Xia, X. H.; Wang, Y.; Ruditskiy, A.; Xia, Y. N. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6313. doi: 10.1002/adma.v25.44
- (44) Liang, H. P.; Zhang, H. M.; Hu, J. S.; Guo, Y. G.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *116*, 1566.
- (45) Xiao, Y. P.; Wan, S.; Zhang, X.; Hu, J.; Wei, Z. D.; Wan, L. J. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10331. doi: 10.1039/c2cc35562k
- (46) Xu, W.; He, J.; Gao, L.; Zhang, J.; Hui, J.; Guo, Y.; Li, W.; Yu, C. J. *Electroanal. Chem.* **2015**, *741*, 8. doi: 10.1016/j.jelechem.2015.01.004
- (47) Wang, J. X.; Ma, C.; Choi, Y. M.; Su, D.; Zhu, Y. M.; Liu, P.; Si, R.; Vukmirovic, M. B.; Zhang, Y.; Adzic, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13551. doi: 10.1021/ja204518x
- (48) Liang, H. W.; Liu, S.; Gong, J. Y.; Wang, S. B.; Wang, L.; Yu, S. H. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1850. doi: 10.1002/adma.v21:18
- (49) Chen, H. M.; Liu, R. S.; Lo, M. Y.; Chang, S. C.; Tsai, L. D.; Peng, Y. M.; Lee, J. F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7522. doi: 10.1021/jp711609q
- (50) Xiao, Y.; Lv, Q.; Zhu, J. B.; Yao, S. K.; Liu, C. P.; Xing, W. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21176. doi: 10.1039/c4ra02568g
- (51) Kim, Y.; Kim, H. J.; Kim, Y. S.; Choi, S. M.; Seo, M. H.; Kim, W. B. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18093. doi: 10.1021/jp3054795
- (52) Kim, S. J.; Ah, C. S.; Jang, D. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1064.
- (53) Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G. F.; Ross, P. N.; Lucas, C. A.; Marković, N. M. *Science* **2007**, *315*, 493. doi: 10.1126/science.1135941
- (54) Huang, X. Q.; Zhang, H. H.; Guo, C. Y.; Zhou, Z. Y.; Zheng, N. F. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2009**, *48*, 4808. doi: 10.1002/anie.v48:26

- (55) Zhang, H.; Jin, M. S.; Liu, H. Y.; Wang, J. G.; Kim, M. J.; Yang, D. R.; Xie, Z. X.; Liu, J. Y.; Xia, Y. N. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8212. doi: 10.1021/nn202896q
- (56) Hong, J. K.; Kang, S. W.; Choi, B. S.; Kim, D.; Lee, S. B.; Han, S. W. *ACS Nano* **2012**, *6*, 2410. doi: 10.1021/nn2046828
- (57) Lai, S.; Fu, C.; Chen, Y.; Yu, X.; Lai, X.; Ye, C.; Hu, J. J. *Power Sources* **2015**, *274*, 604. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.063
- (58) Wang, L.; Yamauchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16762. doi: 10.1021/ja407773x
- (59) Liang, H. P.; Guo, Y. G.; Zhang, H. M.; Hu, J. S.; Wan, L. J.; Bai, C. L. *Chem. Commun.* **2004**, *13*, 1496.
- (60) Lee, D.; Jang, H. Y.; Hong, S.; Park, S. J. *Colloid Interface Sci.* **2012**, *388*, 74. doi: 10.1016/j.jcis.2012.08.011
- (61) You, H. J.; Zhang, F. L.; Liu, Z.; Fang, J. X. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2829. doi: 10.1021/cs500390s
- (62) Cai, K.; Liu, J. W.; Zhang, H.; Huang, Z.; Lu, Z. C.; Foda, M. F.; Li, T. T.; Han, H. Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7556. doi: 10.1002/chem.201406582
- (63) Lu, C.; Kong, W.; Zhang, H.; Song, B.; Wang, Z. J. *Power Sources* **2015**, *296*, 102. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.049
- (64) Seo, D.; Song, H. J. *Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18210. doi: 10.1021/ja907640h
- (65) Straney, P. J.; Marbella, L. E.; Andolina, C. M.; Nuhfer, N. T.; Millstone, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7873. doi: 10.1021/ja504294p
- (66) Wang, Q. Y.; Cui, X. Q.; Guan, W. M.; Zhang, L.; Fan, X. F.; Shi, Z.; Zheng, W. T. *J. Power Sources* **2014**, *269*, 152.
- (67) Chen, J. Y.; Wiley, B.; McLellan, J.; Xiong, Y. J.; Li, Z. Y.; Xia, Y. N. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2058. doi: 10.1021/nl051652u
- (68) Bansal, V.; O'Mullane, A. P.; Bhargava, S. K. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1639. doi: 10.1016/j.elecom.2009.06.018
- (69) Zhang, W. Q.; Yang, J. Z.; Lu, X. M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 7397. doi: 10.1021/nn302590k
- (70) Kim, Y.; Kim, H.; Kim, W. B. *Electrochem. Commun.* **2014**, *46*, 36. doi: 10.1016/j.elecom.2014.06.007
- (71) Tsuji, M.; Hamasaki, M.; Yajima, A.; Hattori, M.; Tsuji, T.; Kawazumi, H. *Mater. Lett.* **2014**, *121*, 113. doi: 10.1016/j.matlet.2014.01.093
- (72) Kim, M. R.; Lee, D. K.; Jang, D. J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *103*, 253. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.01.036
- (73) Lin, C. T.; Shiao, M. H.; Chang, M. N.; Chu, N.; Chen, Y. W.; Peng, Y. H.; Liao, B. H.; Huang, H. J.; Hsiao, C. N.; Tseng, F. G. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 74. doi: 10.1186/s11671-015-0791-9
- (74) Ma, D.; Tang, X.; Guo, M.; Lu, H.; Xu, X. *Ionics* **2015**, *21*, 1417. doi: 10.1007/s11581-014-1290-1
- (75) Hou, P. F.; Cui, P. L.; Liu, H.; Li, J. L.; Yang, J. *Nano Res.* **2015**, *8*, 512. doi: 10.1007/s12274-014-0663-0
- (76) Vasquez, Y.; Sra, A. K.; Schaak, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12504. doi: 10.1021/ja054442s
- (77) Zhou, X. W.; Chen, Q. S.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 2392. doi: 10.1166/jnn.2009.SE34
- (78) Zhou, X. W.; Zhang, R. H.; Sun, S. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3360. [周新文, 张荣华, 孙世刚. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3360.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20101125
- (79) Zhou, X. W.; Zhang, R. H.; Zeng, D. M.; Sun, S. G. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1340. doi: 10.1016/j.jssc.2010.04.003
- (80) Zhou, X. W.; Gan, Y. L.; Sun, S. G. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2012**, *28*, 2071. [周新文, 甘亚利, 孙世刚. 物理化学学报, **2012**, *28*, 2071.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201205031
- (81) Sun, Q.; Wang, S. G.; Wang, R. M. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 5352. doi: 10.1021/jp210144p
- (82) Luo, B. M.; Yan, X. B.; Xu, S.; Xue, Q. J. *Electrochem. Commun.* **2013**, *30*, 71. doi: 10.1016/j.elecom.2013.02.010
- (83) Xia, B. Y.; Wu, H. B.; Wang, X.; Lou, X. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13934. doi: 10.1021/ja3051662
- (84) Ding, J. B.; Zhu, X.; Bu, L. Z.; Yao, J. L.; Guo, J.; Guo, S. J.; Huang, X. Q. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 9722. doi: 10.1039/C5CC03190G
- (85) Du, C. Y.; Chen, M.; Wang, W. G.; Tan, Q.; Xiong, K.; Yin, G. P. *J. Power Sources* **2013**, *240*, 630. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.023
- (86) Su, L.; Shrestha, S.; Zhang, Z. H.; Mustain, W.; Lei, Y. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12293. doi: 10.1039/c3ta13097e
- (87) Liu, J.; Xu, C.; Liu, C.; Wang, F.; Liu, H.; Ji, J.; Li, Z. *Electrochim. Acta* **2015**, *152*, 425. doi: 10.1016/j.electacta.2014.11.133
- (88) Wang, M.; Zhang, W. M.; Wang, J. Z.; Minett, A.; Lo, V.; Liu, H. K.; Chen, J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 2391. doi: 10.1039/c2ta01470j
- (89) Zhou, X. W.; Zhang, R. H.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 5844. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.02.088
- (90) Shan, A. X.; Chen, Z. C.; Li, B. Q.; Chen, C. P.; Wang, R. M. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1031. doi: 10.1039/C4TA05812G
- (91) Hu, Y. J.; Wu, P.; Zhang, H.; Cai, C. X. *Electrochim. Acta* **2012**, *85*, 314.
- (92) Dubau, L.; Asset, T.; Chattot, R.; Bonnaud, C.; Vanpeene, V.; Nelayah, J.; Maillard, F. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5333. doi: 10.1021/acscatal.5b01248
- (93) Sun, Y.; Yang, H.; Yu, X.; Meng, H.; Xu, X. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 70387. doi: 10.1039/C5RA13383A
- (94) Bae, S. J.; Yoo, S. J.; Lim, Y.; Kim, S.; Lim, Y.; Choi, J.; Nahm, K. S.; Hwang, S. J.; Lim, T. H.; Kim, S. K.; Kim, P. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8820. doi: 10.1039/c2jm16827h
- (95) Dubau, L.; Lopez-Haro, M.; Durst, J.; Guetaz, L.; Bayle-Guillemaud, P.; Chatenet, M.; Maillard, F. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18497. doi: 10.1039/C4TA03975K
- (96) Chen, D. J.; Zhou, Z. Y.; Wang, Q.; Xiang, D. M.; Tian, N.; Sun, S. G. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4252. doi: 10.1039/c002964e
- (97) Zhao, X.; Zhu, J. B.; Cai, W. W.; Xiao, M. L.; Liang, L.; Liu, C. P.; Xing, W. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1763.

- (98) Liu, Y.; Zhang, S.; Ren, X.; Wang, Y.; Yan, L.; Wei, Q.; Du, B. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57346. doi: 10.1039/C5RA07397A
- (99) Zheng, J.; Cullen, D. A.; Forest, R. V.; Wittkopf, J.; Zhuang, Z. B.; Sheng, W. C.; Chen, J. G.; Yan, Y. S. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1468. doi: 10.1021/cs501449y
- (100) Ye, F.; Yang, J. H.; Hu, W. W.; Liu, H.; Liao, S. J.; Zeng, J. H.; Yang, J. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7479. doi: 10.1039/c2ra21140h
- (101) Luo, B. M.; Yan, X. B.; Chen, J. G.; Xu, S.; Xue, Q. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 13011. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.03.139
- (102) Yan, L. L.; Jiang, Q. N.; Liu, D. Y.; Zhong, Y.; Wen, F. P.; Deng, X. C.; Zhong, Q. L.; Ren, B.; Tian, Z. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 2337. [颜亮亮, 江庆宁, 刘德宇, 钟 艳, 温飞鹏, 邓小聪, 钟起玲, 任 斌, 田中群. 物理化学学报, **2010**, *26*, 2337.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20100835
- (103) Hong, W.; Shang, C. S.; Wang, J.; Wang, E. K. *Nanoscale* **2015**, *7*, 9985. doi: 10.1039/C5NR01679G
- (104) Hao, Y.; Yang, Y.; Hong, L.; Yuan, J.; Niu, L.; Gui, U. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2014**, *6*, 21986. doi: 10.1021/am5047747
- (105) Chen, Y. X.; Lai, S. Q.; Jiang, S. L.; Liu, Y.; Fu, C. L.; Li, A. Q.; Chen, Y. Y.; Lai, X. D.; Hu, J. Q. *Mater. Lett.* **2015**, *157*, 15. doi: 10.1016/j.matlet.2015.05.009
- (106) Guo, Z. G.; Dai, X. P.; Yang, Y.; Zhang, Z. C.; Zhang, X.; Mi, S. Q.; Xu, K.; Li, Y. F. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13252.
- (107) Ryu, J.; Choi, J.; Lim, D. H.; Seo, H. L.; Lee, S. Y.; Sohn, Y.; Park, J. H.; Kim, H. J.; Hong, S. A.; Kim, P.; Yoo, S. J. *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, *174*, 526.
- (108) Shviro, M.; Polani, S.; Zitoun, D. *Nanoscale* **2015**, *7*, 13521.
- (109) An, L.; Zhu, M.; Dai, B.; Yu, F. *Electrochim. Acta* **2015**, *176*, 222. doi: 10.1016/j.electacta.2015.06.135
- (110) Bai, Z.; Huang, R.; Niu, L.; Zhang, Q.; Yang, L.; Zhang, J. *Catalysts* **2015**, *5*, 747. doi: 10.3390/catal5020747
- (111) Peng, C.; Hu, Y.; Liu, M.; Zheng, Y. *J. Power Sources* **2015**, *278*, 69. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.056
- (112) Li, R. S.; Hao, H.; Cai, W. B.; Huang, T.; Yu, A. S. *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 901. doi: 10.1016/j.elecom.2010.04.016
- (113) Hong, W.; Wang, J.; Wang, E. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 46935. doi: 10.1039/C5RA08300A
- (114) Shang, C.; Hong, W.; Wang, J.; Wang, E. *J. Power Sources* **2015**, *285*, 12. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.092