[Review]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202010029

www.whxb.pku.edu.cn

Progress on Ordered Intermetallic Electrocatalysts for Fuel Cells Application

Zhengrong Li, Tao Shen, Yezhou Hu, Ke Chen, Yun Lu, Deli Wang *

Key Laboratory of Material Chemistry for Energy Conversion and Storage (Huazhong University of Science and Technology),
School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China.

Abstract: Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are considered as one of the most promising energy conversion devices owing to their high power density, high energy conversion efficiency, environment-friendly merit, and low operating temperature. In the cathodic oxygen reduction reaction and anodic small-molecule oxidation reactions, Pt shows excellent catalytic activity. However, several factors limit the practical application of Pt nanoparticles in fuel cells, such as the high price of Pt, easy agglomeration during long-term cycling, and limited electrocatalytic performance. Alloying Pt with 3d-transition metal produces ligand and strain effects, which reduces the center of Pt-*d* band and weakens the binding strength of oxygen species, thereby improving the catalytic activity and reducing the cost. However, the performance of fuel cells degrades seriously because the transition metals tend to dissolve in acidic electrolytes. The disordered alloy transformed into ordered intermetallic nanoparticles can prevent the dissolution of transition metals. Ordered intermetallics have highly ordered atomic arrangements and strong Pt(5d)-M(3d) orbital interactions, which result in excellent stability in both acidic and alkaline electrolytes. Ordered intermetallic nanoparticles have attracted significant attention owing to their excellent electrocatalytic activity and stability, which can be attributed to controllable composition and structure. Pd has a similar electronic structure and lattice parameters to Pt, and has thus attracted significant attention. Several Pd-based ordered intermetallics have been synthesized, and they exhibit sufficient catalytic performance. This review discusses the recent progress in noble metal-based ordered intermetallic electrocatalysts based on the research status of our group over the years. First, the structural characteristics and characterization methods of ordered intermetallic nanoparticles are introduced, exhibiting approaches to distinguish ordered and disordered phases. Then, the controllable preparation of ordered nanoparticles is highlighted, including thermal annealing and direct liquid phase synthesis. The migration and interdiffusion of atoms in the ordering process is very difficult. High-temperature thermal annealing is the most commonly used method for preparing intermetallics, which can precisely control the composition and atomic ordered arrangement. However, thermal annealing can only produce thermodynamically stable spherical nanoparticles. Supports and coating layers are usually employed to prevent agglomeration of nanoparticles at high temperatures. Finally, the applications of ordered intermetallic nanoparticles in fuel cell electrocatalysts are reviewed, including the oxygen reduction reaction (ORR), hydrogen oxidation reaction (HOR), formic acid oxidation reaction (FAOR), methanol oxidation reaction (MOR), and ethanol oxidation reaction (EOR). In addition, the current challenges and future development directions of the catalysts are discussed and discussed to provide new ideas for the development of fuel cell electrocatalysts.

Key Words: Fuel cell; Electrocatalysis; Intermetallics; Oxygen reduction reaction; Small-molecule oxidation

Received: October 14, 2020; Revised: December 1, 2020; Accepted: December 2, 2020; Published online: December 10, 2020.

*Corresponding author. Email: wangdl81125@hust.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (91963109).

国家自然科学基金(91963109)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

有序金属间化合物电催化剂在燃料电池中的应用进展

李峥嵘, 申涛, 胡治州, 陈科, 陆贇, 王得丽*

华中科技大学化学与化工学院, 能量转换与存储材料化学教育部重点实验室, 武汉 430074

摘要: 在燃料电池阴极氧还原反应以及阳极小分子氧化反应中, 结构有序的金属间化合物由于具有可控的组成和结构表现出良好的电催化活性和催化稳定性, 受到科研工作者的广泛关注。本文基于课题组多年来在有序金属间化合物电催化剂方面的研究情况, 综述了贵金属基有序金属间化合物电催化剂的研究现状。重点介绍了结构有序金属间化合物的结构特点、表征方法、可控制备以及其在燃料电池电催化剂中的应用。此外, 对这类材料当前存在的问题以及未来发展方向进行了讨论及展望, 以期对燃料电池电催化剂的发展开拓新的思路。

关键词: 燃料电池; 电催化; 金属间化合物; 氧还原反应; 小分子氧化

中图分类号: O643

1 引言

随着全球经济的发展, 对于能源的需求量越来越大, 加上不可再生能源的过度消耗, 人类面临着资源匮乏和环境污染日益严重的问题。为了缓解能源和环境危机, 开发和利用清洁能源迫在眉睫¹。质子交换膜燃料电池(PEMFCs)由于功率密度高、能量转换效率高、环境友好、工作温度低等优点, 被认为是最有前途的能量转换装置之一²。PEMFCs的种类很多, 根据阳极通入的燃料种类可以分为: 氢氧燃料电池(HOFC)、直接甲酸燃料电池(DFAFC)、直接甲醇燃料电池(DMFC)、直接乙醇燃料电池(DEFEC)等。它可以直接将化学能转化为电能, 具体运行机制是: 向阳极侧连续通入氢气或有机小分子(甲醇、乙醇、甲酸等)发生氧化反应, 同时释放电子和质子, 阴极侧连续通入氧气发生还原反应生成水。

为了使电化学转换反应的效率达到最大并使能量损失降至最低, 需要使用合适的电催化剂³, 理想的催化剂具有高活性、高选择性、优异的稳定性以及低成本。在上述大多数反应中, 铂(Pt)通常是最高效的单金属电催化剂⁴, 但目前存在很多因素制约PEMFCs的实际应用。这些因素主要是: (1)在阴极氧还原反应(ORR)中, Pt与含氧中间体的结

合能较强, 使含氧中间体不易从催化剂表面解吸, 从而导致ORR动力学迟缓, 影响燃料电池整体性能⁵。要使PEMFCs达到较高的功率密度需要使用高负载量的Pt催化剂。(2)较高载量的Pt在电催化长时间循环过程中易发生团聚⁶, 使得电催化活性面积减小影响催化活性和稳定性。(3)Pt储量稀缺, 价格较昂贵, 目前Pt基催化剂及相关催化剂层的成本占据PEMFCs中组件总成本的55%以上⁷, 使得PEMFCs的发展受到成本制约。(4)在甲酸氧化反应(FAOR)、甲醇氧化反应(MOR)、乙醇氧化反应(EOR)等小分子氧化反应中, 中间产物CO吸附在Pt表面, 占据活性位点, 导致催化剂中毒⁸。以上因素严重阻碍了PEMFCs的商业化应用。如何降低催化剂成本、提升催化剂的活性与稳定性是目前的研究热点。研究发现, Pt与3d过渡金属M (M = Cu⁹⁻¹¹, Fe¹²⁻¹⁴, Ni^{15,16}, Co¹⁷等)形成PtM合金, 会发生Pt(5d)-M(3d)轨道耦合, 改变Pt 5d带空位、Pt-Pt原子间距和Pt配位数, 使得Pt-d带中心下移, 远离费米能级, 从而改变Pt的电子结构, 削弱Pt表面原子与含氧物种的结合能, 提升催化剂的活性与稳定性^{18,19}。这可以归因于两种金属结合产生了多种效应(图1)³。

(1)配体效应(ligand effect): 配体效应是指催化剂表面的吸附位点附近两个不同原子之间发生电荷转移, 导致材料的吸附性能发生改变²⁰。向Pt中引入第二种金属M, 两个不同表面原子之间, 部分电子会向具有高电负性的元素转移, 从而改变金属表面的电子结构和活性, 使Pt的d带中心偏离费米能级(图1a)²¹; 另外, 在PtM@Pt核壳结构催化剂中, 当Pt壳小于0.6 nm, 核/壳原子之间发生电荷转移也会产生配体效应²⁰。

王得丽, 1981年生。2008年于武汉大学获博士学位。2008–2012年先后在新加坡南洋理工大学和美国康奈尔大学从事博士后研究。2013年初入职华中科技大学化学与化工学院任教授。获得中组部海外高层次人才计划和教育部“新世纪优秀人才支持计划”。主要从事先进电化学能源材料方面的研究工作。

图1 合金中的多种效应³Fig. 1 Various optimization effects in alloys³.

Adapted from American Chemical Society Publisher.

(2)应变效应(strain effect): 具有核壳结构的催化剂, PtM合金内核与贵金属外壳之间存在相互作用, 壳层原子会适应底层晶体结构, 原子之间的距离会变得更长或更短, 从而产生压缩或拉伸应变, 使 d 带中心移动(图1b)²²; 因为合金的应变效应和配体效应都会引起原子轨道重叠和 d 带中心的变化, 因此这两种效应很难区分, 往往相互关联。

(3)几何效应(geometric effects): 在Pt的表面晶格中嵌入第二种元素M形成合金或金属间化合物相, 会改变催化剂表面的几何环境(图1c)。M可以把Pt隔离开, 孤立的Pt原子只能吸附顶部的原子或分子(图1c-I_a), 两个Pt原子可以导致桥联吸附(图1c-I_b), 即在原子之间; 而三个原子的集合允许反应物分子在中空位进行反应(图1c-I_c), 可有效提升反应的选择性²³。

(4)双功能机理(bifunctional mechanism): 如果引入的金属比Pt更亲氧, 容易促进电解液中水解离产生OH^{*}, 促使Pt上的含氧中间体(多为CO)在低电位下反应, 抑制其毒化反应活性位点(图1d)²⁴⁻²⁶。

由于扩散势垒的存在, 制备的Pt基合金通常是无序固溶体, 其中Pt和M随机占据面心立方位。研究表明, 这些无序PtM合金催化剂在酸性电解液的循环过程中, 表面的M原子会迅速溶解到电解质中, 留下低配位的Pt表面, 使稳定性降低²⁷。另外M与Pt之间的配体效应和应变效应也会改变, 从而导致燃料电池在实际运行过程中性能严重衰减。如何抑制非贵金属溶出, 提升催化剂的稳定性至关重要。研究发现, 催化剂的活性和稳定性不仅与其组成有关, 而且与其结构高度相关²⁸。王得丽课题组^{17,29-31}发展了将无序固溶体合金转变为有序金属间化合物的策略, 使材料的活性与稳定性得到了极大的提升。与无序固溶体合金相比, 有序

金属间化合物中原子有序排列, 表现出更高的混合焓和更强的Pt(5d)-M(3d)轨道相互作用, 可以阻止过渡金属M的溶解, 在酸性和碱性电解液中都具有优异的结构稳定性³²⁻³⁴, 使其成为非常有前景的燃料电池催化剂。王得丽等¹⁷早在2012年发现了结构有序化对ORR性能的影响, 将无序Pt₃Co纳米晶在还原性H₂气氛中700 °C高温退火得到了有序Pt₃Co, 相对于无序结构, 质量活性(MA)与比活性(SA)均有了大幅提升, 且具有极优异的循环稳定性。Sun等³⁵将无序面心立方fcc-PtFe在Ar/H₂混合气中750 °C热退火得到了有序面心四方fct-PtFe, 催化剂的活性与稳定性有了大幅提升。Hodnik等¹⁰发现有序的Pt₃Cu纳米晶的ORR活性与稳定性远优于无序Pt₃Cu。Zou等³⁶比较了无序和有序的Pt₃Cr催化剂的ORR活性和耐久性, 5000周加速稳定性测试后, 有序Pt₃Cr金属间化合物纳米晶的ORR的MA几乎没有衰减。Gan等³⁷通过扫描透射电子显微镜(STEM)和光谱分析, 发现有序PtCo与无序PtCo相比, 循环过程中Co和Pt的溶解都得到了极大的缓解。

近些年, Pd基金属间化合物催化剂也引起了人们的关注。在元素周期表中, Pt、Pd同族, 具有相似的电电子结构和晶格常数, Pd的ORR活性也接近于Pt, 同时Pd比Pt储量丰富, 是Pt催化剂良好的替代品^{8,38-40}。王得丽课题组⁴¹制备了富Pt壳的有序PdFe金属间化合物催化剂, 将其作为锌空电池的正极材料, 比无序PdFe@Pt具有更高的电压和峰值功率密度。与无序相比, 有序PdBi金属间化合物抗CO毒化能力更强, 对甲酸氧化反应(FAOR)表现出更高的活性和耐久性⁴²。Yin等⁴³制备了有序Pd₃Fe纳米晶, 作为ORR催化剂, 在0.8 V (vs. RHE)时的SA是无序Pd₃Fe的2.4倍, 且1000周循环后, 电化学活性面积几乎没有衰减。具有优异活性与稳定性的金属间化合物纳米晶引起了科研工作者的广泛研究⁴⁴⁻⁴⁷。

2 金属间化合物的结构特点与表征方法

2.1 结构特点

有序金属间化合物具有固定化学计量比和高度有序的原子结构, 每个原子都有其固定占位。作为一种具有特殊结构的合金, 其中金属原子通过强 d 轨道作用相互结合, 并按特定的晶体学方向有序排列(图2)⁴⁸。

无序合金一般是金属(或含少许非金属)混合排布组成的固溶体, 其中原子随机分布在晶格上; 而有序金属间化合物, 每个组成元素的原子都有特定的位置, 从而可以实现对结构和电子效应的

图2 常见合金及相应的金属间化合物结构⁴⁸Fig. 2 Schematic diagram of common alloy and intermetallic structures⁴⁸.

Adapted from American Chemical Society Publisher.

可预测调控⁴⁹⁻⁵²。与固溶体合金相比,金属间化合物由于较低的生成焓以及较强的原子间相互作用,使得其抗氧化以及抗腐蚀性能得到明显改善^{53,54}。从图2中可以看出,面心立方相(fcc)固溶体为A1结构,不改变晶体结构将其中部分原子取代,可得到L1₀、L1₁、L1₂、Ga₃Pt₅相的有序金属间化合物。体心立方相(bcc)固溶体为A2结构,其对应的金属间化合物为B2和B11相。密排六方相(hcp)固溶体为A3结构,其对应的金属间化合物为B35相⁴⁸。即使无序合金和有序金属间化合物纳米晶的组成和化学计量比完全相同,但由于晶体结构和表面结构的不同,导致不同的含氧物种结合能,进而影响材料的催化活性和结构稳定性。

2.2 表征方法

有序金属间化合物结构可以通过衍射图案(例如选区电子衍射(SAED)或X射线衍射(XRD))来识别,也可以通过高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像来判断。图3a所示的XRD图谱中可以看到, fct-PtFe相比于fcc-PtFe, 出现了额外的(001)、(110)、(002)、(201)、(112)、(202)、(221)和(310)等超晶格衍射峰,表明了原子的有序排列。图3b中SAED衍射图中的亮斑对应于fct-PtFe的(001)、(111)、(200)、(220)和(202)面,再次证实了fct-PtFe相的形成。图3c-e中可以看到两个不同的晶格间距,其中0.192 nm对应于fct-FePt的(110)晶面(0.193 nm, JCPDS No. 65-1051),同样也能证明生成了fct-PtFe有序金属间化合物。由于不同元素的原子强度与平均原子数的平方成正比,使得Pt原子比Fe原子表现出更高的强度和亮度。在图3e环形暗场图像中可以直接观察到原子的有序排列⁵⁵。

图3 (a) Pt、fcc-PtFe、fct-PtFe的XRD衍射图⁴⁷;(b) fct-PtFe的SAED衍射图⁵⁶; (c、d、e) fct-PtFe的HAADF-STEM图像⁵⁷; (f) fct-PtFe的放大图像, (g) fct-PtFe的模拟图像⁵⁵Fig. 3 (a) XRD patterns for Pt, fcc-PtFe and fct-PtFe⁴⁷; (b) SAED patterns for fct-PtFe⁵⁶; (c, d, e) the HRTEM images of fct-PtFe⁵⁷; enlarged image (f) and simulated image (g) of fct-PtFe⁵⁵.

(a) Adapted from Royal Society of Chemistry Publisher. (b) Adapted from Wiley Publisher. (c-g) Adapted from American Chemical Society Publisher.

3 制备方法

有序金属间化合物由于具有规则的原子排列和强 $d-d$ 轨道相互作用,展现出优异的催化性能。通常需要在高温条件下制备,高温可以促进金属原子的有序排列和 $d-d$ 轨道杂化⁴⁸。合成方法可分为两种:热退火法和直接液相合成法(表1)。热退火法一般是先采用液相法制备得到无序合金纳米晶,然后在惰性气氛中经过合适的温度退火处理引发金属原子在晶格内的相互扩散,以形成有序结构。热退火是将无序合金转变成有序金属间化合物最常用的方法,但一般需要控制退火温度、退火时间以及选择合适的载体和包覆层以防止纳米晶在高温下的团聚^{12,57,58}。直接液相合成法是在液相中直接合成有序金属间化合物⁵⁹⁻⁶¹,这种方法可以在较低的温度下得到有序结构。但因为金属前驱体的还原电位相差较大,一般需要强还原剂来促使两种金属前驱体同时还原出来。

3.1 热退火法

金属间化合物的形成通常需要高温退火。高温退火可以降低原子扩散势垒,增大原子迁移率,促使其有序排列。为了获得完全有序原子排列,退火温度通常高于500 °C。但由于纳米晶颗粒较小,具有高比表面自由能,较高的退火温度会促使奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)和聚结,导致纳米晶粒径增大和尺寸分布不均,降低金属间化合

物纳米晶的催化性能。为抑制纳米晶的尺寸增长, 可以通过将纳米晶分散在稳定的载体上, 包覆聚合物、氧化物(SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等)保护层, 以及加入KCl基质等来解决。

3.1.1 载体

将纳米晶分散在具有较大表面积的稳定载体上(例如多孔碳、多孔金属氧化物/碳复合物、石墨烯等), 可以对纳米晶产生强大的锚定作用, 减缓其在高温下的迁移, 从而抑制团聚。另外, 由于在金属纳米晶和载体之间的界面上两者会发生电子重排⁶², 可以提高纳米晶的电子密度, 从而达到催化性能的提升⁵³。导电载体(石墨等)和半导电载体(可还原金属氧化物等)可与金属之间发生电荷转移, 也可以通过掺杂对载体进行改性以增强导电性⁶³。王得丽课题组¹⁷以Vulcan XC-72为载体, 采用浸渍还原法在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5\%\text{ H}_2/95\%\text{ N}_2$ 混合气中热退火气相还原2 h制备了无序 $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ 纳米晶, 随后 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火促使原子有序化排列制备得到了 L_{12} 有序 $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ 纳米晶, XRD图谱中出现(100)和(110)超晶格衍射峰表明了有序相的生成。所得有

序 $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ 纳米晶的粒径仅有 $7.2 \pm 1\text{ nm}$, 相对于 Pt/C 粒径增长不到 3 nm 。载体不仅可以控制材料的粒径, 提升分散性, 而且可以提高材料的导电性。将多孔碳与氧化物复合作为载体同样可用于合成分散良好的金属间化合物。Lee等^{64,65}以有序大孔介孔碳/二氧化硅(OMCS)和介孔碳/硅酸铝为载体, 通过后续热退火分别合成了有序 PtPb 和有序 FePt 纳米晶, 纳米晶被包裹在有序的孔洞中, 限制了粒径的增长(图4a)。另外他们还发现, 金属负载量过高会导致纳米晶的团聚。

通过在有序介孔碳中加入具有强电负性的元素进行改性可以增强对金属前驱体的吸附作用以抑制纳米晶的增长。Ji等⁵¹以S元素修饰有序介孔碳(OMC)表面, 得到了表面改性的OMC-S作为催化剂载体, 制备了嵌在有序介孔碳(OMC)多孔结构中的OMC- PtBi 纳米晶(图4b)。因为OMC具有相互连通的孔结构、窄的孔径分布和高比表面积, 并且S元素对金属有很强的亲和力, 可以将溶液中的金属前驱体吸附并结合到OMC的孔洞中, 并在还原过程中限制颗粒生长, 从而得到超细分散的金

图4 (a) PtPb-x-OMCS 催化剂的合成示意图⁶⁴; (b) OMC-PtBi 催化剂的合成示意图⁵¹; (c)有序 $\text{Pd}_3\text{Fe}/\text{C}$ 催化剂的合成示意图⁶⁶; (d) CeO_2 负载的Pt纳米晶(d₁)、 CeO_2 修饰的Pt纳米晶(d₂)和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下 H_2 气氛中退火后的 CePt_5 金属间化合物(d₃)的HRTEM图像⁷⁶

Fig. 4 (a) Synthesis schematic of PtPb-x-OMCS catalysts ⁶⁴; (b) synthesis schematic of OMC-PtBi catalysts ⁵¹; (c) synthesis schematic of ordered $\text{Pd}_3\text{Fe}/\text{C}$ catalysts ⁶⁶; (d) the HRTEM images of Pt nanoparticles supported on CeO_2 (d₁), decoration of the Pt nanoparticles by CeO_2 (d₂), the CePt_5 intermetallic nanoparticles after annealing in H_2 at $500\text{ }^\circ\text{C}$ (d₃) ⁷⁶.

(a) Adapted from American Chemical Society Publisher. (b, c) Adapted from Springer Nature publisher. (d) Adapted from Elsevier Publisher.

属纳米晶。透射电子显微镜(TEM)图像显示所得纳米晶粒径大概为2–3 nm, 且尺寸分布均匀。Tang等⁶⁶采用碳载氰凝胶($K_2Pd^{II}Cl_4/K_4Fe^{II}(CN)_6$)作为前驱体, 合成了有序 Pd_3Fe/C 金属间化合物(图4c), 氰凝胶配体中的N元素可以有效抑制 Pd^0 和 Fe^0 晶核在晶体中的运动。石墨烯和碳纳米管由于具有大的比表面积、优异的导电性和低的热膨胀系数, 也被用于分散纳米晶, 抑制其高温退火过程中的团聚。Li等⁶⁷以碳纳米管为载体, 利用 $NaBH_4$ 化学还原法和后退火制备了 $L1_0$ 有序 $PtFe@Pt$ 纳米晶, 其分散性良好, 电化学活性面积高达 $80\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 将其用于ORR, 具有极高的催化活性和优异的耐久性。另外, 以石墨烯为载体, 已有报道成功制备 $GaPt_3$ 、 $GaPt_2$ ⁶⁸和 $PdAu$ 等纳米晶⁶⁹。

ZIF热解衍生的纳米碳材料具有高比表面积、多孔结构以及三维骨架, 将金属纳米晶负载在ZIF分子筛上, 通过一步热解可以得到具有高活性、高稳定性的 Pt/PdM 金属间化合物。在ZIF分子筛的孔道里原位生长纳米晶, 可以限制纳米晶的增长, 同时提高与碳载体的接触面积, 有效提升催化剂的活性与稳定性。Wu等⁷⁰通过在Co掺杂的ZIF-8衍生碳上对Pt纳米晶进行 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 分散的Co原子首先嵌入到ZIF-8衍生碳, 然后扩散到Pt纳米晶中, 形成有序的 Pt_3Co 。Peng等⁷¹通过热解PtFe共掺杂的ZIF-8得到了N掺杂介孔碳负载的 Fe_3Pt 金属间化合物纳米晶(图5a), 从TEM图像中看到了元素的均匀分布(图5b), 其具有高比表面积以及高N掺杂量, 具有优异的ORR活性。Huang等⁷²通过热解包裹贵金属纳米晶的ZIF-8制备了 $PtZn$ 金属间化合物纳米晶, 粒径为4 nm左右。ZIF-8不仅可以作为掺N、C的前驱体, 还可以作为Zn源与被包裹的金属形成金属间化合物或合金纳米晶。后续作者发现,

通过改变金属前驱体的种类, 还可以制备不同种类的贵金属纳米晶($PdZn$ 、 $RhZn$ 等)。这种方法为合成具有小粒径、高分散的金属间化合物提供了良好的策略^{73,74}。

另外, 通过金属-载体的强相互作用可以在金属和载体的界面制备有序金属间化合物。一般是由氧化物载体负载贵金属纳米晶, 高温还原转化为金属间化合物⁷⁵。Bernal等⁷⁶在 H_2 气氛中, $200\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ 高温还原 Pt/CeO_2 , 用HRTEM观察其结构转化, 发现负载在 CeO_2 上的Pt纳米晶在高温退火后可以转化为金属间化合物 $CePt_5$ (图4d)。但是能与金属在界面发生强相互作用的氧化物载体一般导电性很差, 且需要较高温度长时间热退火才能转化为有序结构, 故将该方法应用于金属间化合物纳米晶的合成仍然具有挑战性。

3.1.2 包覆

在纳米晶表面包覆聚合物、氧化物(SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3)保护层和KCl基质等, 可以消除纳米晶之间的扩散, 从而有效缓解热退火过程中的团聚和烧结, 精确控制纳米晶的尺寸⁷⁷。但是包覆层也大大限制了原子在热退火过程中的迁移, 增大了有序化过程中的势垒, 导致从无序相到有序相之间的转变更加困难, 所以一般需要更高的退火温度。

将N掺杂碳作为包覆层, 碳包覆主要起到了限域作用而N元素起锚定作用, 可以抑制颗粒长大, 提高催化活性和稳定性。多巴胺富含N元素和C元素, 在纳米晶表面原位聚合多巴胺, 后续热退火可以在原位碳包覆的同时实现N掺杂。Chung等¹⁴将负载在碳颗粒上的无序fcc-PtFe纳米晶浸渍盐酸多巴胺溶液, 后 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热退火得到多巴胺原位热解形成的N掺杂碳壳包覆的有序fct-PtFe纳米晶(图6a), 高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)和快速傅立叶变换(FFT)分析证实了有序相的形成。所得N掺杂碳包覆的有序fct-PtFe纳米晶粒径仅6.5 nm, 而未经包覆的PtFe纳米晶粒径达10 nm, 说明原位形成的掺N碳壳可以有效抑制热退火过程中纳米晶的团聚。另外, 由于碳壳具有较大的孔隙, 可以促进反应物分子渗透, 故在保护纳米晶的同时, 又可以有效提升催化性能。

王得丽课题组⁷⁸采用一步高温热解法, 在浸渍过程中先将双氰胺、Pt前驱体、Fe前驱体以及碳载体实现均匀混合, 并通过后续 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温热处理得到了具有超薄N掺杂碳层包覆的有序Pt-Fe金属间化合物(图6b), 由图6b₁中可以看到所得纳米晶的平均粒径仅3.8 nm。其中双氰胺在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成石

图5 (a) $Fe_3Pt/N@C$ 催化剂的合成示意图;

(b) $Pt-Fe@ZIF-8$ 的TEM图谱(b₁)、HRTEM图谱(b₃、b₄)和各元素mapping图(b₂)⁷¹

Fig. 5 (a) Synthesis schematic of $Fe_3Pt/N@C$ catalysts; (b) TEM image (b₁), HRTEM images (b₃, b₄) and elemental mapping images (b₂) of $Pt-Fe@ZIF-8$ ⁷¹.

Adapted from Royal Society of Chemistry Publisher.

墨氮化碳(g-C₃N₄), 随着温度升高到800 °C时g-C₃N₄分解, 从而实现N掺杂碳层的原位包覆。后续通过这种方法同样成功制备出N掺杂碳层包覆的有序Pd-Fe金属间化合物³⁸, 表明该方法具有一定程度的普适性, 并且相对简单的制备过程也为后续催化剂规模化生产提供了可能。

Fujimori等⁷⁹在无有序fcc-FePt表面包覆SiO₂, 随后热退火得到有序L1₀-FePt纳米晶, SiO₂纳米反应器可以限制退火过程中Fe原子和Pt原子的扩散, 所得材料平均粒径为6.4 nm。Huang等⁸⁰通过牺牲SiO₂壳制备了多壁碳纳米管(MWNT)负载的PtZn金属间化合物纳米晶(图6c), 介孔二氧化硅(mSiO₂)壳层可以有效防止纳米晶在高温退火中的团聚, PtZn纳米晶粒径为2.1 ± 0.3 nm, 并且均匀分散在MWNT上。采用相同方法不加SiO₂壳制备了PtZn/MWNT, 粒径为27 ± 20 nm, 比加入SiO₂限域制备的PtZn纳米晶的粒径大近13倍, 证明了SiO₂包覆的有效性。王得丽课题组⁸¹通过浸渍还原法制备了有序Pd₂FeCo催化剂, 热退火过程中在纳米晶表面原位形成了Fe₂O₃壳层, 有效抑制了纳米

晶团聚和奥斯特瓦尔德熟化, 所得Pd₂FeCo纳米晶的尺寸仅6.5 nm。类似地, Kim等⁸²在油胺-十八烯体系中制备得到无序fcc-FePt纳米晶, 随后在纳米晶上包覆MgO作为保护层, 后续800 °C对fcc-FePt/MgO纳米晶进行热处理得到了有序fct-FePt。核壳结构FePt/MgO中的MgO壳层可以保护FePt, 抑制其在高温下烧结, 但通过HRTEM图像发现, fcc-FePt纳米粒子嵌入到MgO中后, 由于Fe、Pt的原子迁移在退火过程中受到限制, 很难实现向fct-FePt的完全结构转变, 所得产物为部分有序结构。

不溶性副产物KCl基质作为包覆剂也可以有效阻止有序化过程中纳米晶的团聚/烧结。Chen等⁸³发明了一种无表面活性剂的纳米晶-KCl基质方法, 用于合成结构和尺寸可控的有序Pt₃Fe纳米晶。这种方法是在室温下四氢呋喃溶液中一锅还原得到无序Pt₃Fe纳米晶-KCl基质, 随后600 °C热退火得到有序结构, 平均粒径为2 nm。KCl是反应过程中的不溶性副产物, 可以有效捕获纳米晶, 抑制其在退火过程中的团聚。另外, 通过控制退火时间/温度以及金属前驱体和KCl的比例还可以调控

图6 (a)有序fct-PtFe/C催化剂的合成示意图以及HAADF-STEM图像(a₁、a₃)、模型图(a₂)¹⁴;
(b) O-PtFe@NC/C纳米晶的合成示意图和TEM图像(b₁)⁷⁸; (c) PtZn/MWNT@mSiO₂的合成示意图和TEM图像⁸⁰
Fig. 6 (a) Synthesis schematic, HAADF-STEM images (a₁, a₃) and model structure(a₂) of ordered fct-PtFe/C nanoparticles¹⁴; (b) synthesis schematic of O-Pt-Fe@NC/C nanoparticles and the overview TEM image (b₁)⁷⁸;
(c) synthesis schematic and TEM images of PtZn/MWNT@mSiO₂⁸⁰.

(a, c) Adapted from American Chemical Society Publisher. (b) Adapted from Elsevier Publisher.

纳米晶的颗粒大小。后作者通过原位扫描透射电子显微镜(STEM)跟踪了退火过程中有序PtFe纳米晶在KCl基质中的生长过程⁸⁴, 再次验证了将纳米晶包裹在KCl基质中可以显著减缓团聚, 抑制颗粒增长。一般来说, 在纳米晶生长过程中存在两种竞争机制: 奥斯特瓦尔德熟化和聚结。奥斯特瓦尔德熟化是由原子交换引起的, 伴随着大颗粒变大、小颗粒变得更小的过程。而聚结是纳米颗粒自身运动的结果。作者在原位退火研究中发现纳米晶的生长机制主要是纳米颗粒自身运动发生的聚结。Cui等⁸⁵同样采用这种方法, 用三乙基硼氢化钾(KEt_3BH)做还原剂还原Pd、Pb前驱体, 再经400 °C热退火12 h得到有序 Pd_3Pb 纳米晶, 粒径为 5.2 ± 0.4 nm。HRTEM图像和XRD图谱表明, 所制备的 Pd_3Pb 为有序结构。Disalvo等⁸⁶通过KCl基质法制备了三元有序金属间化合物 Pt_2FeCo 、 Pt_2FeNi 和 Pt_2CoNi 纳米晶, 证明了这种方法的普适性。但是由于KCl基质不能在每个纳米晶周围形成致密的壳层, 在稳定纳米晶抗团聚/烧结方面效果较差^{84,87}。

3.1.3 引入缺陷

为了促进金属原子间的相互扩散, 可以通过引入缺陷来降低原子扩散势垒, 实现由无序到有

序的完全转变, 目前主要是通过产生氧空位或者引入第三种元素在纳米晶内部引入缺陷。

Sun等⁸⁸通过控制 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的分解和 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 的还原, 制备了哑铃状无序fcc-FePt- Fe_3O_4 纳米晶, 后续进行MgO包覆, 热退火得到了完全有序的fct-FePt纳米晶。 Fe_3O_4 还原为Fe的过程中可以产生氧空位, 降低原子扩散势垒, 促进Fe/Pt有序排列。后来同组人员通过在FePd外生长 Fe_3O_4 得到了海胆形FePd- Fe_3O_4 , 500 °C热退火制备了有序 L_{10} -FePd纳米晶⁸⁹(图7a)。Li等⁹⁰采用双功能核/壳Pt/NiCoO_x作为前驱体制备了亚6 nm单分散有序的 L_{10} -PtNi_{0.8}Co_{0.2}纳米晶, NiCoO_x不仅可以提供丰富的氧空位, 促进Pt/Ni/Co原子的扩散, 而且可以作为保护壳层抑制纳米晶在热退火过程中的烧结。Zhang等⁹¹通过使用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 做还原剂还原 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 和 $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 得到无序fcc-FePtAu纳米晶, 后600 °C退火使其有序化, 得到壳层富Au的有序fct-FePtAu纳米晶(图7b)。在退火过程中, 由于Au表面能较低, 容易从FePtAu结构中偏析到表面, 促进FePtAu中产生晶格空位, 促使Fe/Pt重排。但是加入Au的量需要控制, 加入20% (原子比)的Au有利于形成有序结构, 但添加更多的Au (32%)反而会

图7 (a) FePd纳米晶自团聚成FePd颗粒并形成海胆型FePd- Fe_3O_4 的示意图; (a₁、a₂)海胆型FePd- Fe_3O_4 的TEM图谱⁸⁹; (b) FePtAu纳米晶的结构变化示意图; (b₁)无序fcc-FePtAu和(b₃)有序fct-FePtAu的STEM-EDS线扫描图谱; (b₂)无序fcc-FePtAu和(b₄)有序fct-FePtAu的TEM图像⁹¹

Fig. 7 (a) Synthesis schematic of FePd nanoparticles(NPs) self-aggregate into FePd superparticles(SP)s and the formation of urchin-like FePd- Fe_3O_4 , (a₁, a₂) TEM images of the urchin-like FePd- Fe_3O_4 ⁸⁹; (b) schematic diagram of the structural change of the FePtAu NPs; STEM-EDS line scans crossing fcc-FePtAu (b₁) and fct-FePtAu (b₃); TEM images of fcc-FePtAu (b₂) and fct-FePtAu (b₄) ⁹¹.

Adapted from American Chemical Society Publisher.

抑制从fcc到fcc的转变。另外, Kuttiyiel等⁹²发现Au原子的加入同样可以促进PdCo纳米晶在高温下的结构有序化, 掺杂Au后800 °C下热退火即可得到有序PdCo纳米晶。Yan等⁹³在无序fcc-PtFe中加入少量Sb, Sb的引入也可以产生空位, 降低结构有序化温度(550 °C → 400 °C)。类似地, 通过这种方法制备了其他过渡金属(M)掺杂的有序FePtM(如M = Cu, Ag)纳米晶^{94,95}。在这些三元合金结构中, Pt和Fe之间的相互作用较强, 而Pt、Fe与M的相互作用均较弱, 热退火过程中, M会被挤到纳米晶的表面, 从而在纳米晶内部留下空位, 促进原子的迁移。

3.2 直接液相合成法

直接液相合成法可以在相对较低的温度(< 350 °C)下, 通过在溶液中加入前驱体、还原剂、封端剂和表面活性剂等直接合成金属间化合物, 而不需要高温退火, 避免了退火过程中的颗粒团聚。由于溶剂沸点的限制, 反应只能在低于溶剂的相转变温度下进行, 可能导致无序到有序相的部分转化, 故采取合适的策略以降低无序-有序转变势垒至关重要。可采取的策略为: (1)在反应溶液中加入卤化物离子或抗坏血酸以减缓晶体生长速度; (2)利用种子介导合成法, 首先合成具有明确尺寸、形状和成分的金属纳米晶种子, 再扩散生长将第二种金属扩散到合成的种子中。

Li等⁹⁶采用Pt(acac)₂、SnCl₂·2H₂O作为金属前驱体, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为表面活性剂, N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为溶剂和还原剂, 通过SnCl₂在反应过程中释放的Cl⁻减缓晶体生长, 并协同O₂对纳米晶产生刻蚀, 合成了立方体Pt₃Sn金属间化合物。将前驱体浓度增加到原来的2倍和8倍时, 分别得到了轻微腐蚀和严重腐蚀的凹形Pt₃Sn立方体; 另外, 当还原过程在无O₂(饱和N₂或饱和CO)的DMF溶液中进行时, 只能得到表面没有缺陷的Pt₃Sn立方体。根据Tilley报道的生长-腐蚀协同生长机理⁹⁷, 在较高浓度腐蚀剂存在的条件下, 腐蚀过程与生长过程同步进行。Sn是亲氧元素, 在反应开始时, 还原的Sn原子被还原的Pt原子和O₂分子包围。当一个Sn原子被还原时, 两个Cl⁻被释放到溶液中, 而卤素离子和O₂是贵金属在溶液中常见的腐蚀剂。因此, 开始时因Cl⁻浓度较低, 刻蚀过程缓慢。随着Sn原子的还原, 更多的Cl⁻释放到溶液中, 导致刻蚀速率加快, 形成更多的缺陷(图8a-e)。根据金属间化合物CuAu的扩散生长机制⁹⁸, 新生成的Sn原子可以从表面扩散到富Pt晶种的晶格中, 形成PtSn固溶体。反应釜中的高温高压

图8 不同反应时间获得的富缺陷Pt₃Sn纳米晶的TEM图像: (a) 1 h, (b) 1.5 h, (c) 2 h, (d) 6 h; (e)表面富缺陷的Pt₃Sn形成原理图⁹⁶; (f) PtPb/Pt纳米板的模型图以及HAADF-STEM图像⁹⁹

Fig. 8 TEM images of defect-rich Pt₃Sn nanoparticles obtained at different reaction time: (a) 1 h, (b) 1.5 h, (c) 2 h, (d) 6 h; (e) the formation schematic of defect-rich Pt₃Sn⁹⁶; (f) the model and HAADF-STEM images of PtPb/Pt nanoplate⁹⁹.

(a-e) Adapted from American Chemical Society Publisher. (f) Adapted from The American Association for the Advancement of Science Publisher.

环境为有序化提供了足够的能量, 最终形成了表面缺陷较多的金属间化合物纳米晶。这种动力学控制和刻蚀辅助的方法也可以扩展到合成其他富缺陷和凹面纳米立方体金属间化合物。

金属前驱体、还原剂、封端剂、表面活性剂等各种因素可以影响晶体生长过程中的热力学和动力学, 从而对纳米晶的形貌进行控制。Huang等⁹⁹利用Pt(acac)₂、Pb(acac)₂作为前驱体, 抗坏血酸作为还原剂, 油胺和十八烯作为混合溶剂和表面活性剂, 制备了有序PtPb/Pt六方核壳纳米片(图8f)。利用种子介导的扩散生长, 制备过程包括Pt物种的还原以及随后的互扩散形成结构有序的PtPb纳米片。实验表明使用抗坏血酸作为还原剂是形成Pt壳的关键, 其作为弱酸可以去除Pb, 使表层的Pt原子在高温下扩散和重排, 用葡萄糖、柠檬酸等其他还原剂取代抗坏血酸则不能制得最终产物。Qin等¹⁰⁰以Pt(acac)₂、Bi(ac)₃为前驱体, 抗坏血酸为还原剂, 十八烯和油胺为溶剂, NH₄Br为封端剂, 制备了PtBi/Pt六方核壳结构纳米片, Br⁻可以选择性地吸附在纳米晶的不同晶面上, 从而引导纳米晶的各向异性生长, 产生所需形貌。另外, 作者用Mo(CO)₆提供CO, 作为封端剂, 只能得到PtBi立方体; 改变抗坏血酸的浓度或使用还原性较弱的苯胺, 也不能得到纳米片。由此可见, 纳米晶的形貌与前驱体、还原剂、溶剂、封端剂、表面活性剂的选择密切相关。

表1 本文综述的Pt/Pd基有序金属间化合物催化剂合成方法及应用

Table 1 Summary of Pt and Pd-based ordered intermetallic nanocatalysts with corresponding synthetic approaches and applications highlighted in this report.

Synthetic method	Composition	Reaction temperature/°C	Application	Particle size/nm	Ref.
Annealing with support	Pt ₃ Co	700	ORR	7.2	16
	PtPb	700	FAOR	42.4	60
	PtBi	600	FAOR	2–3.5	47
	Pd ₃ Fe	750	FAOR	11	62
	PtFe	650	ORR	6	63
	Pt ₃ Co	900	ORR	3	66
	Fe ₃ Pt	900	ORR	1–4	67
	CePt ₅	900	–	8	72
Annealing with coating	PtFe	700	ORR	6.5	13
	PtFe	800	ORR	3.8	74
	PdFe	800	ORR	–	75
	PtZn	600	MOR	2.1	77
	Pd ₂ FeCo	500	ORR	6.5	78
	FePt	800	–	7	79
	Pt ₃ Fe	600	–	2	80
	Pd ₃ Pb	400	ORR	5.2	82
Annealing with defects	FePd	500	–	6	86
	PtNi _{0.8} Co _{0.2}	600	ORR	6	87
	FePtAu	600	FAOR	4	88
	AuPdCo	800	ORR	6.7	89
Solution phase synthesis	Pt ₃ Sn	180	–	12.8/22.8/18.3	93
	PtPb	–	–	16 (edge length)	96
	PtBi	160	–	2.5 (thickness)	97

通过直接液相合成法可以合成不同形貌的金属间化合物纳米晶,提升其比表面积,暴露高活性晶面以提高催化活性,但合成过程中复杂的动力学以及热力学过程仍不是十分清楚,可重复性较差,难以实现规模化制备。另外,所加入的封端剂和表面活性剂极易吸附在材料表面,后续的去除了较为困难和繁琐,因此液相合成法直接得到有序金属间化合物策略还需进一步地研究和探索。

4 在PEMFCs中的电催化应用

4.1 氧还原反应(ORR)

在PEMFCs的各种电催化反应中,由于阴极ORR动力学速率远慢于阳极小分子氧化反应,使得PEMFCs运行过程中有很大的过电位差,导致功率密度下降,从而抑制燃料电池的商业化应用,故ORR是目前研究最广泛的一个反应。另外,ORR发生的电位(1.23 V vs. SHE)较高,催化剂可能会在高电位下发生溶解,难以稳定存在,同样限制着燃料

电池的发展。研究发现最佳氧吸附能(ΔE_0)对ORR活性至关重要,活性与 ΔE_0 之间呈现火山型关系。对于Pt(111)晶面,当 ΔE_0 为 -0.2 eV时具有最佳ORR催化活性¹⁰¹。将过渡金属与Pt/Pd合金化,制备核壳结构的纳米晶,通过应变效应和电子效应可以调节Pt/Pd的d带中心、降低氧吸附能,提升催化剂的活性与选择性¹⁰²。Markovic等¹⁰¹证明了Pt₃Ni(111)晶面比相应的Pt(111)晶面的ORR活性高10倍,比商业Pt/C催化剂的活性高90倍。另外,Pt/Pd与过渡金属M之间强烈的d-d轨道相互作用可以稳定M,抑制其在长循环过程中的浸出,有效提升催化剂的稳定性。有序金属间化合物相比于无序合金,电子效应和应变效应将进一步加强,具有更优异的活性与稳定性。

表面应变能有效提升核壳结构电催化剂的ORR活性。以金属间化合物为内核,Pt单质或Pt合金为外壳的核壳结构电催化剂由于电子转移和晶格错配,产生了配体效应和应变效应,能有效促进

ORR的进行。另外, Pt壳可以有效抑制内部过渡金属的溶解, 提升材料的稳定性。王得丽课题组¹⁷通过浸渍还原法制备了核壳结构Pt₃Co@Pt有序金属间化合物, 具有2–3个原子层厚的Pt壳(图9a)。在0.1 mol·L⁻¹ HClO₄电解液中进行电化学测试, 0.9 V (vs. RHE)时MA为0.52 A·mg⁻¹, 与Pt/C相比, MA提高了200%以上, SA提高了300%以上(图9e)。另外, 5000周稳定性测试发现材料半波电位衰减小于10 mV, 通过透射电镜观察到材料内部依然为有序结构, 展现出极优异的活性与稳定性(图9f), 这归因于富Pt的壳层以及有序排列的Pt₃Co内核与Pt壳之间的压缩应变优化了Pt的电子结构, 从而降低了对含氧物种的吸附能。类似地, 通过浸渍还原法和后续自置交换制备了核壳结构Pd₃V@Pt有序金属间化合物¹⁰³, 通过元素mapping图看到了Pt壳的存在。Pd₃V@Pt/C的半波电位与Pt/C相当, 具有比Pd/C更高的ORR电催化活性, 且在10000周稳定性测试后无明显衰减(图9g)。另外, 将Pt壳修饰的PdFe@Pt/C有序金属间化合物³¹ (图9h)用于锌空电池, 功率密度为293 mW·cm⁻², 电流密度为342 mA·cm⁻², 远高于Pt/C催化剂, 且可以连续放电87 h。DFT计算表明, 氧在O-PdFe@Pt(111)面的吸附能(ΔE_0)比在Pt(111)面的低0.2 eV, 达到了理论上

ORR催化最佳值。我们还制备了有序PtFe@Pt催化剂, 通过原位同步辐射(XAFS)发现优异的循环稳定性归因于稳定有序的结构⁴⁷。

具有Pt合金外壳的催化剂也可有效提升材料的催化性能。Bu等¹⁰⁴制备了以PtPb金属间化合物为内核, PtNi合金为外壳的核壳结构催化剂, 其MA和SA分别为1.92 A·mg⁻¹和5.16 mA·cm⁻², 分别约为商业Pt/C的11倍和20倍。15000次循环后, 材料的活性几乎没有衰减, ORR活性的增强归因于核壳结构及不同组分之间的协同效应。Wang等¹⁰⁵制备了以PdCu金属间化合物为内核, PtCu合金为外壳的核壳结构电催化剂, 由于核壳组元之间存在一定的结构和晶格错配, 具有极优异的活性与耐久性。

通过理论计算可以有效指导制备具有优异性能的催化剂。庄林课题组¹⁰⁶利用密度泛函理论(DFT)计算(图9c), 发现在AuCu(111)衬底上由1.5个单层Pt组成的结构与Pt(111)相比, 氧吸附能(ΔE_0)低0.2 eV, 达到了最佳ORR活性吸附能。通过用Pt取代AuCu金属间化合物纳米晶表面的Cu原子, 得到了具有小于两个原子层Pt壳的Pt^SAuCu, 应用XAFS和HAADF-STEM对其进行表征, 发现60%以上的Pt原子偏聚在纳米晶的外表面, 大大提高了Pt原子的利用率。Pt^SAuCu金属间化合物纳米晶

图9 (a) Pt₃Co-700的HAADF-STEM图像; (b)理想Pt₃Co核壳纳米晶的原子结构¹⁷; (c) DFT计算了具有不同厚度Pt壳的AuCu(111)表面的氧吸附能(ΔE_0); (d) 0.9 V (vs. RHE)时Pt^SAuCu催化剂与Pt催化剂的SA和MA¹⁰⁶; (e)比较Pt/C、Pt₃Co/C-400和Pt₃Co/C-700在0.85和0.9 V时的MA; (f)比较Pt₃Co/C-400和Pt₃Co/C-700在5000个电位循环前后的ORR活性¹⁷; (g)不同电位循环次数下Pd₃V@Pt/C的ORR极化曲线¹⁰³; (h) O-PdFe向O-PdFe@Pt转变示意图³¹

Fig. 9 (a) HAADF-STEM image of Pt₃Co/C-700; (b) the ideal structure of Pt₃Co core-shell nanoparticle¹⁷; (c) DFT calculated the oxygen adsorption energy (ΔE_0) for AuCu(111) with different thickness of Pt shell; (d) SA and MA of Pt^SAuCu and Pt nanoparticles at 0.9 V¹⁰⁶; (e) the MA of Pt/C, Pt₃Co/C-400 and Pt₃Co/C-700 at 0.85 and 0.9 V; (f) ORR polarization curves of Pt₃Co/C-400 and Pt₃Co/C-700 before and after 5000 potential cycles¹⁷; (g) ORR polarization curves of Pd₃V@Pt/C¹⁰³; (h) schematic diagram of the transformation from O-PdFe to O-PdFe@Pt³¹.

(a–f) Adapted from Springer Nature publisher. (g) Adapted from Royal Society of Chemistry Publisher. (h) Adapted from Elsevier Publisher.

对 ORR 的 MA 达到了 $0.56 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} @ 0.9 \text{ V}$ (vs. RHE), 是 Pt/C 的 5 倍多, 而且远超美国能源部制定的 2017 年 ORR 催化剂目标 ($0.44 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1} @ 0.9 \text{ V}$ (vs. RHE)) (图 9d)。Sun 等¹⁰⁷ 通过 DFT 计算预测了具有 0.8 和 1.2 nm CuPd₂ 壳层的 M/CuPd (M = Ag, Au) 纳米晶具有催化 ORR 最佳的表面应变和组成。在 Ag 或 Au 种子存在下, 通过共还原 Pd(acac)₂ 和 Cu(acac)₂ 制备了单分散的 M/CuPd 纳米晶, 壳层厚度分别控制在 0.4、0.75 和 1.1 nm, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中进行电化学测试发现, 具有 0.75 和 1.1 nm 壳层的纳米晶 MA 高达 $0.20 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, 是商业 Pt 的 3 倍以上。后续 Sun 等¹⁰⁸ 通过将核壳 Pd/Fe₃O₄ 纳米晶高温还原退火, 随后在乙酸中刻蚀 Fe 制备了具有不同壳层厚度 (0.27、0.65 和 0.81 nm) 的 fct-FePd/Pd 纳米晶。fct-FePd/Pd-0.65 纳米晶中 Pd 的晶格收缩程度最有利于 ORR 反应进行, 具有类似 Pt 的活性和耐久性。调整核壳结构的表面应变和组成可以使催化剂达到最优的 ORR 性能。

具有 N 掺杂碳包覆层的有序纳米晶结合了有序结构的超高稳定性、碳壳的保护作用以及 N 的锚定效应等多个优点, 具有优异的 ORR 性能。王得丽课题组⁷⁸ 通过一步高温热解法制备了 N 掺杂碳壳包覆的有序 PtFe 有序金属间化合物, 原位形成的 N 掺杂碳壳不仅有效抑制了 Pt-Fe 有序金属间化合物在热退火过程中的团聚, 而且提供了很强的锚定效应, 避免了 PtFe 纳米晶在电位循环过程中从碳载体上脱落, 还可以减弱催化剂表面与毒化物种的吸附。将其作为阴极催化剂, 组装为全电池进行高温 PEMFCs 测试发现, 在 160°C 下, 峰值功率密度高达 $384 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, 具有极优异的抗毒化性能。另外, 通过这种方法制备的 N 掺杂碳壳包覆的 Pd-Fe 催化剂³⁸ 用于锌空电池, 展现出极为优异的电池性能。除通过包覆方式进行 N 掺杂外, 在金属间化合物内部直接进行 N 掺杂的材料也被成功制备。Zhao 等¹⁰⁹ 通过在 NH₃ 中热退火制备了科琴黑 (KB) 负载的 N 掺杂核壳结构有序金属间化合物 PtNiN 催化剂。其具有 Ni₄-N 和 Pt 晶面交替的有序结构, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO₄ 中进行 ORR 测试, 半波电位高达 0.935 V (vs. RHE), 0.9 V (vs. RHE) 下的 MA 和 SA 分别为 $1.83 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $2.92 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 且在 30000 周循环后 MA 仅衰减 27%, 达到了 DOE 2020 年的目标 (MA: $0.44 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$, 30000 周衰减 < 40%)。原位 X 射线吸收光谱 (XAS) 表示, N 掺杂促使了有序 PtNiN/KB 金属间化合物的形成, 增强了其在酸性电解液中的稳定性。DFT 计算表明, 金属间化合物相的形成和 N 掺杂引入的拉伸应变优化了含氧物

种在 Pt 表面的结合, 实现了电子的高效转移, 从而提高了 ORR 性能。将其组装到 MEA 中进行测试, 0.8 V (vs. RHE) 时电流密度为 $348 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 超过了 DOE 的目标 ($300 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

结合形貌调控和核壳结构, 制备不同形貌和结构的纳米晶, 可有效增强应变效应, 促进催化性能的提升。王得丽课题组通过浸渍还原法制备了有序 Cu₃Pt 纳米晶, 后续通过电化学和化学去合金, 分别得到了内核为 Cu₃Pt、外壳为 Pt 的核壳结构²⁹ 和含大量孔洞的海绵状无序结构催化剂¹¹⁰。由于表面应变和大量电化学活性中心的生成, 这两种去合金化方法都显著提高了 ORR 的 SA 和 MA, 且相对于 Pt/C 具有更高的稳定性。在 5000 个电位循环后, MA 仍然在增强。后续发现通过控制电化学去合金的参数 (电位、扫速和循环周数) 可以得到不同形貌的有序 Cu₃Pt 纳米晶, 这对寻找高活性、高稳定性和低成本的电催化剂具有一定的指导意义。Bu 等⁹⁹ 制备了具有双轴应变的 PtPb/Pt 纳米片状核壳结构催化剂, 0.9 V (vs. RHE) 时 ORR 的 MA 和 SA 分别是商业 Pt/C 的 26.9 和 33.9 倍, 经过 50000 次加速稳定性测试后催化性能几乎没有衰减, 表现出超高活性与稳定性。SAED 和 HRTEM 图像表明, 顶面和底面的 Pt 与 PtPb 核完全共格 (图 8f), 沿 [011] 层有 11% 的压缩应变, 沿 [100] 层有 7.5% 的拉伸应变; 边缘的 Pt 在 [001] 方向有 7.5% 的拉伸应变, [110] 方向有 1.0% 的压缩应变。一般认为, 在核壳结构的催化剂中, 压缩应变可以削弱 Pt(111) 表面的 Pt-O 结合, 提高 ORR 活性²⁰, 而低配位的表面原子具有更强的 Pt-O 结合, 从而降低 ORR 活性¹¹¹。但是作者进行 DFT 计算得到, 与过渡金属对 Pt 的压缩应变能提高 ORR 活性不同, Pt(110) 面上的拉伸应变可以激活低配位的表面原子, 从而提高 ORR 活性。Guo 等¹⁰⁰ 制备了由金属间化合物 hcp-PtBi 核和超薄 fcc-Pt 壳组成的六方纳米片状核壳结构催化剂。由于 Bi 存在空的 *p* 轨道, 能使 Pt 的 *5d* 轨道降低, 有效降低 Pt 与含氧中间体的结合能, 提高吸/脱附的效率。其 SA 高达 $1.04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 是商业 Pt/C 的 5.2 倍。金属间化合物相以及 Pt 壳层的存在使得其在 5000 次加速稳定性测试后, 电化学活性面积仍能保留 90% 以上。Bi 的加入也可以有效提高 Pt 的抗 CO 中毒能力, 在甲醇氧化和甲酸氧化中也具有极优异的活性。

通过 DFT 计算了酸性条件下在 $U = 0 \text{ V}$ 和 $U = 1.23 \text{ V}$ 时基于 PtBi-Pt 界面、PtBi-Pt 边缘、PtBi 表面和 Pt 表面的 ORR 四电子自由能路径 (图 10)。ORR 过程主要是四步, 其中还原过程可以看作是加氢和

图10 (a)基于PtBi-Pt界面、PtBi-Pt边缘、PtBi(211)面、PtBi(110)面、PtBi(111)面的酸性四电子ORR路径自由能的比较; (b)在PtBi-Pt界面模拟ORR过程的局部结构构型; (c) PtBi/C与Pt/C的SA与MA的比较; (d)起始和5000周循环后的ECSA和MA¹⁰⁰

Fig. 10 (a) Free energy pathways for acidic four-electron ORR based on the systems of PtBi-Pt interface, PtBi-Pt-edge, PtBi(211) surface, PtBi(110) surface, and Pt(111) surface; (b) the local structural configurations for the simulated ORR process from the PtBi-Pt interface model system; (c) comparison of the SA and MA; (d) comparison of ECSA and MA before and after 5000 cycles¹⁰⁰.

Adapted from American Chemical Society Publisher.

O—O键断裂的过程。吸附的*O₂最初以*OH的形式氢化, 然后进行O—O解离为*O和H₂O*, 其中*O将进一步以*OH的形式氢化为最终产物H₂O。最后一步还原[*OH + H] → H₂O*是决速步, 在最后一次还原中, PtBi-Pt边缘处的能量(0.95 eV)比界面处的能量(0.89 eV)高出约0.06 eV。对于平坦的PtBi表面, 高指数面(211)对[O₂ + 4H]的吸附较弱, 最后一步将OH还原为H₂O的势垒为0.43 eV。而PtBi(110)从[*OH+3H]进入[*O + 2H + H₂O]的势垒为0.19 eV。平均来看, PtBi-Pt纳米片比PtBi纳米晶更有利于通过ORR生成H₂O。

加入较稳定的金属(Au、W等)进行掺杂也能有效提升催化剂的活性与稳定性。王得丽课题组¹¹²制备了具有多原子层Pd壳的有序金属间化合物PdZn/C (O-PdZn/C), 进一步在其中掺入Au得到了

Au-O-PdZn/C, 相对于Pd/C和Pt/C, 其ORR的MA提高了3倍, 且具有极优异的稳定性, 30000次电位循环后, MA损失小于10%。活性与稳定性的提升归因于Au原子的掺杂。Kuttiyiel等¹¹³通过在PtCo合金中加入少量Au原子(10%, 原子比)制备了有序L1₀-AuPtCo金属间化合物, Au的加入可以降低催化剂中的Pt含量并作为包覆层稳定纳米晶在热退火过程中不发生团聚。通过DFT计算发现AuPtCo-700催化剂优异的活性与稳定性归因于Au的晶格常数较大, 促使Pt表面的d带中心向费米能级移动, 减弱了Pt—O结合能。Kuttiyiel等⁹²通过在PdCo中添加Au原子制备了有序AuPdCo催化剂, 其ORR活性与商用Pt/C相当, 但在碱性电解液中的循环稳定性比Pt/C更优异。Wang等¹¹⁴制备了掺杂Au并包覆碳层的有序Au-PtFe纳米晶, PtFe的有序结构、多孔碳的限域作用以及Au的掺杂使得材料具有优异的活性与稳定性, 初始SA和MA是商业Pt/C催化剂的9倍, 且在3000周循环后几乎没有衰减。Liang等¹¹⁵在PtCo晶格中引入少量金属W (5%–7%, 原子比), 发现L1₀-W-PtCo/C催化剂半波电位高达0.953 V (vs. RHE), 表现出超高ORR活性与耐久性, 在0.9 V (vs. RHE)时的MA与SA分别为2.21 A·mg⁻¹和3.60 mA·cm⁻², 远高于L1₀-PtCo/C (MA: 1.17 A·mg⁻¹, SA: 1.917 mA·cm⁻²)。另外, 将其用于PEMFC (20% Pt/C作为阳极)进行测试同样展现出优异的性能, 在0.9 V时显示了较高的初始MA (0.57 A·mg⁻¹), 在30000周循环后容量衰减17.5%, 并在50000个循环后性能损失小于30%, 达到了DOE 2020年的目标。

通过形貌调控制备纳米框架结构材料, 可有效提升材料的比表面积, 增加活性位点数目。Kurungot等¹¹⁶采用溶剂热法一步合成了Cu-Pt空心纳米笼金属间化合物(CuPt-NC), 边长大概为20 nm。这种开放式几何结构由于具有高比表面积、很多空穴和边缘, 使得催化剂可以暴露更多的活性位点, 提高Pt的利用率。在0.1 mol·L⁻¹ KOH溶液中催化ORR的MA和SA分别为0.32 A·mg⁻¹@0.9 V (vs. RHE)和0.47 mA·cm⁻²@0.9 V (vs. RHE), 分别是Pt/C的2.9倍和2.5倍。将其用于锌空电池中, 可稳定放电14 h。CuPt-NC优异的性能主要归因于开放式纳米笼暴露出更多活性位点以及原子的有序排列。王得丽课题组¹¹⁷通过溶剂热法制备的PtCu合金纳米框架结构也具有较好的ORR活性(0.82 A·mg⁻¹), 但稳定性并不理想。对其进行适当的有序化处理得到斜方六面体结构的L1₁-PtCu金属间化合物, 其稳定性得到大幅提升, 30000圈循环后

活性仅损失15%。如何良好控制催化剂形貌,设计出兼具更多高活性晶面和优异耐久性的纳米线以及纳米框架金属间化合物催化剂仍需要进一步研究。

ZIF衍生碳具有高比表面积、多孔结构以及三维骨架,在ZIF衍生碳上制备有序金属间化合物可以限制纳米晶的增长,提高与碳载体的接触面积而具有良好的活性与稳定性。Wu等⁷⁰通过在Co掺杂的ZIF-8衍生碳上对Pt纳米晶进行900 °C热处理得到有序的Pt₃Co纳米晶。该材料的半波电位高达0.92 V (vs. SHE),在0.6–1.0 V之间进行稳定性测试,循环30000周后半波电位仅损失12 mV,并且结构得到了很好的保持。将其进行PEMFC性能测试,在0.8 V时电流密度为0.27 A·cm⁻²,略低于DOE 0.3 A·cm⁻²的目标,但考虑到Pt负载量(0.13 mg·cm⁻²)较低,O₂浓度(150 kPa)较小,这是一个很有发展前景的催化剂。Peng等⁷¹通过热解Pt、Fe离子共掺杂的ZIF-8分子筛得到了N掺杂介孔碳负载的Fe₃Pt金属间化合物纳米晶,其具有高比表面积以及较高N掺杂量,半波电位达0.884 V (vs. RHE)。Liu等¹¹⁸以ZIF-8衍生的Fe-N-C为载体沉积Pt纳米晶,热退火得到了分散在多孔Fe-N-C载体上的核壳结构Pt合金有序金属间化合物纳米晶(Pt_A@Fe_{SA}-N-C)。该催化剂ORR半波电位高达0.923 V (vs. RHE),MA在0.6 V (vs. RHE)时为9.54 A·mg⁻¹,且具有超强耐久性,将其经过10000次循环后活度仍高达初始值的75.6%。将其进行PEMFC性能测试,其最大功率密度为1.31 W·cm⁻²,远超Pt/C (0.92 W·cm⁻²)。

4.2 阳极小分子氧化

有机小分子阳极氧化过程中,会产生CO中间体,与Pt/Pd有很强的结合,会毒化反应活性位点,使催化剂的效率急剧下降,因此在设计催化剂时,需要解决CO中毒问题¹¹⁹。根据双功能机制,将Pt/Pd与亲氧金属结合得到无序合金或有序金属间化合物纳米晶可有效缓解CO中毒效应¹²⁰。

4.2.1 氢氧化反应(HOR)

HOR涉及H₂分子中两个电子转移,在酸性环境中具有极快的反应动力学,0.05 mg·cm⁻² Pt载量即可满足商业需求。但在碱性环境下,HOR的反应动力学慢的多,比酸性环境中低两个数量级。碱性环境中HOR反应的机制为:(1) Volmer: H₂O + e ⇌ H_{ads} + OH⁻, (2) Tafel: 2H_{ads} ⇌ H₂, (3) Heyrovsky: H₂O + H_{ads} + e ⇌ H₂ + OH⁻。在氢电极反应中有两种基本的反应路径: Tafel-Volmer和Heyrovsky-Volmer路径,因为氢结合能(HBE)过强,反应受

Volmer步骤的制约。将Fe、Co、Ru、Cu、Au等与Pt/Pd进行合金化后,由于电子效应和应变效应,使催化剂的d带中心降低,减弱氢结合能,催化剂的活性显著提高¹²¹。另外,大部分H₂是从化石燃料中生产出来的,里面会混杂少量CO。CO极易毒化Pt/Pd催化剂表面,影响燃料电池的性能和寿命。Pt/Pd基合金催化剂中的亲氧金属可以在低电位下吸附OH*含氧物种,有利于氧化CO,促进反应进行。

Zhuang等¹²²发现在PtRu合金中Ru的加入能影响Pt的电子结构,从而削弱Pt的氢结合能,提高HOR反应动力学。PtRu合金上的峰值电流密度是Pt上的两倍,有利于在碱中进行HOR。另外,王得丽课题组⁴¹制备了PdFe@Pt核壳结构金属间化合物,在0.1 mol·L⁻¹ KOH中测试材料的电催化性能,通过循环伏安测试发现,有序O-PdFe@Pt和无序D-PdFe@Pt在低电位区有氢的解吸峰,而Pt/C没有,这说明在核壳结构中氢的吸/脱附比Pt/C快。D-PdFe@Pt/C和O-PdFe@Pt/C的MA分别是Pt/C的1.96和7.56倍。O-PdFe@Pt/C表现出更高的交换电流密度,归因于有序结构中Pd和Fe之间存在的强相互作用以及PdFe核对Pt壳产生的配体效应和应变效应,能减弱Pt壳对氢的吸附,提升催化活性。Innocente等¹²³研究表明PtSb和PtSn有序金属间化合物在0.15 mol·L⁻¹ HClO₄溶液中催化HOR时,因为Sb和Sn的加入能改变Pt表面吸附位的电子密度,从而改善对氢的吸附,两者动力学电流密度*i_k*分别比Pt电极高2.1倍和1.3倍。Santos等¹²⁴研究了三种金属间化合物Pt₃Sn、PtSn和PtSn₂的HOR,发现Pt₃Sn和PtSn表现出与Pt相同的活性,而PtSn₂没有活性。HOR是由Pt的d带与氢1s轨道的耦合决定的。作者计算了三种金属间化合物的Pt-d带结构,并与纯Pt的结构进行了比较,发现三种金属间化合物中Pt的d带都被填满,说明电子从Sn向Pt转移。DFT计算发现PtSn₂的活化势垒高达0.65 eV,远超最佳活化势垒(0.3–0.5 eV),故没有HOR催化活性。

合金化能有效促进HOR活性的提升,但电子效应和双功能效应哪个才是影响HOR活性的关键一直被争议。Bortolotti等¹²⁵发现PtSn金属间化合物纳米晶在无CO覆盖和有CO覆盖下,催化HOR活性与商业Pt/C相当,且PtSn/C不易吸附CO,故CO的存在对HOR无抑制作用。X射线吸收光谱分析表明,由Sn向Pt转移电子是提升HOR活性和抗CO中毒的关键。但Wang等¹²⁶制备了核壳结构的Pd₃M@Pt/C (M = Fe、Co、Cu)催化剂,通过电化学检测HOR过程发现,影响HOR催化活性的是低价M(OH)_x物种对OH*的较强吸附,而不是因为表

面应变和电子效应引起的HBE改变。

4.2.2 甲酸氧化反应(FAOR)

FAOR催化剂的低活性和低稳定性抑制了直接甲酸燃料电池的实际应用。甲酸氧化是一个双电子反应,反应机制有两条路径¹²⁷。(1)直接路径(脱氢): $\text{HCOOH} \rightarrow \text{COOH}_{\text{ads}}/\text{HCOO}_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$; (2)间接路径(脱水): $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 。对于多晶Pt催化剂,普遍认为主要是通过间接路径来催化甲酸氧化进行,但产生的中间体 CO_{ads} 会吸附在催化剂活性位点,从而导致催化剂中毒。引入其他金属(如Sb¹²⁸、Pb¹²⁹和Bi¹³⁰等)对Pt/Pd进行合金化,可以分散纳米晶表面的Pt/Pd活性位点。这种表面不利于 CO_{ads} 的生成,因此能有效阻止甲酸氧化的间接反应途径。同时,Pt/Pd与引入的金属进行合金化或改性时, OH^* 物种可以吸附在比Pt/Pd电位更低的元素上,从而促进 CO_{ads} 氧化,提升材料的催化活性¹³¹。

研究表明,催化剂表面不连续排列的Pt原子可以抑制FAOR的“脱水”途径,Abruña课题组^{45,132,133}合成了PtPb和PtBi金属间化合物纳米晶,与商业的Pt和PtRu催化剂相比,PtPb和PtBi纳米晶对甲酸和甲醇的氧化表现出更高的起始电位和更大的电流密度。作者还用傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了所制备催化剂的电催化动力学,证实了在PtPb和PtBi催化的FAOR中,直接途径起主导作用。Sun等¹³⁴制备了六方PtBi金属间化合物纳米片,甲酸氧化的MA高达 $9.06 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$,原位红外(FTIR)分析表明,PtBi/C催化剂上FAOR的间接脱水途径完全被抑制。王得丽课题组¹³⁵通过浸渍还原法制备了有序PtZn金属间化合物,Zn元素的引入可以有效提高催化剂的抗CO中毒能力,在 0.5 V (vs. RHE)下,PtZn/C的MA约为商业Pt/C的2–3倍。后续在Pt晶格中引入Ni和Co,制备了PtCoNi三元金属间化合物¹³⁶,由于Pt、Co、Ni之间的强相互作用,样品的MA是Pt/C的2–3倍,不仅表现出较高的FAOR峰电流密度,而且提高了抗CO中毒能力。Quan等¹³⁰合成了PtSnBi金属间化合物纳米片以催化FAOR,由于这三种金属的协同作用, $\text{Pt}_{45}\text{Sn}_{25}\text{Bi}_{30}$ 纳米片的MA高达 $4394 \text{ mA} \cdot \text{mg}^{-1}$,并在4000周循环后初始活性仍保留78%。DFT计算表明,PtSnBi金属间化合物纳米片中的电子效应和应变效应能有效抑制 CO_{ads} 的生成,优化脱氢步骤。

目前很多Pd基催化剂被广泛用于甲酸氧化,因为Pd基催化剂更倾向于“脱氢”途径,故表现出比Pt基催化剂更强的抗CO中毒能力¹³⁷。Lu等¹³⁸

制备了三维多孔PdSn金属间化合物,由PdSn进行甲酸氧化的Tafel曲线中看到,PdSn/C和Pd/C的Tafel斜率很小,而Tafel斜率和CO覆盖率的大小成正比,说明在Pd基催化剂表面仅有很少CO覆盖,甲酸氧化是通过脱氢途径进行的。王得丽课题组⁴²制备了有序PdBi金属间化合物纳米晶,通过隔离Pd原子来减少 CO_{ads} 等吸附物种的形成。与Pd相比,有序PdBi的抗中毒能力增强,在FAOR过程中具有更优异的活性和稳定性。差分电化学质谱(DEMS)和原位衰减全反射红外光谱(ATR-IR)表明,有序PdBi表面 CO_{ads} 的生成被有效抑制。此外还制备了表面富含Sn/ SnO_x 的有序与无序Pd-Sn纳米晶¹³⁹,发现影响FAOR催化活性的主要因素有两个:(1)PdSn相对于Pd发生晶格扩张,产生拉伸应变抑制直接反应进行;(2)表面不连续的Pd位能抑制脱水途径来减少 CO_{ads} 等吸附物种生成,促进直接反应进行,故PdSn催化剂活性的提升主要是因为不连续Pd位点活性和抗毒性更高。Peter等¹⁴⁰制备了花状 Pd_3Pb 纳米晶,与商业Pd/C相比,在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 电解液中,甲酸氧化的MA和SA分别为 $1.05 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$ 和 $6.83 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,分别是Pd/C的2.4倍和2.5倍。Kang等¹⁴¹合成了金属间化合物 Pt_3Pb 纳米晶。 $\text{Pt}_3\text{Pb}@\text{Pt}$ 核壳结构的生成进一步提高了催化剂的活性,这可能是由于脱氢势垒的不断降低、反应物分子的强吸附,最重要的是抑制了脱水生成甲酸路径,避免了甲酸盐中间体因占据活性位点而抑制反应进行。

引入具有高比表面积的载体也可以有效提升甲酸氧化的催化性能。Lee等⁶⁴制备了以有序大孔介孔碳-二氧化硅(OMCS)复合材料为载体的有序金属间化合物PtPb催化剂,呈二维六角形孔结构,其中PtPb高度分散。与商业Pt/C相比,PtPb的质量活性提高了10倍以上,FAOR的起始电位显著降低,并且具有良好的抗CO中毒性能,表现出极优异的稳定性。将其用于DFAFC,其最大功率密度远高于商业Pt/C ($236.08 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ vs. $120.65 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$)。后来,同组通过在介孔碳的孔壁里面加入硅酸铝试剂生成了PtPb-OMCA¹⁴²,硅酸铝反应生成的氧化铝会与铂族金属有很强的相互作用。即使金属负载量很高,金属间化合物纳米晶在介孔中也有很好的分散。合成的材料平均粒径为 4.4 nm ,由于PtPb金属间化合物的形成、Pb优异的抗CO中毒能力以及PtPb与载体之间的强相互作用,材料的MA为 $2.66 \text{ A} \cdot \text{mg}^{-1}$,相对于Pt/C提高了10倍。Tang等⁶⁶通过采用碳载氧凝胶衍生策略合成了有序 Pd_3Fe 金属间化合物,催化FAOR的MA为

696.4 A·g⁻¹, 分别是无序Pd₃Fe/C和Pd/C的1.41倍和1.91倍。Xia等¹⁴³制备了以氧化石墨烯为载体的N-PtTe催化剂, Te的引入有利于OH*的吸附, 从而促使Pt将CO_{ads}转化为CO₂, 提高催化剂的抗CO中毒能力。

4.2.3 甲醇氧化反应(MOR)

MOR生成CO₂的过程是6电子转移过程, 其中可能会生成甲酸中间体, Casado-Rivera等⁴⁵研究发现, 因为有相似的中间产物, 每一种具有MOR活性的金属间化合物在FAOR中也有活性。相对于FAOR, 为达到甲醇的完全氧化, 吸附OH*促进CO_{ads}生成CO₂更加重要。

王得丽课题组¹⁴⁴通过浸渍还原法以及后续自发置换, 用Cu取代PtFe金属间化合物中的Fe原子制备了三元有序金属间化合物纳米晶PtFeCu。虽然Cu的加入导致晶格收缩, PtFeCu相对于PtFe对CO_{ads}物种产生了较强吸附, 降低了MOR催化活性, 但是Cu的存在能促使纳米晶在较低的退火温度下从无序的fcc相向有序的fct相转变。另外相对惰性的Cu取代Fe也能有效提升材料在酸性电解液中的稳定性。对比发现, 相对于PtFe和PtFe_{0.5}Cu_{0.5}, PtFe_{0.7}Cu_{0.3}表现出最高的活性与稳定性(图11a)。为了促进对MOR机理的研究, 后续通过DEMS观察了PtFeCu三元有序金属间化合物催化MOR反应的中间体¹⁴⁵, 发现PtFe_{0.7}Cu_{0.3}/C具有最高的CO₂生成效率, 而PtFe_{0.5}Cu_{0.5}/C产生甲酸甲酯和甲酸的比例最大。不同的选择性归因于Fe和Cu原子的掺入引起晶格压缩应变的不同。随着晶格收缩增加, 应变的Pt晶格能催化甲醇稳定生成甲酸甲酯或甲酸; 但适当减小晶格收缩量可以削弱CO_{ads}结合能, 促进CO_{ads}氧化为CO₂; 如果晶格收缩过大, CO_{ads}不易吸附到催化剂表面, 则会阻碍CO_{ads}生成CO₂(图11b-d)。

Zheng等¹⁴⁶制备了四面立方Pt₃Zn金属间化合物纳米晶, 具有优异的抗CO中毒能力, 对MOR和FAOR表现出优异的电催化活性。Huang等⁸⁰在多壁碳纳米管(MWNT)上合成了有序金属间化合物PtZn纳米晶, 粒径为3.2 ± 0.4 nm, 在0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄和0.1 mol·L⁻¹ KOH中, 对MOR均表现出较好的稳定性和较高的活性。通过DFT计算(图11e), 将PtZn(111)、PtZn(211)和Pt₂₄Zn₂₄簇来分别表示平台位置、边缘位置和拐角位置, 得知反应路径遵循能量趋势: Pt₂₄Zn₂₄ < PtZn(211) < PtZn(111), 说明小粒径催化剂的催化性能优于大粒径的催化剂。另外, 由于Zn原子可以稳定OH*中间体, PtZn纳米晶在MOR反应中会经历“非CO”途径, 生成CH₃O*

图11 (a)四种材料稳定性测试后Fe的保留量; (b)分别催化生成CO₂和甲酸甲酯的效率; (c) CO₂电流密度-电压曲线; (d)甲酸甲酯电流密度-电压曲线¹⁴⁴; (e) PtZn(111)、阶梯PtZn(211)、Pt₂₄Zn₂₄簇和Pt(111)对MOR的反应机理⁸⁰

Fig.11 (a) Preserved Fe after stability tests for four materials; (b) the conversion efficiency of CO₂ and methyl formate respectively; cyclic voltammograms; (c) CO₂ partial current density; (d) methyl formate partial current density ¹⁴⁴; (e) the reaction mechanism of MOR on PtZn(111), stepped PtZn(211), Pt₂₄Zn₂₄ cluster and Pt(111) ⁸⁰.

Adapted from American Chemical Society Publisher.

或CH₂OH*中间体。而Pt体系由于会形成高度稳定的COH*和CO*中间体, 会导致催化剂失活。

在催化剂表面的应变效应也广泛用来控制和优化材料的MOR电催化性能。Li等¹⁴⁷制备了一种具有2-3个Pt原子层的金属间化合物Pt₃Ga (AL-Pt/Pt₃Ga)。HAADF-STEM表征表明, AL-Pt/Pt₃Ga在[001]方向上有3.2%的拉伸应变, 而在[100]和[010]方向上的应变可以忽略不计。将其用于MOR, 具有拉伸应变的AL-Pt/Pt₃Ga电催化剂的SA和MA分别为7.195 mA·cm⁻²和1.094 A·mg⁻¹, 远高于无应变催化剂和商业Pt/C催化剂。DFT计算表

明, 因为 OH^* 在拉伸的 $\text{Al-Pt/Pt}_3\text{Ga}$ 表面结合较强, 有利于 CO 的去除, 故拉伸应变的表面比无应变的表面更有利于 MOR 。Li等¹⁴⁸用一锅法制备了由金属间化合物 PtBi 核和超薄 Pt 壳组成的六方 PtBi/Pt 核/壳纳米结构催化剂。在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中, 进行 MOR 和 EOR 测试, MA 分别为 4820 和 $5950 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$, 分别是商业 Pt/C 催化剂的 6.15 和 8.63 倍, 并且具有很好的稳定性。通过X射线光电子能谱(XPS)发现, Pt 和 Bi 在纳米片中存在电子效应, 电子从 Bi 转移到 Pt , 填充 Pt 的 $5d$ 轨道, 使 Pt 的 d 带中心下降, 吸附在催化剂表面的中间体 CO_{ads} 等含氧物种减少。另外由于 Pt 与 Bi 之间存在晶格错配, 使 Pt 壳产生应变效应, 进一步提升催化性能。

Abe等²⁷经测试得到, 与 Pt 、 PtRu 相比, 有序的 Pt_3Ti 纳米晶对甲酸和甲醇的氧化表现出更低的起始电位和更高的氧化电流密度。结果表明, 有序 Pt_3Ti 纳米晶活性较高的原因是 CO_{ads} 在材料表面吸附强度较弱, 促进了 MOR 的直接途径。Kang等¹⁴⁹制备了立方和球形 PtMn 纳米立方体(NCs), 对于甲酸氧化, 立方和球形 PtMn NCs 的活性均低于 Pt/C , 但立方 PtMn NCs 的活性高于球形 PtMn NCs 。然而, 对于甲醇氧化, 立方体 PtMn NCs 的活性优于 Pt/C , 而球形 PtMn NCs 的甲醇氧化活性与 Pt/C 相当。这些结果表明, PtMn 的 (100) 面比 (111) 面具有更高的甲酸和甲醇氧化活性。Huang等⁹⁹制备了六方核壳结构的 PtPb/Pt 纳米板, 对甲醇氧化反应(MOR)和乙醇氧化反应(EOR)等阳极燃料电池反应也表现出优异的电催化活性和稳定性, DFT计算表明, 活性增强与 C-H 和 O-H 键的活化以及改善了 OH^* 和 CO_{ads} 的吸附能有关。

4.2.4 乙醇氧化反应(EOR)

乙醇完全氧化是发生 12 电子转移生成 CO_2 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$; 部分氧化是发生 4 电子转移生成乙酸¹⁵⁰: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$; 发生 2 电子转移生成乙醛: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 。乙醇发生完全氧化的路径中因为 C-C 键断裂需要很高的解离能(约 $350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 并且不完全断裂会生成大量 CO 中间体, 毒化催化剂活性位点。为使 C-C 键断裂, 需要在 Pt 或 Pd 中引入更具有正电性和更亲氧的元素吸附溶液中的 OH^* , 氧化相邻 Pt/Pd 上的反应中间体, 促进 C-O 键生成, 发生乙醇的完全氧化。

Abe等¹⁵¹通过共还原法合成 TaPt_3 金属间化合物纳米晶, 进行 EOR 的峰电流密度是 Pt 纳米粒子的 3 倍, 起始电位是 0.27 V , 相对于 Pt 纳米粒子低

0.17 V 。较高的峰电流密度和较低的氧化起始电位归因于 Ta 与水反应生成 Ta-OH , 进一步氧化吸附在 Pt 原子上的反应中间体。原位FTIR分析表明, TaPt_3 纳米晶能在低电位下有效催化乙醇中的 C-C 裂解, 促进乙醇向 CO_2 的完全转化。在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中测试材料的循环稳定性, 发现在 10000 周之后ECSA仍保留初始的 85% 。良好的循环稳定性归因于金属间化合物相的生成。Peter等¹⁵²通过改变反应时间合成了不同尺寸的 Pd_2Ge 金属间化合物纳米晶, 通过XRD和XPS发现反应 24 h 得到的产物 $\text{Pd}_2\text{Ge-24}$ 中存在 Ge 的空位, 该催化剂在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 中的归一化电流密度分别为 $4.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 是商业 Pd/C 的 2.2 倍, 优于反应 36 h 得到的没有空位的样品, 说明缺陷可以增强反应的催化活性。Wang等¹⁵³制备了有序 Pd_2Sn 纳米晶, 与无序 Pd_2Sn 及 Pd/C 相比, 因为 Sn 改变了 Pt 的电子结构, 改变了中间体在催化剂上的吸附能, 在 EOR 中具有优异的催化活性。Nguyen等¹⁵⁴⁻¹⁵⁶研究了在碱性介质中 Pd 电极上的 EOR 机理, 发现 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 连续脱氢生成 $\text{CH}_3\text{CHO}_{\text{ads}}$ 中间体, 该中间体会吸附在 Pd 表面, 阻碍后续 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 氧化的进行, 这步氧化反应是 EOR 的决速步。Guo等¹⁵⁷制备了 PdCuCo 有序金属间化合物纳米晶, 对 EOR 的 MA 分别是商用 Pt/C 和 Pd/C 催化剂的 12.9 倍和 17.5 倍。DFT计算表明, 由于较小的 Cu 、 Co 具有较小的原子尺寸, 配体效应和 Pd 表面的压缩应变使得 PdCuCo 纳米晶的 ORR 活性提高。Atanassov等¹⁵⁸通过牺牲 SiO_2 载体和高温还原相结合的方法合成了系列高活性 Pd-In 催化剂(Pd_3In , PdIn 和 PdIn_3)。结果表明, 在所有 Pd-In 材料中, In 对 EOR 均有促进作用, 催化活性与反应条件下的部分去合金化有关。

具有高比表面积的纳米片和纳米线由于具有大量活性位点, 在 EOR 中也有极优异的性能。Shi等¹⁵⁹制备了有序 Pd_3Pb 纳米线, Pb 的引入可以优化 Pt 的电子结构, 降低对中间产物的吸附能, 超细纳米线的表面为催化反应进行提供了大量活性位点。Huang等¹⁶⁰制备了一维超薄有序 Pt_3Sn 纳米纤维, 用于催化 EOR 。一维结构可以增大其电催化活性面积, 在 Pt 中引入 Sn , 可以促进电解液中含氧物种的吸附, 有效减轻反应中间体的结合强度, 促进中间体的电氧化, 提升催化 EOR 的活性与稳定性。Zhang等¹⁶¹制备了有序 fcc-PdZn 纳米片, 在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中进行电化学测试, MA 为 $2.73 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$, 分别是纯 Pd 纳米片($1.57 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$)和 Pd 黑($0.92 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1}$)的 1.74 倍和 2.97 倍。XPS表明, 与纯 Pd 纳米片相比, PdZn 纳米片中 Pd^0 的峰发生了负移,

说明Pd与Zn之间发生了电子转移。另外,循环伏安曲线中,PdZn纳米片显示出明显增强的PdO还原峰,这与催化剂表面的OH⁻吸附成正比,表明PdZn的电化学比表面积较大。Pd电子结构的改变以及电化学活性面积的增加有效提升了PdZn纳米片的催化活性。

5 总结与展望

本文基于课题组多年来在金属间化合物方面的研究,综述了Pt/Pd基金属间化合物的结构特征、优点以及近些年的研究进展,重点阐述了金属间化合物的制备方法(热退火法和直接液相合成法)以及其在燃料电池电催化中的应用。热退火法是制备金属间化合物最通用的方法,可以精确控制纳米晶的组成及原子有序性,但只能生成热力学稳定的球形纳米晶。纳米晶在高温退火过程中极易发生团聚,通过包覆或者使用载体等可以有效抑制,但包覆层会阻碍原子的互扩散,可能只能得到部分有序的纳米晶。直接液相合成法可以在较低温度下使用温和的还原剂来减慢成核以及生长过程中的动力学,可用于制备特定形貌的金属间化合物纳米晶,但是成核的过程以及形状演变的机制目前仍不明确,材料合成的可重复性也有待提高,需要对反应动力学进行更多的研究以精确控制纳米晶的成核及生长过程,以实现在低温下高效大规模生产制备颗粒分散、粒径均匀、形貌可控的金属间化合物。

另外,不同原子之间的相互作用(电子效应、应变效应、双功能机理等)非常复杂,我们还未完全了解其本质,对催化剂催化机理认识也仍不深入。目前对于金属间化合物催化剂活性增强的主要原因一直没有明确的答案。Pt/Pd基金属间化合物的发展还有很多提升的空间:(1)为了更好地控制金属间化合物纳米晶合成过程中的形状,需要在反应动力学和热力学中进行更深层次的探索和研究,深入了解纳米晶的形成机理,以期得到具有更多活性位点和更高催化活性的催化剂。(2)在讨论Pt/Pd基催化剂的催化性能时,应测试其在MEA体系中的活性与稳定性,而不能只局限于RDE测试。由于在RDE测试中,高速旋转的电极可以很大程度上消除O₂在电解液中的传质阻力,很多催化剂有较优异的ORR性能。但在实际MEA工作体系中,O₂的传质阻力不可忽略,并且工作温度远高于RDE测试,导致在RDE测试中具有优异性能的催化剂并不能在MEA测试中达到同样高的性能。(3)通过原位表征技术,如原位红外光谱

(FTIRS)、透射电镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、同步辐射(XAFS)等监测反应过程中催化剂表面及反应物种的变化,推进反应机理的研究。(4)通过理论计算指导合成催化剂,并研究催化剂界面上的动力学过程以进一步指导实验。

References

- (1) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. M. *Science* **2011**, 334, 928. doi: 10.1126/science.1212741
- (2) Bing, Y.; Liu, H.; Zhang, L.; Ghosh, D.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2184. doi: 10.1039/b912552c
- (3) Rößner, L.; Armbrüster, M. *ACS Catal.* **2019**, 9, 2018. doi: 10.1021/acscatal.8b04566
- (4) Luo, M. C.; Sun, Y. J.; Qin, Y. N.; Yang, Y.; Wu, D.; Guo, S. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, 34, 361. [骆明川, 孙英俊, 秦英楠, 杨勇, 吴冬, 郭少军. 物理化学学报, **2018**, 34, 361.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201708312
- (5) Ma, Z.; Cano, Z. P.; Yu, A.; Chen, Z.; Jiang, G.; Fu, X.; Yang, L.; Wu, T.; Bai, Z.; Lu, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18334. doi: 10.1002/anie.202003654
- (6) Wang, X. X.; Sokolowski, J.; Liu, H.; Wu, G. *Chin. J. Catal.* **2020**, 41, 739. doi: 10.1016/s1872-2067(19)63407-8
- (7) Bashyam, R.; Zelenay, P. *Nature* **2006**, 443, 63. doi: 10.1038/nature05118
- (8) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J. P.; Chenitz, R. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3594. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00462
- (9) Xia, B. Y.; Wu, H. B.; Wang, X.; Lou, X. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13934. doi: 10.1021/ja3051662
- (10) Hodnik, N.; Jeyabharathi, C.; Meier, J. C.; Kostka, A.; Phani, K. L.; Recnik, A.; Bele, M.; Hocevar, S.; Gaberscek, M.; Mayrhofer, K. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 13610. doi: 10.1039/c4cp00585f
- (11) Zhang, Z.; Luo, Z.; Chen, B.; Wei, C.; Zhao, J.; Chen, J.; Zhang, X.; Lai, Z.; Fan, Z.; Tan, C.; *et al. Adv. Mater.* **2016**, 28, 8712. doi: 10.1002/adma.201603075
- (12) Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* **2000**. doi: 10.1002/chin.200027244
- (13) Liu, Z.; Jackson, G. S.; Eichhorn, B. W. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1900. doi: 10.1039/c1ee01125a
- (14) Chung, D. Y.; Jun, S. W.; Yoon, G.; Kwon, S. G.; Shin, D. Y.; Seo, P.; Yoo, J. M.; Shin, H.; Chung, Y. H.; Kim, H.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15478. doi: 10.1021/jacs.5b09653
- (15) Leonard, B. M.; Zhou, Q.; Wu, D.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1136. doi: 10.1021/cm1024876
- (16) Wang, Y.; Zou, L.; Huang, Q.; Zou, Z.; Yang, H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, 42, 26695. doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.008

- (17) Wang, D.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Wang, H.; Yu, Y.; Muller, D. A.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D. *Nat. Mater.* **2013**, 12, 81. doi: 10.1038/nmat3458
- (18) Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J.; Lucas, C. A.; Wang, G.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 241. doi: 10.1038/nmat1840
- (19) Cui, C.; Gan, L.; Heggen, M.; Rudi, S.; Strasser, P. *Nat. Mater.* **2013**, 12, 765. doi: 10.1038/nmat3668
- (20) Zhang, X.; Lu, G. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, 5, 292. doi: 10.1021/jz4024699
- (21) Bligaard, T.; Nørskov, J. K. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 5512. doi: 10.1016/j.electacta.2007.02.041
- (22) Mavrikakis, M.; Hammer, B.; Nørskov, J. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 2819. doi: 10.1103/PhysRevLett.81.2819
- (23) Karamad, M.; Tripkovic, V.; Rossmeisl, J. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2268. doi: 10.1021/cs500328c
- (24) Wang, K.; Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M. *Electrochim. Acta* **1996**, 41, 2587. doi: 10.1016/0013-4686(96)00079-5
- (25) Jaksic, M. M.; Botton, G. A.; Papakonstantinou, G. D.; Nan, F.; Jaksic, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 8723. doi: 10.1021/jp412292w
- (26) Jaksic, J. M.; Nan, F.; Papakonstantinou, G. D.; Botton, G. A.; Jaksic, M. M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 11267. doi: 10.1021/jp510234f
- (27) Abe, H.; Matsumoto, F.; Alden, L. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5452. doi: 10.1021/ja075061c
- (28) DeSario, D. Y.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2750. doi: 10.1021/cm5007197
- (29) Wang, D.; Yu, Y.; Xin, H. L.; Hovden, R.; Ercius, P.; Mundy, J. A.; Chen, H.; Richard, J. H.; Muller, D. A.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D. *Nano Lett.* **2012**, 12, 5230. doi: 10.1021/nl302404g
- (30) Liu, S.; Xiao, W.; Wang, J.; Zhu, J.; Wu, Z.; Xin, H.; Wang, D. *Nano Energy* **2016**, 27, 475. doi: 10.1016/j.nanoen.2016.07.038
- (31) Xiao, W.; Cordeiro, M. A. L.; Gao, G.; Zheng, A.; Wang, J.; Lei, W.; Gong, M.; Lin, R.; Stavitski, E.; Xin, H. L.; Wang, D. *Nano Energy* **2018**, 50, 70. doi: 10.1016/j.nanoen.2018.05.032
- (32) Galeano, C.; Meier, J. C.; Peinecke, V.; Bongard, H.; Katsounaros, I.; Topalov, A. A.; Lu, A.; Mayrhofer, K. J.; Schuth, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20457. doi: 10.1021/ja308570c
- (33) Iihama, S.; Furukawa, S.; Komatsu, T. *ACS Catal.* **2015**, 6, 742. doi: 10.1021/acscatal.5b02464
- (34) Najafshirvani, S.; Brescia, R.; Guardia, P.; Marras, S.; Manna, L.; Colombo, M. *ACS Catal.* **2015**, 5, 2154. doi: 10.1021/cs501923x
- (35) Kim, J.; Lee, Y.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4996. doi: 10.1021/ja1009629
- (36) Zou, L.; Li, J.; Yuan, T.; Zhou, Y.; Li, X.; Yang, H. *Nanoscale* **2014**, 6, 10686. doi: 10.1039/c4nr02799j
- (37) Cui, Y.; Wu, Y.; Wang, Z.; Yao, X.; Wei, Y.; Kang, Y.; Du, H.; Li, J.; Gan, L. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 064520. doi: 10.1149/1945-7111/ab8407
- (38) Hu, Y.; Lu, Y.; Zhao, X.; Shen, T.; Zhao, T.; Gong, M.; Chen, K.; Lai, C.; Zhang, J.; Xin, H. L.; Wang, D. *Nano Res.* **2020**, 13, 2365. doi: 10.1007/s12274-020-2856-z
- (39) Yang, Y.; Chen, G.; Zeng, R.; Villarino, A. M.; DiSalvo, F. J.; van Dover, R. B.; Abruna, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3980. doi: 10.1021/jacs.9b13400
- (40) Shao, M. *J. Power Sources* **2011**, 196, 2433. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.10.093
- (41) Xiao, W.; Lei, W.; Wang, J.; Gao, G.; Zhao, T.; Cordeiro, M. A. L.; Lin, R.; Gong, M.; Guo, X.; Stavitski, E.; et al. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 11346. doi: 10.1039/c8ta03250e
- (42) Shen, T.; Chen, S.; Zeng, R.; Gong, M.; Zhao, T.; Lu, Y.; Liu, X.; Xiao, D.; Yang, Y.; Hu, J.; et al. *ACS Catal.* **2020**, 10, 9977. doi: 10.1021/acscatal.0c01537
- (43) Meku, E.; Du, C.; Sun, Y.; Du, L.; Wang, Y.; Yin, G. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 163, F132. doi: 10.1149/2.0031603jes
- (44) Takao, G.; Noh, S. H.; Fuma, A.; Toyokazu, T.; Byungchan, H.; Takeo, O. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 14828. doi: 10.1039/C8TA03233E
- (45) Casado-Rivera, E.; Volpe, D. J.; Alden, L.; Lind, C.; Downie, C.; Vazquez-Alvarez, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4043. doi: 10.1021/ja038497a
- (46) Wang, D.; Yu, Y.; Zhu, J.; Liu, S.; Muller, D. A.; Abruna, H. D. *Nano Lett.* **2015**, 15, 1343. doi: 10.1021/nl504597j
- (47) Gong, M.; Zhu, J.; Liu, M.; Liu, P.; Deng, Z.; Shen, T.; Zhao, T.; Lin, R.; Lu, Y.; Yang, S.; et al. *Nanoscale* **2019**, 11, 20301. doi: 10.1039/c9nr04975d
- (48) Li, J.; Sun, S. *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 2015. doi: 10.1021/acs.accounts.9b00172
- (49) Koh, S.; Toney, M. F.; Strasser, P. *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 2765. doi: 10.1016/j.electacta.2006.08.039
- (50) Liu, Z.; Jackson, G. S.; Eichhorn, B. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 3173. doi: 10.1002/anie.200907019
- (51) Ji, X.; Lee, K. T.; Holden, R.; Zhang, L.; Zhang, J.; Botton, G. A.; Couillard, M.; Nazar, L. F. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 286. doi: 10.1038/nchem.553
- (52) Ghosh, T.; Vukmirovic, M.; DiSalvo, F.; Adzic, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 906. doi: 10.1021/ja905850c
- (53) Xiao, W.; Lei, W.; Gong, M.; Xin, H. L.; Wang, D. *ACS Catal.* **2018**, 8, 3237. doi: 10.1021/acscatal.7b04420
- (54) Furukawa, S.; Komatsu, T. *ACS Catal.* **2016**, 7, 735. doi: 10.1021/acscatal.6b02603
- (55) Yoo, T. Y.; Yoo, J. M.; Sinha, A. K.; Bootharaju, M. S.; Jung, E.; Lee,

- H. S.; Lee, B. H.; Kim, J.; Antink, W. H.; Kim, Y. M.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 14190. doi: 10.1021/jacs.0c05140
- (56) Lee, J.; Yoo, J. M.; Ye, Y.; Mun, Y.; Lee, S.; Kim, O. H.; Rhee, H. W.; Lee, H. I.; Sung, Y. E.; Lee, J. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1402093. doi: 10.1002/aenm.201402093
- (57) Li, J.; Xi, Z.; Pan, Y. T.; Spendelow, J. S.; Duchesne, P. N.; Su, D.; Li, Q.; Yu, C.; Yin, Z.; Shen, B.; Kim, Y. S.; Zhang, P.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2926. doi: 10.1021/jacs.7b12829
- (58) Li, J.; Sharma, S.; Liu, X.; Pan, Y. T.; Spendelow, J. S.; Chi, M.; Jia, Y.; Zhang, P.; Cullen, D. A.; Xi, Z.; *et al.* *Joule* **2019**, 3, 124. doi: 10.1016/j.joule.2018.09.016
- (59) Wang, H.; Shang, P.; Zhang, J.; Guo, M.; Mu, Y.; Li, Q.; Wang, H. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2450. doi: 10.1021/cm4004678
- (60) Lei, W.; Xu, J.; Yu, Y.; Yang, W.; Hou, Y.; Chen, D. *Nano Lett.* **2018**, 18, 7839. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b03603
- (61) Wang, C.; Chen, D. P.; Sang, X.; Unocic, R. R.; Skrabalak, S. E. *ACS Nano* **2016**, 10, 6345. doi: 10.1021/acsnano.6b02669
- (62) Pacchioni, G.; Freund, H. J. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 8474. doi: 10.1039/c8cs00152a
- (63) van Deelen, T. W.; Hernández Mejía, C.; de Jong, K. P. *Nat. Catal.* **2019**, 2, 955. doi: 10.1038/s41929-019-0364-x
- (64) Shim, J.; Lee, J.; Ye, Y.; Hwang, J.; Kim, S. K.; Lim, T. H. *ACS Nano* **2012**, 6, 6870. doi: 10.1021/nn301692y
- (65) Kang, E.; Jung, H.; Park, J. G.; Kwon, S.; Shim, J.; Sai, H. *ACS Nano* **2011**, 5, 1018. doi: 10.1021/nn102451y
- (66) Liu, Z.; Fu, G.; Li, J.; Liu, Z.; Xu, L.; Sun, D.; Tang, Y. *Nano Res.* **2018**, 11, 4686. doi: 10.1007/s12274-018-2051-7
- (67) Liu, H.; Dou, M.; Wang, F.; Liu, J.; Ji, J.; Li, Z. *RSC Adv.* **2015**, 5, 66471. doi: 10.1039/c5ra12291k
- (68) Kumar, V. B.; Sanetuntikul, J.; Ganesan, P.; Porat, Z. E.; Shanmugam, S.; Gedanken, A. *Electrochim. Acta* **2016**, 190, 659. doi: 10.1016/j.electacta.2015.12.193
- (69) Zhu, W.; Yuan, H.; Liao, F.; Shen, Y.; Shi, H.; Shi, Y.; Xu, L.; Ma, M.; Shao, M. *Chem. Eng. J.* **2020**, 389, 124240. doi: 10.1016/j.cej.2020.124240
- (70) Wang, X. X.; Hwang, S.; Pan, Y. T.; Chen, K.; He, Y.; Karakalos, S.; Zhang, H.; Spendelow, J. S.; Su, D.; Wu, G. *Nano Lett.* **2018**, 18, 4163. doi: 10.1021/acs.nanolett.8b00978
- (71) Chen, D.; Li, Z.; Zhou, Y.; Ma, X.; Lin, H.; Ying, W.; Peng, X. *Chem. Comm.* **2020**, 56, 4898. doi: 10.1039/d0cc00895h
- (72) Qi, Z.; Pei, Y.; Goh, T. W.; Wang, Z.; Li, X.; Lowe, M.; Maligal-Ganesh, R. V.; Huang, W. *Nano Res.* **2018**, 11, 3469. doi: 10.1007/s12274-018-2016-x
- (73) Hu, M.; Zhao, S.; Liu, S.; Chen, C.; Chen, W.; Zhu, W.; Liang, C.; Cheong, W. C.; Wang, Y.; Yu, Y.; *et al.* *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1801878. doi: 10.1002/adma.201801878
- (74) Kwon, T.; Lim, S.; Jun, M.; Kang, M.; Joo, J.; Oh, A.; Baik, H.; Hong, C. S.; Lee, K. *Nanoscale* **2020**, 12, 1118. doi: 10.1039/c9nr09318d
- (75) Yan, Y.; Du, J. S.; Gilroy, K. D.; Yang, D.; Xia, Y.; Zhang, H. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605997. doi: 10.1002/adma.201605997
- (76) Bernal, S.; Calvino, J. J.; Gatica, J. M.; Larese, C.; López-Cartes, C.; Pérez-Omil, J. A. *J. Catal.* **1997**, 169, 510. doi: 10.1006/jcat.1997.1707
- (77) Maligal-Ganesh, R. V.; Xiao, C.; Goh, T. W.; Wang, L. L.; Gustafson, J.; Pei, Y.; Qi, Z.; Johnson, D. D.; Zhang, S.; Tao, F.; Huang, W. *ACS Catal.* **2016**, 6, 1754. doi: 10.1021/acscatal.5b02281
- (78) Hu, Y.; Shen, T.; Zhao, X.; Zhang, J.; Lu, Y.; Shen, J.; Lu, S.; Tu, Z.; Xin, H. L.; Wang, D. *Appl. Catal. B* **2020**, 279, 119370. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119370
- (79) Takahashi, Y.; Kadono, T.; Yamamoto, S.; Singh, V. R.; Verma, V. K.; Ishigami, K.; Shibata, G.; Harano, T.; Takeda, Y.; Okane, T.; *et al.* *Phys. Rev. B* **2014**, 90, 024423. doi: 10.1103/PhysRevB.90.024423
- (80) Qi, Z.; Xiao, C.; Liu, C.; Goh, T. W.; Zhou, L.; Maligal-Ganesh, R.; Pei, Y.; Li, X.; Curtiss, L. A.; Huang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4762. doi: 10.1021/jacs.6b12780
- (81) Xiao, W.; Liutheviene Cordeiro, M. A.; Gong, M.; Han, L.; Wang, J.; Bian, C.; Zhu, J.; Xin, H. L.; Wang, D. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 9867. doi: 10.1039/c7ta02479g
- (82) Kim, J.; Rong, C.; Liu, J. P.; Sun, S. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 906. doi: 10.1002/adma.200801620
- (83) Chen, H.; Wang, D.; Yu, Y.; Newton, K. A.; Muller, D. A.; Abruna, H.; DiSalvo, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18453. doi: 10.1021/ja308674b
- (84) Chen, H.; Yu, Y.; Xin, H. L.; Newton, K. A.; Holtz, M. E.; Wang, D.; Muller, D. A.; Abruña, H. D.; DiSalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1436. doi: 10.1021/cm303489z
- (85) Cui, Z.; Chen, H.; Zhao, M.; DiSalvo, F. J. *Nano Lett.* **2016**, 16, 2560. doi: 10.1021/acs.nanolett.6b00121
- (86) Nguyen, M. T.; Wakabayashi, R. H.; Yang, M.; Abruña, H. D.; DiSalvo, F. J. *J. Power Sources* **2015**, 280, 459. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.076
- (87) Li, D.; Poudyal, N.; Nandwana, V.; Jin, Z.; Elkins, K.; Liu, J. P. *J. Appl. Phys.* **2006**, 99, 08E911. doi: 10.1063/1.2166597
- (88) Kim, J.; Rong, C.; Lee, Y.; Liu, J. P.; Sun, S. *Chem. Mater.* **2015**, 20, 7242. doi: 10.1021/cm8024878
- (89) Yu, Y.; Sun, K.; Tian, Y.; Li, X. Z.; Kramer, M. J.; Sellmyer, D. J.; Shield, J. E.; Sun, S. *Nano Lett.* **2013**, 13, 4975. doi: 10.1021/nl403043d
- (90) Wang, T.; Liang, J.; Zhao, Z.; Li, S.; Lu, G.; Xia, Z.; Wang, C.; Luo, J.; Han, J.; Ma, C.; Huang, Y.; Li, Q. *Adv. Energy Mater.* **2019**, 9, 1803771. doi: 10.1002/aenm.201803771

- (91) Zhang, S.; Guo, S.; Zhu, H.; Su, D.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5060. doi: 10.1021/ja300708j
- (92) Kuttiyiel, K. A.; Sasaki, K.; Su, D.; Wu, L.; Zhu, Y.; Adzic, R. R. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5185. doi: 10.1038/ncomms6185
- (93) Yan, Q.; Kim, T.; Purkayastha, A.; Ganesan, P. G.; Shima, M.; Ramanath, G. *Phys. Inorg. Chem.* **2005**, 17, 2233. doi: 10.1002/chin.200546012
- (94) Takahashi, Y. K.; Ohnuma, M.; Hono, K. *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 246, 259. doi: 10.1016/S0304-8853(02)00065-3
- (95) Kang, S.; Harrell, J. W.; Nikles, D. E. *Nano Lett.* **2002**, 2, 1033. doi: 10.1021/nl025614b
- (96) Rong, H.; Mao, J.; Xin, P.; He, D.; Chen, Y.; Wang, D.; Niu, Z.; Wu, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2540. doi: 10.1002/adma.201504831
- (97) Cheong, S.; Watt, J.; Ingham, B.; Toney, M. F.; Tilley, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14590. doi: 10.1021/ja9065688
- (98) Chen, W.; Yu, R.; Li, L.; Wang, A.; Peng, Q.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2917. doi: 10.1002/anie.200906835
- (99) Bu, L.; Zhang, N.; Guo, S.; Zhang, X.; Li, J.; Yao, J. *Science* **2016**, 354, 1410. doi: 10.1126/science.aah6133
- (100) Qin, Y.; Luo, M.; Sun, Y.; Li, C.; Huang, B.; Yang, Y.; Li, Y.; Wang, L.; Guo, S. *ACS Catal.* **2018**, 8, 5581. doi: 10.1021/acscatal.7b04406
- (101) Stamenkovic, V. R.; Fowler, B.; Mun, B. S.; Wang, G.; Ross, P. N.; Lucas, C. A. *Science* **2007**, 315, 493. doi: 10.1126/science.1135941
- (102) Zhang, X.; Tian, S.; Yu, W.; Lu, B.; Shen, T.; Xu, L.; Sun, D.; Zhang, S.; Tang, Y. *CrystEngComm* **2018**, 20, 4277. doi: 10.1039/c8ce00601f
- (103) Liu, S.; Han, L.; Zhu, J.; Xiao, W.; Wang, J.; Liu, H.; Xin, H.; Wang, D. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 20966. doi: 10.1039/c5ta05202e
- (104) Bu, L.; Shao, Q.; E, B.; Guo, J.; Yao, J.; Huang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 9576. doi: 10.1021/jacs.7b03510
- (105) Wang, C.; Sang, X.; Gamler, J. T. L.; Chen, D. P.; Unocic, R. R.; Skrabalak, S. E. *Nano Lett.* **2017**, 17, 5526. doi: 10.1021/acs.nanolett.7b02239
- (106) Wang, G.; Huang, B.; Xiao, L.; Ren, Z.; Chen, H.; Wang, D.; Abruna, H. D.; Lu, J.; Zhuang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 9643. doi: 10.1021/ja503315s
- (107) Guo, S.; Zhang, X.; Zhu, W.; He, K.; Su, D.; Mendoza-Garcia, A.; Ho, S. F.; Lu, G.; Sun, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15026. doi: 10.1021/ja508256g
- (108) Jiang G.; Zhu H.; Zhang X.; Shen B.; Wu L.; Zhang S.; Lu G.; Wu Z.; Sun S. *ACS Nano* **2015**, 9, 11014. doi: 10.1021/acsnano.5b04361
- (109) Zhao, X.; Xi, C.; Zhang, R.; Song, L.; Wang, C.; Spendelow, J. S.; Frenkel, A. I.; Yang, J.; Xin, H. L.; Sasaki, K. *ACS Catal.* **2020**, 10637. doi: 10.1021/acscatal.0c03036
- (110) Wang, D.; Yu, Y.; Zhu, J.; Liu, S.; Muller, D. A.; Abruna, H. D. *Nano Lett.* **2015**, 15, 1343. doi: 10.1021/nl504597j
- (111) Li, L.; Larsen, A. H.; Romero, N. A.; Morozov, V. A.; Glinsvad, C.; Abild-Pedersen, F.; Greeley, J.; Jacobsen, K. W.; Norskov, J. K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 222. doi: 10.1021/jz3018286
- (112) Yang, Y.; Xiao, W.; Feng, X.; Xiong, Y.; Gong, M.; Shen, T.; Lu, Y.; Abruna, H. D.; Wang, D. *ACS Nano* **2019**, 13, 5968. doi: 10.1021/acsnano.9b01961
- (113) Kuttiyiel, K. A.; Kattel, S.; Cheng, S.; Lee, J. H.; Wu, L.; Zhu, Y.; Park, G. G.; Liu, P.; Sasaki, K.; Chen, J. G.; Adzic, R. R. *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 3771. doi: 10.1021/acsaem.8b00555
- (114) He, Y.; Wu, Y. L.; Zhu, X. X.; Wang, J. N. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 11527. doi: 10.1021/acsaami.9b01810
- (115) Liang, J.; Li, N.; Zhao, Z.; Ma, L.; Wang, X.; Li, S.; Liu, X.; Wang, T.; Du, Y.; Lu, G.; Han, J.; Huang, Y.; Su, D.; Li, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 15471. doi: 10.1002/anie.201908824
- (116) Dhavale, V. M.; Kurungot, S. *ACS Catal.* **2015**, 5, 1445. doi: 10.1021/cs501571e
- (117) Gong, M.; Xiao, D.; Deng, Z.; Zhang, R.; Xia, W.; Zhao, T.; Liu, X.; Shen, T.; Hu, Y.; Lu, Y.; et al. *Appl. Catal. B* **2021**, 282, 119617. doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119617
- (118) Ao, X.; Zhang, W.; Zhao, B.; Ding, Y.; Liu, M. *Energy Environ. Sci.* **2020**, 13, 3032. doi: 10.1039/D0EE00832J
- (119) Zhao, X.; Yin, M.; Ma, L.; Liang, L.; Liu, C.; Liao, J.; Lu, T.; Xing, W. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2736. doi: 10.1039/c1ee01307f
- (120) Rossmeisl, J.; Ferrin, P.; Tritsarlis, G. A.; Nilekar, A. U.; Koh, S.; Bae, S. E.; Brankovic, S. R.; Strasser, P.; Mavrikakis, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8335. doi: 10.1039/c2ee21455e
- (121) Scofield, M. E.; Zhou, Y.; Yue, S.; Wang, L.; Su, D.; Tong, X.; Vukmirovic, M. B.; Adzic, R. R.; Wong, S. S. *ACS Catal.* **2016**, 6, 3895. doi: 10.1021/acscatal.6b00350
- (122) Wang, Y.; Wang, G.; Li, G.; Huang, B.; Pan, J.; Liu, Q.; Han, J.; Xiao, L.; Lu, J.; Zhuang, L. *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 177. doi: 10.1039/c4ee02564d
- (123) Innocente, A. F.; Ângelo, A. C. D. *J. Power Sources* **2006**, 162, 151. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.057
- (124) Santos, E.; Pinto, L. M. C.; Soldano, G.; Innocente, A. F.; Ângelo, A. C. D.; Schmickler, W. *Catal. Today* **2013**, 202, 191. doi: 10.1016/j.cattod.2012.07.044
- (125) Bortolotti, F.; Garcia, A. C.; Angelo, A. C. D. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 10816. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.145
- (126) Zhao, T.; Hu, Y.; Gong, M.; Lin, R.; Deng, S.; Lu, Y.; Liu, X.; Chen, Y.; Shen, T.; Hu, Y.; et al. *Nano Energy* **2020**, 74, 104877. doi: 10.1016/j.nanoen.2020.104877
- (127) Kang, Y.; Qi, L.; Li, M.; Diaz, R. E.; Su, D.; Adzic, R. R. *ACS Nano* **2012**, 6, 2818. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.06.145

- (128) Vidal-Iglesias, F. J.; Lopez-Cudero, A.; Solla-Gullon, J.; Feliu, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 964. doi: 10.1002/anie.201207517
- (129) Alden, L. R.; Han, D. K.; Matsumoto, F.; Héctor D. Abruña; Disalvo, F. J. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5591. doi: 10.1021/cm060927j
- (130) Luo, S.; Chen, W.; Cheng, Y.; Song, X.; Wu, Q.; Li, L.; Wu, X.; Wu, T.; Li, M.; Yang, Q.; Deng, K.; Quan, Z. *Adv. Mater.* **2019**, 31, e1903683. doi: 10.1002/adma.201903683
- (131) Shen, T.; Zhang, J.; Chen, K.; Deng, S.; Wang, D. *Energy Fuels* **2020**, 34, 9137. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c01820
- (132) Roychowdhury, C.; Matsumoto, F.; Zeldovich, V. B.; Warren, S. C.; Mutolo, P. F.; Ballesteros, M. J. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 3365. doi: 10.1021/cm060480e
- (133) Liu, Y.; Lowe, M. A.; Finkelstein, K. D.; Dale, D. S.; DiSalvo, F. J.; Abruña, H. D. *Chem* **2010**, 16, 13689. doi: 10.1002/chem.201001211
- (134) Wang, C. Y.; Yu, Z. Y.; Li, G.; Song, Q. T.; Li, G.; Luo, C. X.; Yin, S. H.; Lu, B. A.; Xiao, C.; Xu, B. B.; *et al.* *ChemElectroChem* **2020**, 7, 239. doi: 10.1002/celec.201901818
- (135) Zhu, J.; Zheng, X.; Wang, J.; Wu, Z.; Han, L.; Lin, R.; Xin, H. L.; Wang, D. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 22129. doi: 10.1039/c5ta05699c
- (136) Chen, L.; Zhu, J.; Xuan, C.; Xiao, W.; Xia, K.; Xia, W.; Lai, C.; Xin, H. L.; Wang, D. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 5848. doi: 10.1039/c7ta11051k
- (137) Wang, J. Y.; Zhang, H. X.; Jiang, K.; Cai, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14876. doi: 10.1021/ja205747j
- (138) Sun, D.; Si, L.; Fu, G.; Liu, C.; Sun, D.; Chen, Y.; Tang, Y.; Lu, T. *J. Power Sources* **2015**, 280, 141. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.100
- (139) Shen, T.; Lu, Y.; Gong, M.; Zhao, T.; Hu, Y.; Wang, D. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, 8, 12239. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c03881
- (140) Jana, R.; Subbarao, U.; Peter, S. C. *J. Power Sources* **2016**, 301, 160. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.09.114
- (141) Kang, Y.; Qi, L.; Li, M.; Diaz, R. E.; Su, D.; Adzic, R. R. Stach, E.; Li, J.; Murray, C. B. *ACS Nano* **2012**, 6, 2818. doi: 10.1016/j.jhydene.2015.06.145
- (142) Mun, Y.; Shim, J.; Kim, K.; Han, J. W.; Kim, S. K.; Ye, Y.; Hwang, J.; Lee, S.; Jang, J.; Kim, Y. T.; Lee, J. *RSC Adv.* **2016**, 6, 88255. doi: 10.1039/c6ra14861a
- (143) An, L.; Yan, H.; Li, B.; Ma, J.; Wei, H.; Xia, D. *Nano Energy* **2015**, 15, 24. doi: 10.1016/j.nanoen.2015.03.031
- (144) Zhu, J.; Yang, Y.; Chen, L.; Xiao, W.; Liu, H.; Abruña, H. D.; Wang, D. *Chem. Mater.* **2018**, 30, 5987. doi: 10.1021/acs.chemmater.8b02172
- (145) Zeng, R.; Yang, Y.; Shen, T.; Wang, H.; Xiong, Y.; Zhu, J.; Wang, D.; Abruña, H. D. *ACS Catal.* **2019**, 10, 770. doi: 10.1021/acscatal.9b04344
- (146) Chen, Q.; Zhang, J.; Jia, Y.; Jiang, Z.; Xie, Z.; Zheng, L. *Nanoscale* **2014**, 6, 7019. doi: 10.1039/c4nr00313f
- (147) Feng, Q.; Zhao, S.; He, D.; Tian, S.; Gu, L.; Wen, X.; Chen, C.; Peng, Q.; Wang, D.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2773. doi: 10.1021/jacs.7b13612
- (148) Yuan, X.; Jiang, X.; Cao, M.; Chen, L.; Nie, K.; Zhang, Y.; Xu, Y.; Sun, X.; Li, Y.; Zhang, Q. *Nano Res.* **2018**, 12, 429. doi: 10.1007/s12274-018-2234-2
- (149) Kang, Y.; Murray, C. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7568. doi: 10.1021/ja100705j
- (150) Farias, M. J. S.; Cheuquepan, W.; Tanaka, A. A.; Feliu, J. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 1206. doi: 10.1021/acs.jpclett.8b00030
- (151) Kodiyath, R.; Ramesh, G. V.; Koudelkova, E.; Tanabe, T.; Ito, M.; Manikandan, M.; Ueda, S.; Fujita, T.; Umezawa, N.; Noguchi, H.; *et al.* *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 1685. doi: 10.1039/c4ee03746d
- (152) Sarkar, S.; Jana, R.; Suchitra; Waghmare, U. V.; Kuppan, B.; Sampath, S.; Peter, S. C. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 7459. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b03546
- (153) Wang, C.; Wu, Y.; Wang, X.; Zou, L.; Zou, Z.; Yang, H. *Electrochim. Acta* **2016**, 220, 628. doi: 10.1016/j.electacta.2016.10.094
- (154) Zhang, W.; Wang, R.; Wang, H.; Lei, Z. *Fuel Cells* **2010**, 10, 734. doi: 10.1002/fuce.200900184
- (155) Singh, R. N.; Singh, A.; Anindita, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, 34, 2052. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.047
- (156) Pattabiraman, R. *Appl. Catal. A* **1997**, 153, 9. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.12.047
- (157) Jiang, K.; Wang, P.; Guo, S.; Zhang, X.; Shen, X.; Lu, G.; Su, D.; Huang, X. *Angew. Chem.* **2016**, 128, 9176. doi: 10.1002/ange.201603022
- (158) Serov, A.; Martinez, U.; Atanassov, P. *Electrochem. Commun.* **2013**, 34, 185. doi: 10.1016/j.elecom.2013.06.003
- (159) Shi, Q.; Zhu, C.; Bi, C.; Xia, H.; Engelhard, M. H.; Du, D.; Lin, Y. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 23952. doi: 10.1039/c7ta08407b
- (160) Zhu, Y.; Bu, L.; Shao, Q.; Huang, X. *ACS Catal.* **2020**, 10, 3455. doi: 10.1021/acscatal.9b04313
- (161) Yun, Q.; Lu, Q.; Li, C.; Chen, B.; Zhang, Q.; He, Q.; Hu, Z.; Zhang, Z.; Ge, Y.; Yang, N.; *et al.* *ACS Nano* **2019**, 13, 14329. doi: 10.1021/acsnano.9b07775