高性能贵金属/氧化铈纳米催化材料的控制合成、性能调控及应用的研究进展

张茜, 张亚文*

北京分子科学国家研究中心, 北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: ywzhang@pku.edu.cn

收稿日期: 2020-07-15; 接受日期: 2020-08-11; 网络版发表日期: 2020-09-15

国家重点基础研究发展规划(编号: 2016YFB0701100)和国家自然科学基金(编号: 21832001, 21771009)资助项目

摘要 贵金属由于其独特的物理化学性质而被广泛应用于多个领域, 但是其在地壳中储量较低、价格昂贵、单一组分易于团聚和烧结等缺点限制了其大规模催化应用. 通过构建金属合金纳米晶和贵金属负载型催化剂可以有效解决上述问题. 本文系统概述了贵金属/氧化铈纳米催化材料的控制合成和性能调控, 结合本课题组的相关研究工作, 主要介绍了特定形貌和纳米结构的双金属/三金属纳米催化剂和贵金属-氧化铈负载型催化剂的控制合成、结构对性能的影响以及它们在催化领域的应用进展. 最后展望了关于贵金属/氧化铈纳米催化材料的前沿研究的发展前景.

关键词 贵金属, 氧化铈, 控制合成, 催化性能

1 引言

随着经济和科技的迅速发展, 人们对于催化剂的高效节能、绿色环保和简便易行的可控合成等方面的要求越来越高. 贵金属(Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Rh、Ru等)是一类常见的催化功能材料, 由于其独特的物理和化学性质而受到科研工作者的重视, 并被广泛应用于催化、燃料电池、生物成像、气体传感等领域^[1-5]. 通过对贵金属的尺寸和形貌进行调控, 可以进一步提高催化剂的活性和选择性. 然而单一贵金属组分在催化反应中容易发生团聚、烧结和毒化等使催化剂失活, 同时, 贵金属在地壳中储量较低、价格昂贵,

限制了其大规模推广使用. 因此, 如何在保证催化剂的催化性能满足使用要求的同时降低贵金属的用量成为亟待解决的重要课题.

通过往一种价格昂贵的贵金属组分中引入另一种或两种价格比较便宜的贵金属或贱金属形成双金属/三金属纳米催化剂是一种可以显著改善贵金属催化性能并降低其用量的有效方法^[6], 目前已有大量的相关工作被报道. 例如, 向Pt中引入过渡金属(Cu、Co、Ni等)形成双金属合金, 可以通过微应变、配体构型、配位数或表面无序等效应来提高Pt原子的利用率, 从而极大地增强其对氧气还原反应(ORR)的电催化活性^[7]; 以Pt或Pd作为活性金属, 引入第二金属作为

引用格式: Zhang Q, Zhang Y. Research progress on high-performance noble metal/ cerium oxide nanocatalysts: shape controlled synthesis, performance regulation and applications. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 1600–1618, doi: [10.1360/SSC-2020-0135](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0135)

助剂(如Pd-Zn、Pt-Ga、Pt-Cu、Pd-In等)可以使得轻烷烃脱氢反应初始催化选择性达到90%以上^[8], Pt和Sn的合金化可以提高催化剂的C=O键加氢能力^[9]和抗CO中毒能力, 加入第三种金属组分(如Rh、Ir等)有助于使C-C键断裂, 从而提高乙醇氧化反应(EOR)的电催化性能^[10,11]等. 双金属/三金属催化剂的优异催化特性主要归因于其具有两种或三种金属组分的共同能带, 通过改变合金的组成、尺寸和形貌能够连续地改变双金属/三金属纳米晶表面的电子结构和几何构型, 其中杂原子相互作用可以诱导几何效应和/或电子效应, 发挥金属组分的协同作用和多功能效应, 以改变催化剂表面的吸附性能和表面反应, 进而影响催化剂的活性、选择性和稳定性等^[12-14].

为了最大限度地提高贵金属的催化性能和减少其用量, 将活性中心负载在基底材料上是另一种强烈有效的手段. 将贵金属(Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Rh、Ru等)与金属氧化物(CeO₂、TiO₂、SiO₂、WO₃等)复合, 基于强金属-载体相互作用(SMSI), 能有效提高催化剂的催化活性、选择性等催化性能^[15-18]. 其中, CeO₂是Ce的常见化合物, 由于Ce在地壳中储量丰富, 价格低廉, 具有独特的核外电子构型[Xe] 4f¹5d¹6s², 以及Ce³⁺和Ce⁴⁺两种价态, 从而使得CeO₂具有独特的物理化学性质和氧化还原特性, 而被广泛应用于催化领域^[19]. 并且, CeO₂的生长过程易于控制, 可以保持其尺寸和形貌均一. 将CeO₂与贵金属复合得到的负载型催化剂, 在SMSI的作用下, 能够发挥两者的协同作用, 提高催化性能. 此外, 尺寸效应是影响负载型催化剂催化活性的重要因素, 贵金属的尺寸会显著影响贵金属纳米粒子与氧化铈载体之间的SMSI效应, 当其尺寸降至亚纳米甚至是单原子级别, 会使催化剂表面贵金属物种的分散度显著增大, 并暴露出更多配位不饱和的原子, 它们会作为反应活性位点使得催化性能发生巨大转变^[20]. 因此, 优化贵金属的粒径是提高其催化性能的有效途径. 相应的, 实现不同尺寸催化剂的可控合成也是目前面临的难点之一.

本文从贵金属纳米材料出发, 结合本课题组的相关研究工作, 主要介绍了贵金属/氧化铈纳米催化剂(包括双金属/三金属纳米催化剂和贵金属-氧化铈负载型催化剂)的控制合成、性能调控以及在催化领域的应用进展, 最后对贵金属/氧化铈纳米催化材料发展的挑战和前景进行了分析和展望.

2 贵金属/氧化铈纳米催化材料的控制合成

具有不同表面结构的催化剂在特定的催化反应中会表现出不同的性能, 而且对于每一个催化反应, 都存在具有特定组成、结构和尺寸的最佳催化剂. 因此, 选择和开发合适的合成方法来获得特定形貌的纳米晶体对于提高催化剂的活性和选择性、理清结构与性能的关系、制备出最佳结构的催化剂至关重要. 如前文所述, 构建双金属/三金属纳米催化剂和贵金属-氧化铈负载型催化剂是提高催化剂性能、减少贵金属使用量和降低催化剂成本的两种重要途径, 下面我们将主要介绍实现这两种类型催化剂控制合成的常见方法.

2.1 形貌可控的双金属/三金属纳米催化剂的合成

对于双金属/三金属纳米晶, 不同的尺寸和形貌使其具有不同的表面原子排布和电子结构, 因此双金属/三金属纳米催化剂的尺寸和形貌对其催化性能具有显著的影响. 双金属/三金属纳米晶尺寸和形貌的可控合成, 使其具有多样性的材料结构和种类, 从而可被应用到不同类型的催化反应中^[6].

制备双金属/三金属纳米晶的方法主要分为物理方法和化学方法. 在物理合成方法中, 利用机械压力、高能辐射、热能等使材料粉碎、熔化、蒸发或冷凝产生纳米晶. 这些方法主要采用由上而下的方法, 没有溶剂污染, 适用于大规模合成细小的纳米颗粒. 在化学合成方法中, 主要依靠化学还原剂对金属离子进行还原, 使其成核、生长和稳定. 化学合成法包括化学还原法、电化学合成法、超声化学合成法、热分解法等^[21]. 其中, 化学还原法是一种应用广泛、适用于双金属/三金属纳米晶控制合成的有效方法. 在本节中, 我们结合本课题组的工作, 介绍了化学还原法制备不同尺寸和形貌可控的双金属/三金属纳米结构.

化学还原法具有操作简单、重复性强的特点, 是制备双金属/三金属纳米晶最常用的方法之一. 在化学还原方法中, 金属前驱体提供金属离子, 这些离子被还原剂还原为金属原子, 从而使反应溶液混合物中的金属原子浓度稳定增加. 金属原子浓度的增加导致过饱和, 随后成核和生长, 其中成核速率和生长速率会显著影响双金属/三金属纳米晶的尺寸和形貌^[22]. 通过改变反应条件, 如稳定剂和还原剂的用量和种类、金属离子的浓度、反应温度、时间和pH等, 可以精细地控

制合金的尺寸、组成和形貌。在这里可以采用共还原法或连续还原法,也可与其他方法结合使用,来合成不同尺寸、形貌和结构的双金属/三金属纳米晶。一般情况下,共还原法倾向于得到合金结构纳米晶,而连续还原法倾向于得到核壳结构(或表面某种金属组分富集)的双金属/三金属纳米晶^[23],如图1所示。

2.1.1 共还原法

共还原方法是利用一锅反应来还原存在于同一反应混合物溶液中的金属盐前驱体。这种方法合成过程简单,通过改变稳定剂和还原剂的用量和种类、金属离子的浓度、反应温度、时间和pH值等反应条件,可以合成不同组成和形貌的合金纳米晶。但其还原过程受还原剂的影响较大:当使用强还原剂时,多金属离子的还原过程比较迅速,这样能够有效避免金属原子单独成核生长,易于形成合金结构。例如,Zhang等^[24]以 NaBH_4 为还原剂合成了Au-Pt-Pd三金属合金,但在加温下较难对反应过程进行控制,使用温和的还原剂可以有效控制成核过程。

本课题组^[25]以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为还原剂和包覆剂,卤化物阴离子(Br^-/I^-)作为形貌控制剂,通过简单的一步水热法合成了具有中空纳米立方体(NCs)、纳米二十面体(NIs)和纳米截角八面体(NTOs)结构的Pd-Rh纳米晶体,如图2所示。由于Pd(II)/Pd的电极电位高于Rh(III)/Rh, Br^- 离子可以发生(100)面上的选择性吸附,从而形成Pd-Rh NCs。在没有KI的情况下,则会得到Pd-Rh NIs,这表明孪晶种子的去除是由卤化物离子/氧对的蚀刻效应造成的^[26]。当加入更多的KBr时,由于Br与Pd(II)和Rh(III)协同形成更稳定的配合物,从而降低了金属离子的还原速率,因此得到了Pd-Rh NTOs。所合成的催化剂在Suzuki交叉偶联反应中表现出不同的催化性能。而只暴露{100}晶面的纳米结构比其他结构表现出更好的催化活性。通过调控金属盐前驱体的种类和投入量可以调控合金纳米晶的组分。例如,本课题组^[27]同样地,以PVP作为还原剂和包覆剂,卤化物阴离子(Br^-/I^-)作为形貌控制剂,采用一步水热合成法,通过调控金属盐前驱体的种类,即可得到组分可变的三金属Pt-Pd-Rh纳米立方体(NCs)和纳米截角八面体(NTOs)。基于实验结果和密度泛函理论(DFT)模拟,研究了三金属纳米催化剂用于乙醇氧化反应(EOR)性能的形貌和成分优化。研究表明,

图1 共还原法(a)和连续还原法(b)制备双金属/三金属纳米晶的示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of co-reduction (a) and successive reduction (b) methods for the synthesis of bimetallic/trimetallic nanocrystals (color online).

图2 (a~d) 不同形貌Pd-Rh纳米晶的透射电子显微镜(TEM)图(内插图为几何模型)和(e) 合成示意图^[25] (网络版彩图)

Figure 2 (a~d) TEM images (inset shows the geometric model) and (e) scheme of the synthetic procedure for Pd-Rh NPs with various morphologies^[25] (color online).

提高EOR中的C-C键断裂能力的关键因素是纳米晶的表面成分组成和暴露晶面。再如,本课题组^[28]以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为形貌与结构调控剂,通过一步溶剂热法合成了一系列几何结构和晶粒尺寸相近的 Pt_3RhM 纳米合金($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Pb}$),如图3所示。在低电位条件下,主族金属在提高EOR的活性和 CO_2 选择性方面远优于过渡金属。

稳定剂也是影响双金属/三金属纳米晶形貌的重要因素。它可以通过选择性稳定配体对合金中的特定金属的吸引力,选择性地将某一金属拉出到壳中,从而调控双金属/三金属纳米晶的结构。例如,本课题组^[29]以PVP为包覆剂,甲酸铵(HCOONH_4)为还原剂,引入氨和卤化物离子(Br^- 或 Cl^-)与 Pt^{2+} 配合,缩小 Pt^{2+}

图3 $\text{Pt}_3\text{RhM/C}$ 三金属纳米催化剂的合成示意图^[28] (网络版彩图)

Figure 3 Scheme of the synthesis procedure for $\text{Pt}_3\text{RhM/C}$ catalysts^[28] (color online).

与 M^{2+} 前驱体之间的还原电势差即可得到表面富集Pt壳层的Pt-Ni、Pt-Co和Pt-Fe合金纳米晶。

除了上述所提到的结构外, 用共还原法可以合成已被报道的绝大部分的合金结构. 本课题组^[30]在油胺中还原金属前驱体得到了笼状多孔Pt-Cu和树枝状多孔Pt-Zn、Pt-Ni纳米颗粒, 并通过一步溶剂热法合成了具有纳米空心球(NHSSs)、纳米线(NWs)和纳米四面体(NTs)结构的Ir-Pd合金^[31]. 将溶剂热法与化学刻蚀法相结合, 得到Rh-Cu、Rh-Ni、Rh-Pd-Cu八面体纳米框架^[32]和PtRuCu菱形十二面体纳米框架^[33]结构. 此外, 我们还报道了一种用于制备形貌可调的单分散Pt-Ir合金纳米晶的系统合成策略^[34]. 如图4所示, 所有的单晶(纳米八面体、纳米截角八面体和纳米立方体)和多晶(纳米花、纳米线、纳米短链和纳米八面体星)Pt-Ir纳米晶均可以通过改变溶剂热过程中的卤化物阴离子(Br^-/I^-)的浓度来合成. 这些Pt-Ir合金催化剂相比于商业Ir/C催化剂表现出更优异的氧析出反应(OER)活性. 特别地, Pt-Ir纳米短链的OER催化活性比商用Pt/C催化剂还要高, 这主要是由于其暴露出更高比例的(110)晶面. 由以上研究工作可以看出, 共还原法是实现金属合金催化剂形貌可控合成的一种有效方法.

2.1.2 连续还原法

连续还原法是利用一种金属的预先形成的纳米粒子作为优选的种子位点, 并在种子表面沉积其他金属原子以生长成特定的纳米结构. 这种方法通常用于制备传统合成方法较难得到的具有特定纳米结构的双金属纳米晶体. 一般来说, 连续还原法更适用于合成核壳结构或多级结构的纳米晶^[35]. 例如, Schwartz和Michel^[36]通过连续还原法得到不同结构的Au-Pd双金属纳米晶, 包括Au核-Pd壳、Pd核-Au壳和合金化纳米颗粒.

连续还原法将纳米晶的成核和生长分离成两个独立的过程. Jana等^[37]提出了在Au前驱体盐化学还原成

图4 (a) 单晶Pt-Ir合金纳米晶和(b) 多晶Pt-Ir合金纳米晶的合成路线图^[34] (网络版彩图)

Figure 4 Scheme of the synthesis procedure for (a) single-crystalline Pt-Ir alloy nanocrystals and (b) polycrystalline Pt-Ir alloy nanocrystals^[34] (color online).

Au纳米颗粒过程中的种子-介导(seed-mediated)成核的两步机制: 反应开始时被还原的Au物种缓慢成核, 随后是由种子介导的快速成核和生长. 随着反应的进行, 成核过程经历了一个由快到慢的过程, 最终被生长过程所取代. Yang等^[38]通过这种方法得到了形貌均一的Ag@Au核壳纳米线. 研究表明, 在碱性条件下, Au壳层可以在Ag纳米线上实现保形沉积.

还原剂的选择对于双金属/三金属纳米晶的形貌控制具有重要影响. 如图5所示, 本课题组^[39]以甲醛(HCHO)为还原剂, 通过 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 配位剂存在下的seed-mediated成核过程合成了Pt@Ru核壳纳米晶. 在反应体系中, Pt前驱体先被100%还原并作为种子相, 此时Ru几乎未被还原. 主要是由于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子可以与 Ru^{n+} ($n=2, 3$)离子形成稳定的配合物以致Ru的还原速率被减慢, 因此, Pt和Ru的成核生长时间是分开的. 然后, 面心立方(fcc)结构的Pt种子相可以诱导Ru在其表面外延生长形成Ru壳层, 得到fcc结构的Pt@Ru纳米四面体.

Galvanic置换法也是连续还原法的一种. 它是由

图 5 Pt₁₀@Ru₉₀纳米四面体在不同反应时间下的TEM图像(a), 平均粒径(b), 和Pt和Ru的还原效率(c); (d) Pt@Ru纳米晶的合成机理图^[39] (网络版彩图)

Figure 5 (a) TEM images, (b) mean size, (c) reduction efficiency of Pt and Ru of Pt₁₀@Ru₉₀ nanotetrahedrons obtained at different reaction times; (d) schematic illustration of the synthesis mechanism for Pt@Ru nanocrystals ^[39] (color online).

两种或三种金属之间的氧化还原过程组成, 在适当的驱动力下, 氧化还原电位较高的贵金属阳离子有被还原的趋势。Galvanic置换法是将一种易被氧化的金属作为牺牲模板和还原剂, 同时, 另一种还原电位较高的金属涂敷在模板上被还原, 从而合成功能较为复杂的双金属/三金属纳米结构(内凹、空心或多孔结构等)。本课题组^[40]通过Galvanic置换和Cu与Au之间的Kirkendall效应, 合成了孔径为50~100 nm、壁厚为4.95±0.81 nm的空心Au-Cu纳米颗粒。在制备过程中, 将Au前体溶解在三-*n*-辛基膦(TOP)中以降低其还原电位, 然后注入铜种子溶液中, 从而使其被Cu⁰还原。该空心Au-Cu纳米颗粒表现出优异的CO₂电还原性能, 在-0.7 V (vs. RHE)的最大CO法拉第效率为53.3%。通过调控金属盐前驱体的组分和比例、选择不同几何形貌的牺牲模板可以得到不同组成、形貌和结构的贵金属合金。例如, 本课题组^[41]通过对水热合成中反应动力学和Galvanic置换过程的精细控制, 获得了组分可变的Pt-Cu双金属凹纳米立方体(CNCs)和Pt-Pd-Cu三金属凹纳米立方体。凹纳米立方体被数个{hk0}高指数台阶面所包围。X射线光电子能谱(XPS)测试结果表明, 这些纳米晶表面均具有富Pt层, 这主要是由于Pt和Cu之间的Galvanic置换过程导致的双金属/三金属纳米晶表面Cu的去合金化。

总的来说, 共还原法和连续还原法都是合成功能可控的双金属/三金属纳米晶的常用方法。双金属纳米晶的形貌受到诸多参数的影响, 例如, 金属前驱体(种类、浓度、还原电位等)、溶剂、还原剂(种类、用量)、模板/包覆剂、晶种结构、反应温度、反应速

率、时间和pH等。我们要深刻认识和理解这些参数的作用机制和影响, 从而能够更精确、简便地合成所需要形貌和结构的催化剂, 降低材料合成成本, 提高催化剂的催化性能。

2.2 贵金属-氧化铈负载型催化剂的合成方法

氧化铈具有优异的由Ce³⁺和Ce⁴⁺可逆转换产生的储放氧性能, 以及可调控的形貌、独特的晶体结构、丰富的缺陷态和良好的水热稳定性, 因此成为一种常用的催化剂载体。将贵金属负载在氧化铈载体上, 既可以减少贵金属用量、降低催化剂成本, 也可以提升其催化性能。目前, 研究人员已经成功制备了不同形貌和结构的贵金属-氧化铈复合材料, 其中最常用的方法有浸渍法、共沉淀法、模板法等。

2.2.1 浸渍法

浸渍法是合成贵金属-氧化铈负载型催化剂的一种很常见的方法, 其制备过程简单、反应条件易于控制。它是将氧化铈载体(尺寸、形貌和结构已知)放进贵金属前驱体盐溶液中浸渍, 贵金属物种通过物理或化学作用吸附在载体表面。通过控制贵金属前驱体的浓度、用量、浸渍时间和后处理工序等可以实现对贵金属颗粒尺寸和负载量的调控。

本课题组^[42]通过浸渍法在CeO₂纳米线上负载了Ru单原子(SA)和Ru团簇(NC), 如图6(a, b)所示。CeO₂纳米线结晶良好, 长度约为13 μm, 宽度为10~80 nm。扩展X射线吸收精细结构结果表明Ru(SA)/CeO₂样品中只存在Ru-O配位, 不存在Ru-Ru配位; Ru(NC)/CeO₂中存在少量Ru-Ru配位。进一步证实Ru(SA)/CeO₂中Ru是以单原子形式存在, Ru(NC)/CeO₂中的Ru是团簇结构, 且团簇大小为1.18±0.25 nm。Ru(SA)/CeO₂和Ru(NC)/CeO₂均表现出优异的低温CO₂甲烷化活性和选择性, 通过改变Ru/CeO₂中Ru的尺寸, 揭示了SMSI和H-溢流效应在CO₂甲烷化反应中的竞争关系。Wang等^[43]通过浸渍法制备了Pt/CeO₂纳米棒催化剂, Pt纳米颗粒的尺寸约为3.34 nm, 分散度为33.66%, CeO₂纳米棒的长度为120±50 nm, 宽度为13±5 nm。Shanmugam等^[44]先通过水热法制备CeO₂纳米棒和纳米立方体载体, 然后通过浸渍法在其表面负载了高度分散且尺寸可控的Rh金属纳米颗粒。如图6(c, d)所示, CeO₂纳米立方体的平均尺寸为33 nm, CeO₂纳米棒的平均直径

图6 (a) Ru(SA)/CeO₂, (b) Ru(NC)/CeO₂的元素分布图^[42]; (c) Rh/CeO₂-NC, (d) Rh/CeO₂-NR的TEM图像^[44] (网络版彩图)

Figure 6 The element maps of (a) Ru(SA)/CeO₂ and (b) Ru(NC)/CeO₂ [42]; TEM images of (c) Rh/CeO₂-NC, (d) Rh/CeO₂-NR catalysts [44] (color online)

为11.5 nm, 长度为60~150 nm. 不同形貌的CeO₂载体会选择性地暴露出不同晶面, 这会影响Rh纳米颗粒的分散度, 从而影响催化剂的丙二醇重整反应性能.

2.2.2 共沉淀法

共沉淀法是一种简便、常用且具有普适性的一步合成方法, 其反应条件温和, 不需要进行复杂的动力学过程控制. 一般情况下, 它仅需要将金属前驱体、表面活性剂、沉淀剂混合, 然后进行热处理即可得到所需纳米材料. 通过对金属盐、沉淀剂、反应温度和时间等条件进行调控, 可以得到不同组成和结构的贵金属-氧化铈负载型催化剂.

例如, Li等^[45]使用NaOH为沉淀剂, 通过一锅共沉淀法合成了介孔结构的Pd-CeO_x复合材料, 并将其用于低温CO氧化. 得到的Pd-CeO_x材料具有较高的比表面积, 并且Pd物种在介孔CeO_x载体上高度分散, 因此在环境条件下对CO氧化表现出良好的催化活性和稳定性. 将沉淀法与其他方法相结合, 也常用于合成贵金属-氧化铈复合材料. Derevyannikova等^[46]以KOH为沉淀剂, 通过共沉淀法制备了不同Rh含量的Rh-CeO₂复合催化剂, 然后在450~1000℃的温度下, 对所得Rh-CeO₂样品进行烧结处理, 研究烧结过程中催化剂结构

的变化, 以及不同结构对低温CO氧化性能的影响. 结果表明, Rh含量小于10% wt%的样品, 在450℃下煅烧, 可得到固溶体相. 当烧结温度高于450℃时, 固溶体相分解, 同时催化剂的催化活性降低.

Chen等^[47]以Na₂CO₃和NaOH为沉淀剂, 通过共沉淀法合成了Pt/CeO₂复合材料, 金属盐的水解是通过搅拌过程中向去离子水中缓慢滴加金属盐前驱体溶液来实现. Pt的引入能增强CeO₂载体的还原性, 使催化剂表面Ce³⁺活性位点显著增多. 此外, 与纯CeO₂相比, Pt/CeO₂在逆水汽变换反应中表现出优异的催化活性. 总体来说, 共沉淀法是合成多种结构贵金属-氧化铈的有效方法. 但是, 当贵金属负载量较低时, 它较难保证所得材料的均一性, 并且共沉淀法在合成核壳结构的贵金属-氧化铈方面存在一定困难, 这些都有待于我们进一步研究解决.

2.2.3 沉积-沉淀法

沉积-沉淀法是一种广泛使用且有效地用于合成贵金属-氧化铈负载型催化剂的方法. 它是将贵金属前驱体溶液与分散有氧化铈载体的悬液均匀混合, 在充分搅拌的条件下, 通过调控温度和pH等条件, 使贵金属沉积在氧化铈载体表面. 通过控制贵金属前驱体的浓度和用量、搅拌和老化时间以及后处理工序等可以实现对贵金属颗粒尺寸和负载量的调控. 这种方法对活性组分的利用率较高, 同时所得催化剂的尺寸分布比较均匀.

例如, Li等^[48]以NaOH为沉淀剂, 通过沉积-沉淀法在CeO₂纳米棒(NRs)、纳米立方体(NCs)、八面体(NOs)上负载了Au纳米颗粒, 并且研究了CeO₂载体的形貌对羟甲基糖醛选择性氧化性能的影响. 所得到的Au/CeO₂-NRs、Au/CeO₂-NCs和Au/CeO₂-NOs的比表面积分别为75.8、18.9和3.3 m² g⁻¹. 其中, Au/CeO₂-NRs对羟甲基糖醛选择氧化效率最高, TOF值为6.3 min⁻¹.

再如, Liu等^[49]以聚苯乙烯胶体微球为模板, 先采用模板法合成了三维有序大孔(3DOM) CeO₂, 然后通过沉积-沉淀法合成了3DOM Au/CeO₂复合催化剂. 研究表明, 所制得的Au/CeO₂具有良好的三维有序大孔结构, 3DOM CeO₂的孔径约为80 nm, Au纳米颗粒在其表面分布均匀. 3DOM Au/CeO₂能显著增强甲醛(HCHO)氧化的催化性能, 在75℃时HCHO转化率为

100%, 并且 Au^{3+} 离子对HCHO催化氧化的催化活性高于金属态的 Au^0 。Tinoco等^[50]通过沉积-沉淀法在 CeO_2 纳米立方体表面负载了Au纳米颗粒, 并研究 CeO_2 表面纳米结构对其作为负载Au的载体性能的影响。在 600°C 的氧化处理下, CeO_2 的 $\{100\}$ 表面会部分转化为 $\{111\}$ 纳米切面, 该 $\{111\}$ 纳米切面能显著提高贵金属在催化剂合成过程中的利用效率。此外, 在表面重构的 CeO_2 表面负载的Au催化剂表现出优异的CO氧化活性。

2.2.4 模板法

模板法分为硬模板法和软模板法, 一般用于制备介孔、中空或核壳结构的贵金属-氧化铈复合材料。硬模板法中模板只是作为一个结构支架, 所需要的外壳材料在其周围原位生成并定向生长成与模板形态互补的纳米结构。随后通过高温煅烧或化学腐蚀溶解去除硬模板。软模板法与硬模板法类似, 但使用的模板一般为聚合物、表面活性剂等。

例如, 郑南峰课题组^[51]通过硬模板法成功合成了蛋黄结构 Pd@CeO_2 纳米催化剂, 如图7(a~c)所示。首先, 利用Brij 56分子在反胶束体系下制备了均匀、单分散的 $\text{Pd-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 核壳纳米球。部分 Fe_2O_3 被酸蚀刻后, 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 加入到水、乙酸、乙二醇的混合物中, 并在溶剂热过程中得到 Pd@SiO_2 核壳样品, 形成 $\text{Pd@SiO}_2@\text{CeO}_2$ 纳米球。通过NaOH选择性去除 SiO_2 , $\text{Pd@SiO}_2@\text{CeO}_2$ 纳米球即可被转化为蛋黄结构的 Pd@CeO_2 纳米催化剂。该催化剂具有Pd纳米颗粒($<10\text{ nm}$)封装在 CeO_2 中的分级结构, 在CO氧化和肉桂醇氧化成肉桂醛反应中表现出良好的催化活性和稳定性。

在选定的硬模板表面沉积贵金属纳米颗粒, 然后再涂覆 CeO_2 。去除硬模板后, 将贵金属纳米颗粒封装在中空 CeO_2 的内部空间中, 可得到中空结构的贵金属-氧化铈复合材料。例如, Xia等^[52]采用等离子体处理过的聚苯乙烯(PS)纤维作为硬模板, 而处理过的PS的亲水性表面有利于PVP包覆的Pt纳米颗粒的沉积。如图7(d)所示, 由于 Ce^{3+} 和带负电荷的Pt纳米颗粒之间的静电相互作用, Ce^{3+} 阳离子可以很容易地吸附在Pt纳米颗粒上, 从而促进 CeO_2 纳米晶的成核和生长。在 400°C 的空气中煅烧去除PS纤维后, 即成功地将Pt纳米颗粒嵌入到 CeO_2 中空纤维中。

图7 Pd@ CeO_2 的合成示意图(a), TEM图像(b), 高分辨电子显微镜(HRTEM)图像(c)^[51]; (d) Pt- CeO_2 纳米空心纤维的合成示意图^[52]

Figure 7 (a) Scheme of the synthetic procedure, (b) TEM, (c) HRTEM images of Pd@CeO_2 ^[51]; (d) synthesis procedure of Pt- CeO_2 hollow fibers ^[52].

Du等^[53]使用聚合物-模板法合成了Pd- CeO_2 纳米空心球, Pd纳米颗粒均匀地分布在 CeO_2 壳层的内部。由于 CeO_2 纳米晶的稳定作用, 即使在 700°C 煅烧, Pd纳米颗粒也不会发生团聚。Pd纳米粒子部分埋在 CeO_2 壳层中, 因此表面的Pd物种含量较高, 这是由焙烧过程中Pd- CeO_2 界面处的电子交换引起的。这种中空结构的Pd- CeO_2 纳米催化剂在水相选择性还原4-硝基苯酚和气相CO氧化中表现出良好的催化活性和稳定性。

2.2.5 其他方法

合成贵金属-氧化铈负载型催化剂的方法有很多, 除了前面所提到的之外, 其他合成方法介绍如下。

本课题组^[54]先通过水热法合成 CeO_2 纳米线(NWs), 然后通过超声化学法在 CeO_2 NWs上负载了不同尺寸和含量的Pt物种。 CeO_2 NWs的主要暴露晶面是(110), Pt以 PtO_x 团簇的形式存在。大部分的 PtO_x 位于界面处, 并受到金属-载体相互作用的影响。同时, 我们进一步研究了 CeO_2 NWs上亚纳米 PtO_x 团簇在低温CO氧化中的催化活性对界面 PtO_x 位点的局域配位结构敏感的性质。

Bal等^[55]以十六烷基三甲基溴化氨(CTAB)为表面活性剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为稳定剂和尺寸控制

剂, 通过水热法合成了Pt-CeO₂纳米颗粒(NPs). 其中, Pt NPs的尺寸为2~5 nm, CeO₂ NPs载体的尺寸为30~60 nm. 结果表明, 该催化剂在室温下(25℃)有氢分子存在的水介质中对硝基化合物的化学选择性加氢反应具有较高的活性. Cui等^[56]通过对Ce(OH)₃和Pd²⁺的原位还原合成了Pd/CeO₂纳米复合材料. 在这里, Ce(NO₃)₃不仅提供了Ce离子的来源, 而且还起到了还原剂的作用. 通过调节贵金属前驱体溶液的注入速率, 可以调节纳米颗粒的大小.

Simon等^[57]通过直接液相注射化学气相沉积法(DIL-CVD)在Si基底上合成了Pt-CeO₂多孔薄膜材料, 如图8(a, b)所示. 薄膜由直径为3 nm的CeO₂颗粒组成, Pt均匀地分散在CeO₂膜层中, 并且主要以Pt²⁺形式存在. Pt前驱体通过预先形成的CeO₂薄膜多孔结构扩散后, 在构成薄膜的每个CeO₂粒子表面分解, 生成均匀的Pt掺杂CeO₂纳米复合材料. 当CeO₂颗粒表面的Pt²⁺位点达到饱和时, 过量的Pt形成金属纳米团簇.

Zhang等^[58]以Na₂PdCl₄为前驱体, 甲醇为牺牲剂, 通过光沉积法在多孔CeO₂纳米棒上负载了亚纳米Pd簇(PdsNC/PN-CeO₂), 如图8(c, d)所示. 在光照射下, PN-CeO₂的光生电子可以还原吸附Pd离子. 对于高分散性Pd催化剂, 在PN-CeO₂的氧空位上优先吸附硝基, 并在Pd上进行氢活化, 从而获得较高的催化活性和选择性.

将贵金属负载在氧化铈表面, 可以有效降低贵金属用量, 提高催化性能. 目前常用的制备方法有其自身独特的优点, 但也存在一些缺点, 如反应过程不易精确控制、反应条件苛刻, 有些方法使用的模板剂或有机溶剂有毒等, 这些都在一定程度上限制了贵金属-氧化铈负载型催化剂的未来实际应用. 因此, 发展操作更加简单、成本更加低廉、更加安全环保、催化性能提升更佳的制备该类催化剂的方法, 仍有待于进一步研究.

3 贵金属/氧化铈纳米晶的催化应用

无论是构建双金属/三金属合金催化剂还是贵金属-氧化铈负载型催化剂, 我们的主要目的是提高催化剂性能和降低催化剂成本. 催化反应本质上是一种表面反应, 对催化剂表面的组成、几何结构和电子结构非常敏感^[59]. 通过对催化剂的组成、形貌和结构进行

图8 Pt-CeO₂多孔薄膜的生长过程示意图(a)和TEM图像^[57] (b); (c, d) PdsNC/PN-CeO₂的HAADF-STEM图像^[58] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Growth procedure, (b) TEM image of porous Pt-CeO₂ thin films ^[57]; (c, d) HAADF-STEM images of PdsNC/PN-CeO₂ catalysts ^[58] (color online).

调控, 可以使其展现出最佳的催化性能. 前文中, 我们详细介绍了实现这两种类型的催化剂形貌和结构可控合成的主要方法. 接下来, 我们将基于结构与性能的关系, 介绍它们在催化反应中的应用.

3.1 双金属/三金属纳米催化剂在多相催化中的应用

两种或三种金属元素形成合金之后表面的电子和几何结构(键长、表面张力等)发生了改变, 使得反应物及中间体在催化剂表面的吸附能发生了改变, 从而导致双金属/三金属纳米晶展现出不同寻常的催化活性及选择性, 而被应用于多相催化反应中. 表1总结了文中列举的双金属/三金属纳米催化剂的合成方法和催化性能.

3.1.1 甲醇氧化反应(MOR)

直接甲醇燃料电池(DMFCs)由于其燃料洁净环保和低温快速启动等特点受到人们的广泛关注, 而MOR是甲醇燃料电池中重要的阳极反应. Pt是对MOR最具活性的单金属催化剂, 但在相对低电位(例如, 0.6 V vs. RHE)时, 其活性会被吸附CO的中毒中间体严重抑制. 通过将Pt与其他金属复合形成双金属/三金属纳米晶可以有效提升MOR的催化性能. 目前, 具有多种形貌的(纳米多面体、纳米笼、纳米线、核壳、树枝状等)Pt基催化剂, 如PtM (M=Pd, Au, Ru, Cu, Ir等)已被广泛报道用于催化MOR^[60].

表 1 双金属/三金属纳米催化剂的合成方法、组成结构和催化性能

Table 1 Synthesis, structure and catalytic performances of bimetallic or trimetallic noble metal nanocatalysts

催化剂	合成方法	形貌	尺寸 (nm)	组分	反应类型	性能	影响性能的关键因素	参考文献
Pd-Rh	水热法	中空纳米立方体	14.4±0.6	Pd/Rh≈1:2	Suzuki交叉偶联	TOFs为3 s ⁻¹	组分和暴露晶面	[25]
		纳米二十面体	16.3±0.7	Pd/Rh≈2:1		TOFs为1 s ⁻¹		[25]
		纳米截断八面体	12.1±0.9	Pd/Rh≈2:1		TOFs为1 s ⁻¹		[25]
Pt-Ni	水热法	纳米立方体	20±2	Pt/Ni=38:62	ORR	MA: 0.83±0.05 A mg _{Pt} ⁻¹ SA: 2.25±0.10 mA cm ⁻² 在0.9 V (vs. RHE)	表面组成和形貌	[29]
		纳米颗粒	15±2	Pt/Ni=35:65		MA: 1.01±0.14 A mg _{Pt} ⁻¹ SA: 2.69±0.12 mA cm ⁻² 在0.9 V (vs. RHE)		[29]
PtRuCu	溶剂热法+化学刻蚀法	菱形十二面体 纳米框架结构	40~80	Pt/Ru/Cu =40.7:0.3:59	MOR	MA: 0.99 A mg _{Pt} ⁻¹ SA: 2.17 mA cm ⁻² , 优于 商业Pt/C	组分、比表面积和表面缺陷	[33]
Pt@Pd	Seed-mediated生长法	核壳结构纳米四面体	8.3	Pt/Ni≈1:9	HOR	MA: 0.19 A mg ⁻¹ SA: 0.30 mA cm ⁻² , 优于 商业Pt/C	暴露晶面(111)	[39]
Au-Cu	Galvanic置换法	空心纳米颗粒	50~100; 壁厚 4.95 ±0.81	Au/Cu=59:41	CO ₂ RR	FE: 53.3% 在 -0.7 V (vs. RHE)	表面组成和缺陷密度	[40]
Pt-Pd	水热法	纳米四面体	4.9±0.5	Pt/Pd=45:55	MOR	J _f /J _b : 1.4, 循环4000圈活性 损失18%	(100)和 (111)晶面	[61]
		纳米立方体	8.5±0.8	Pt/Pd=46:54		J _f /J _b :2.5, 循环4000圈活性 损失33%		[61]
Pt-Pd	水热法	纳米二十面体	11.2±0.8	Pt/Pd=46:54	MOR	活性高于Pt-Pd纳米四面体和商用Pt催化剂(Pt黑和Pt/C)	{111}晶面	[62]
Pt-Cu	水热+Galvanic置换法	凹纳米立方体	11.2±1.5	Pt/Cu=89:11	MOR	活性明显高于Pt NCs和商用Pt/C催化剂	表面电子结构	[41]
Pt-Pd-Cu		凹纳米立方体	17.3±2.9	Pt/Pd/Cu =42:46:12			和原子排布	[41]
Pt ₃ RhSn	溶剂热法	近球形	8.5	Pt/Pd/Sn=3:1:1	EOR	MA: 23.4 mA mg _{Pt} ⁻¹ SA: 0.0919 mA cm ⁻² 在 0.45 V vs. RHE	组分与表面电子结构	[28]
Pt-Pd-Rh	水热法	纳米立方体	8.8	Pt/Pd/Ru =62:20:18	EOR	在0.5 V (vs. RHE)下活性高, 稳定性最好	表面成分和暴露晶面	[27]
		纳米截断八面体	11.9±1.1	Pt/Pd/Ru =39:33:28		在0.5 V (vs. RHE)下活性高, 对CO ₂ 的选择性最高		[27]
Pt-Ni-Rh	湿化学法	纳米八面体	7.7±1.2	Pt/Ni/Ru =77:20:3	EOR	最低开路电压为0.1 V (vs. RHE), 打断C-C键	三元表面位点	[65]
Ir-Pd	溶剂热法	纳米空心球	7.3±1.0	Ir/Pd=40:60	OER	MA: 44.4 A g ⁻¹ , 酸性 介质	表面合金效应和氧化效应	[31]
		纳米线	2.9±0.4	Ir/Pd=42:58		MA: 74.9 A g ⁻¹ , 酸性 介质		[31]
		纳米四面体	5.7±0.8	Ir/Pd=21:79		MA: 20.5 A g ⁻¹ , 酸性 介质		[31]
Ir-Co-Ni	离子刻蚀法	多孔空心纳米颗粒	62	Ir/Co/Ni=1:1:1	OER	低开路电压: 1.46 V (vs. RHE), TOF为0.26 s ⁻¹ (高于商用Ir)	3d过渡金属的配位效应	[67]

(续表1)

催化剂	合成方法	形貌	尺寸 (nm)	组分	反应类型	性能	影响性能的关键因素	参考文献
Pd-Ru	水热法	树枝状的纳米颗粒	分支长度6.1 ±0.5, 宽度9.1 ±0.8	—	OER	10 mA cm ⁻² 的电流密度下的过电位为225 mV (vs. RHE)	低晶面指数的Ru表面	[66]
Pd-Ru	水热法	纳米立方体	Sub 10	Pd/Rh≈8:2	CO氧化	低活化能: 61 kJ/mol	组分与表面结构	[69]
Pt-Cu	Galvanic置换 +H ₂ 后处理	纳米立方体	7.8±1	—	CO氧化	低活化能: 39±4 kJ/mol	表面/近表面的	[68]
		凹纳米立方体	11.7±2	—		活化能: 72±6 kJ/mol	组成和结构	[68]
Pt-Cu	还原法	笼状多孔	18.5±1	Pt/Cu=2:8	CO氧化	T ₅₀ =158℃	组分和比表面积	[30]

本课题组^[61]以小离子(Br⁻或I⁻)和C₂O₄²⁻为(100)或(111)晶面选择剂, PVP为包覆剂, 通过一锅水热法合成了小于10 nm的单分散的单晶Pt-Pd纳米四面体(NTs)和纳米立方体(NCs), 如图9所示. 其中, Pt-Pd NTs的暴露晶面是(111), Pt-Pd NCs的暴露晶面是(100). 由于MOR在(100)和(111)表面上的反应途径不同, Pt-Pd NCs在MOR过程中表现出较高的活性, 而Pt-Pd NTs则表现出较好的稳定性. 在此基础上, 本课题组^[62]通过一锅水热法合成了具有多个{111}孪晶面包围的双金属Pt-Pd纳米二十面体(NIs), 其形貌选择性高达82%. 与{111}包裹的Pt-Pd纳米四面体以及用于甲醇氧化的商用Pt催化剂(Pt黑和Pt/C)相比, {111}包裹的NIs具有更好的MOR催化活性. 从中可以看出, 暴露晶面对催化剂的催化性能影响非常大, 通过对双金属/三金属纳米晶的暴露晶面进行调控, 可以使其暴露出更多的高反应活性中心, 从而实现催化剂的高活性和选择性. 本课题组^[41]还合成了由{hk0}高指数台阶面包围的Pt-Cu双金属凹纳米立方体(CNCs)和Pt-Pd-Cu三金属凹纳米立方体. 经紫外线/臭氧清洗后, 这些CNCs在甲醇氧化中的比活性明显高于Pt NCs和商用Pt/C催化剂. 我们发现表面电子结构(Pt与Cu与Pd的合金化)和表面原子排布(高指数晶面的暴露)的调变是提高铂基纳米晶催化MOR性能的有效途径.

负载材料的表面结构对负载催化剂的性能有很大的影响. 金属基体的表面结构可以影响另一种金属在其上的沉积^[63], 导致双金属纳米催化剂电子结构的改变, 从而影响催化剂的性能. 本课题组^[64]以三种不同形貌(三角板(TPs)、帽式楞柱(CCs)和纳米球(NSs))和表面结构的Ru纳米晶为载体, 通过水相吸附-还原方法沉积Pt粒子, 得到了Pt/Ru双金属纳米晶. 通过测试这些复合催化剂对MOR的催化活性和稳定性, 建立了Ru

纳米晶表面结构与Pt粒子催化性能的关系. Pt/Ru TPs/C比Pt/Ru CCs/C表现出更高的催化活性和稳定性, 说明在MOR过程中, Ru的密排面比Ru的高指数面更适合作为沉积Pt颗粒的基底. Pt纳米颗粒与Ru纳米球在Pt/Ru NSs/C中形成了自支撑网络结构; 与Pt/Ru CCs/C相比, 其增加了Pt的分散程度, 从而表现出更高的催化活性和稳定性. 从该工作中, 我们可以更好地把握如何使用形貌良好控制的金属纳米晶来研究催化反应中载体的表面结构效应.

3.1.2 乙醇氧化反应(EOR)

直接乙醇燃料电池(DEFCS)由于其能量密度高、易于储存和运输以及对环境的低影响, 在节能和可持续能源系统中具有巨大的应用潜力. 然而, 由于其阳极反应动力学缓慢, 催化剂的活性、选择性和耐久性较差, 阻碍了DEFCS的发展. 乙醇氧化反应(EOR)的迟缓动力学对设计和合成高性能的多组分纳米催化剂提出了挑战. 用于EOR的催化剂由单金属Pt催化剂、二元Pt基催化剂演变为三元Pt基催化剂, 表明EOR不同的基元反应需要多个活性位点协同工作. 并且在Pt表面添加活性位点(主要为Rh或Ir位点)有助于解决提高EOR性能的两个主要问题: C-C键裂解以获得高选择性的CO₂产物, 以及去除C1中间体以获得高活性.

本课题组^[28]以DMF为形貌与结构调控剂, 通过一步溶剂热法合成了一系列几何结构(近球形)和晶粒尺寸接近(约8.5 nm)的Pt₃RhM纳米合金(M=Fe, Co, Ni, Cu, Ga, In, Sn, Pb). 在低电位条件下, 主族金属在提高EOR的活性和CO₂选择性方面优于过渡金属. 特别地, 在酸性条件下, Pt₃RhSn/C在0.45 V(vs. RHE)的EOR比活性和质量活性相较于商业Pt/C分别提高了67倍和7倍. 通过DFT计算发现, EOR活性与氧和碳的结

图9 单个Pt-Pd NT (a), Pt-Pd NC (c)的HRTEM图像; Pt-Pd NCs, NTs和Pt/C的稳定CV曲线(b)和循环4000圈之后的CV曲线^[61](d) (网络版彩图)

Figure 9 HRTEM images of single (a) Pt-Pd NT and (c) Pt-Pd NC, (b) stable CV curves and (d) CV curves obtained after 4000 cycles of Pt-Pd NCs, Pt-Pd NTs, and Pt/C ^[61] (color online).

合能之和(E_0+E_C)之间呈“火山形”关系. 在上述催化剂中, $\text{Pt}_3\text{RhSn}/\text{C}$ 催化剂的 E_0+E_C 值是最佳的, 对稳定中间体的吸附强度适中. 此外, CO_2 的选择性与氧和水的结合能之和($E_0+E_{\text{H}_2\text{O}}$)也呈线性相关, 这也与所制备催化剂的实验结果非常吻合.

催化剂的形貌、尺寸和暴露晶面也会对EOR性能产生影响. 例如, Erini等^[65]报道了一种使用湿化学方法合成的形貌可控的 PtNiRh 纳米八面体电催化剂. 与球形纳米晶相比, 其是由富Pt框架、富Ni晶面和Rh聚集所构成, 从而表现出更好的EOR性能. 这表明形成特定活性位点的八面体表面具有高效切断C—C键的能力. 再如, 本课题组^[27]利用水热法, 通过调节金属前体的还原趋势, 制备了具有不同组成的暴露(111)晶面的Pt-Pd-Rh纳米截角八面体(NTOs)和暴露(100)晶面的纳米立方体(NCs), 如图10所示. 结合DFT计算模拟, 我们筛选出了 Pt_3PdRh NTOs、 PtPdRh NTOs和8.8 nm PtPdRh NCs-200这三种催化剂, 它们的催化性能最好; 在0.5 V (vs. NHE)条件下具有最高的EOR活性(是商业Pt黑的5倍). 在这些催化剂中, PtPdRh NTOs在0.5 V时对 CO_2 的选择性最高, 在极低电位(0.35 V)时具有优异的乙醇完全氧化能力; 而8.8 nm PtPdRh NCs-200的稳定性最好. 研究表明, 形貌和表面组成与三种金属的协同催化作用相关, 这也验证了形貌和表面组成对

图10 Pt-Pd-Rh NCs和NTOs的TEM图、结构图、EOR反应和催化性能^[27] (网络版彩图)

Figure 10 TEM images, structures and EOR catalytic performances of Pt-Pd-Rh NCs and NTOs ^[27] (color online).

Pt-Pd-Rh纳米晶提高EOR性能的影响. 结合原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析结果, 发现提高C—C键裂解至低电位能力的关键因素是合适的表面成分和暴露晶面.

3.1.3 氧析出反应(OER)

OER在电化学能源装置的电化学反应过程中是一种重要的阳极半反应. 与阴极反应相比, 阳极的OER一般涉及多步电子转移路径, 以及以质子作为载流子时需要较高的过电位. OER的迟缓动力学对高性能催化剂的设计提出了更高的要求, 目前钌(Ru/RuO_2)和铱(Ir/IrO_2)被认为是两种最高效的OER催化剂体系. 然而 RuO_2 的稳定性较差, 单金属组分的Ru基或Ir基催化剂性能的提升被限制于调控形貌以增加活性位点的数量和改变金属-载体相互作用等. 目前, 大量的研究集中于双金属/三金属纳米催化剂, 可以通过更多的方法和途径(如引入尺寸、形貌、晶相、组分、第二金属的掺杂效应等)来调控催化剂的OER性能.

本课题组^[31]通过一步溶剂热法合成了具有纳米空心球(NHSs)、纳米线(NWs)和纳米四面体(NTs)结构的Ir-Pd合金. 电化学研究表明Ir-Pd合金纳米催化剂在酸性和碱性介质中对OER活性均表现出表面微观结构敏感的增强效应. 在酸性和碱性介质中, 当过电位为0.25 V时, Ir-Pd NWs和NTs的质量活性比商用Ir/C催化剂高5倍以上. XPS分析结果表明, 在Ir-Pd纳米催化剂的表面缺陷处产生的表面Ir(VI)氧化物可能是影响OER性能的关键中间体. 类似地, Gloag等^[66]利用立方相核-六方相分支结构的机制, 合成了具有面心立方(fcc)-Pd核和六方(hcp)-Ru分支的树枝状纳米颗粒. 在油胺表面分散剂作用下, Ru可以在分支表面形成低指

数晶面. 这种Pd-Ru树枝状纳米颗粒的OER几何电流密度在15 min后降低33%, 比球形Pd-Ru NPs更稳定, 其稳定性的增强主要归因于具有低晶面指数的Ru表面.

双金属/三金属纳米晶的组分会影响催化剂表面的原子排布和化学价态等, 造成表面几何结构和电子结构的变化, 从而影响催化剂的OER性能. Feng等^[67]利用 Fe^{3+} 离子蚀刻IrCo、IrNi和IrCoNi的固体颗粒合成了IrCo、IrNi和IrCoNi多孔空心纳米颗粒(PHNCs), 如图11所示. 他们通过比较IrCoNi和Ir表面上计算出的OH、O和OOH的结合能, 证明了OER活性的增强依赖于所掺杂的过渡金属. 掺杂过渡金属后, Ir表面上氧化物种的稳定结合变弱, 而结合能的变化顺序为 $\text{IrCoNi} < \text{IrCo} < \text{IrNi} < \text{Ir}$, 其中, 多孔空心结构的IrCoNi表现出最好的OER活性.

3.1.4 CO氧化反应

CO是汽车尾气和工业废气中的主要污染物, 净化它的最直接有效的方法就是催化氧化法, 将其转化为相对无害的 CO_2 (反应式: $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$). CO氧化反应简单且有代表性, 一般常被用作探针反应来评估催化剂的性能. 此外, 低温CO氧化在汽车尾气净化、CO气体传感器、防毒面具等方面具有重要的实际应用价值. 贵金属以其自身优异的催化活性被认为是CO氧化反应的首选催化剂, 根据其结构特点可分为非负载型和负载型催化剂. 本节主要介绍了非负载型的双金属/三金属纳米催化剂.

双金属/三金属纳米催化剂的催化性能主要是由催化剂表面甚至是亚表面的几何结构和电子结构决定的. 例如, Shan等^[68]通过在反应气体中后处理的方法得到了Pt-Cu常规纳米立方体(RNC)和凹纳米立方体(CNC). Pt-Cu RNC和Pt-Cu CNC催化剂新形成的表面结构与合成后反应中所使用的反应气体强烈相关.

如图12所示, Pt-Cu RNC在 200°C 的 H_2 中反应生成一种亚表面合金(Pt-Cu RNC- H_2), 包括Pt表皮层、富Cu的次表面和富Pt的深层. 并且, Pt-Cu RNC- H_2 在CO氧化中表现出更高的催化活性, 其活化能为 $39 \pm 4 \text{ kJ/mol}$, 远低于Pt-Cu RNC ($128 \pm 7 \text{ kJ/mol}$).

一般来说, 双金属纳米晶的组分会影响催化剂表面的原子排布和化学价态等, 造成表面几何结构和电子结构的变化, 从而影响催化剂的性能. 本课题组^[69]采用一锅水热法制备了组分不同的小于10 nm的Pd-

图11 IrCoNi PHNCs的合成示意图(a), OER性能图(b), 转换频率(TOF)和OER电流密度(c)^[67] (网络版彩图)

Figure 11 (a) Scheme of the synthetic procedure for IrCoNi PHNCs, (b) OER activities, (c) turnover frequency (TOF) and current densities of OER for the synthesized catalysts ^[67] (color online).

图12 Pt-Cu纳米催化剂的能量分散X射线图谱(a)和元素分布图(b). (a1, a2) Pt-Cu RNC, (b1, b2) Pt-Cu RNC- H_2 ^[68] (网络版彩图)

Figure 12 Energy-dispersive X-ray spectra (a) and mapping of Pt-Cu nanocatalysts (b). (a1, a2) Pt-Cu RNC-as synthesized, (b1, b2) Pt-Cu RNC- H_2 ^[68] (color online).

Rh纳米立方体(包括 $\text{Pd}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ 、 $\text{Pd}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ 和 $\text{Pd}_{0.2}\text{Rh}_{0.8}$), 它们的形貌和尺寸相似, 暴露晶面均是(100)晶面, 这样可以排除可能的结构影响. 在CO氧化过程中, 使用 H_2 和 $\text{H}_2\text{-O}_2$ 进行预处理后, $\text{Pd}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ NCs和 $\text{Pd}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ NCs的表面可分别形成双金属位点和金属/氧化物界面, 而对于 $\text{Pd}_{0.2}\text{Rh}_{0.8}$ NCs, 反应过程中只观察到合金位点. 并且只有 $\text{Pd}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ NCs会发生表面偏析, 而 $\text{Pd}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ NCs和 $\text{Pd}_{0.2}\text{Rh}_{0.8}$ NCs的表面成分保持不变.

结果表明不同组分的Pd-Rh NCs在催化反应过程中的表面结构变化不同,从而表现出不同的催化性能。例如,本课题组^[30]在油胺中还原金属前驱体得到了笼状多孔Pt-Cu和树枝状多孔Pt-Zn、Pt-Ni纳米颗粒,其中,多孔Pt-Cu纳米颗粒表现出最优的CO氧化性能。这也进一步说明了组分对催化性能的重要影响。

3.2 贵金属-氧化铈负载型催化剂的应用

贵金属可以通过金属-载体相互作用(SMSI)等负载在氧化铈表面,许多催化反应均倾向于发生在贵金属与氧化铈之间的界面。贵金属-氧化铈负载型催化剂不仅可以使贵金属和氧化铈的功能结合起来,而且与单组分相比具有独特的协同催化性能。通过SMSI和尺寸效应等能够有效提高催化剂的活性、选择性和稳定性,因而其在低温CO氧化反应、水汽转化、CO₂甲烷化、甲烷催化燃烧、有机液相的选择性氧化还原等反应中有广泛的应用。表2总结了常见贵金属-氧化铈负载型催化剂的合成方法、结构特征以及催化性能。

3.2.1 CO催化氧化

催化氧化是控制空气中对人体健康和环境均有危害的CO污染物的重要途径。目前,不同结构和性质的贵金属-氧化铈复合材料被广泛用于CO氧化。

例如,严纯华课题组^[70]采用溶剂热法制备了Pt嵌套的多孔CeO₂空心球(Pt/CeO₂ HS)复合材料。如图13(a, b)所示, Pt/CeO₂ HS复合材料是通过自组装还原-奥斯特瓦尔德熟化过程得到的,其中Pt纳米颗粒(Pt NPs)嵌入CeO₂中空空心球体。Pt/CeO₂ HS对CO氧化反应表现出优异的催化活性和稳定性, CO转化率为100%的温度(T_{100})为155℃,并且在152℃下反应12 h后的CO转化率仍然维持在78%左右。

值得注意的是,在分子水平上理解贵金属-氧化铈负载型催化剂的结构效应对于设计和开发高性能、低成本催化剂非常重要。本课题组^[54]以低温CO氧化为探针反应研究了局域配位结构对CeO₂纳米线(NWs)上亚纳米PtO_x团簇的催化活性的影响。CeO₂ NWs的主要暴露晶面是(110), Pt是以PtO_x团簇的形式存在。通过原位光谱表征和DFT计算,研究了不同的亚纳米PtO_x/CeO₂ NWs的局部配位结构,以揭示低温CO氧化过程中PtO_x位点的反应活性与其局域结构之间的关系。结果表明,虽然亚纳米尺度上高度分散的Pt位点可以提供更多的

可接近活性位点,但由于周围氧的增加可能导致Pt原子过于稳定,一些Pt位点并没有表现出高的CO氧化活性。如图13(c)所示,氧化态Pt位点对CO中间体的强吸附,以及PtO_x团簇中具有更高界面晶格氧配位数的(CN(Pt-O))的Pt位点比例的增加,会导致有效活性位点减少和催化性能的下降。而亚纳米PtO_x/CeO₂ NWs的CN(Pt-O)值相对较小,因此可以将活性提高约1/2个数量级。

贵金属的负载量及其所处的环境与其催化性能也具有较强关联性^[46,71]。例如,Zhao等^[71]报道了H₂O对CO氧化具有显著的活性位点依赖性促进作用。在H₂O存在的情况下,CeO₂负载的Au单原子催化剂对CO的氧化促进作用比CeO₂负载的Au纳米颗粒催化剂高两个数量级。理论研究表明,H₂O对Au单原子样品的显著促进作用源于其独特的局域原子结构和电子性质。带正电荷的非零价的Au原子具有多种氧化态(如Au(III)、Au(II)、Au(I)),它作为电子受体可以为存在OH-基团(或水分子)参与的CO+OH反应途径提供更有效的通道。

3.2.2 CO₂甲烷化

CO₂甲烷化是合成天然气、合成氨原料气的提纯和净化以及减少CO₂排放的重要反应过程,能够实现CO₂的资源化和循环利用。铈基材料负载后过渡金属,如Ni、Co和Ru等,是重要的甲烷化催化剂^[72]。氧化铈由于其可控的形貌、独特的结构(尤其是表面氧缺陷)而被广泛用作还原性氧化物载体,在其表面负载贵金属,能够显著提高CO₂甲烷化性能。

强金属-载体相互作用(SMSI)可以在CO₂甲烷化反应中观察到,并且贵金属颗粒尺寸会对其造成显著影响。本课题组^[42]在CeO₂纳米线上负载了Ru单原子(SA)、Ru团簇(NC)和Ru纳米颗粒(NPs),并测试了它们的CO₂甲烷化性能。其中,纳米团簇表现出最优的低温CO₂甲烷化活性,选择性为98%~100%;在190℃时的转换频率(TOF)为 $7.41 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。这种反应活性的差异主要是由SMSI以及H溢流效应的竞争作用共同决定的,如图14所示。当金属颗粒尺寸从NPs减小到SAs时,由于Ru-O-Ce键数增加,SMSI效应增强,改善了Ru到CeO₂之间的电子转移。这导致Ru(SAs)/CeO₂的正电荷低于CO,从而促进羰基的活化。但与此同时,粒径的减小削弱了Ru-H键,从而导致H溢出。结果表明,H

表 2 常见贵金属-氧化铈纳米催化剂的合成方法、组成结构和催化性能

Table 2 Synthesis, structure and catalytic performances of cerium oxide supported noble metal nanocatalysts

贵金属	合成方法	形貌	贵金属尺寸 (nm)	反应类型	反应温度 (℃)	选择性	转化率或TOF	产物	贵金属含量	参考文献
Au	静电吸附法	纳米颗粒	单原子	CO氧化	200	—	100%	CO ₂	0.03 wt%	[71]
	沉积-沉淀法	三维有序大孔	~5	HCHO氧化	75	—	100%	CO ₂ , H ₂ O	0.56 wt%	[49]
	沉积-沉淀法	纳米棒	2~4	羟甲基糖醛氧化	130	87.4%	100%	2,5-呋喃二羧酸	0.57 wt%	[48]
	沉积-沉淀法	纳米棒	—	乙烷氧化脱氢	650	97.9%	17.1%	乙烯	0.95 wt%	[82]
纳米颗粒		—	98.5%			13.1%	0.97 wt%		[82]	
Ru	浸渍法	纳米线	单原子	CO ₂ 甲烷化	350	~100%	85.2%	CH ₄	0.89 wt%	[42]
			1.18±0.25			~100%	88.7%		2.56 wt%	[42]
		纳米棒	2.3			99%	77.9%		3.7 wt%	[74]
	浸渍法	八面体	2.2	CO ₂ 甲烷化	400	99%	75.5%	CH ₄	2.2 wt%	[74]
		纳米立方体	2.2			99%	56.6%		1.5 wt%	[74]
	浸渍法	纳米颗粒	<1	甲烷干重整	700	CO ₂ 转化率= 394 μmol g ⁻¹ s ⁻¹ CH ₄ 转化率= 343 μmol g ⁻¹ s ⁻¹		CO, H ₂	0.5 wt%	[76]
		纳米棒	—			CO ₂ 转化率=72.1% CH ₄ 转化率=58%			2.4 wt%	[77]
	沉淀-沉积法	纳米立方体	—	甲烷干重整	650	CO ₂ 转化率=73% CH ₄ 转化率=59.5%		CO, H ₂	2.4 wt%	[77]
		纳米多面体	—			CO ₂ 转化率=53.9% CH ₄ 转化率=32.3%			2.3 wt%	[77]
Rh	浸渍法	纳米棒	<5	丙二醇重整	630	82%	100%	H ₂	4.56 wt%	[44]
		纳米立方体				63%	100%		4.61 wt%	[44]
	共沉淀+烧结法	固溶体	—	CO氧化	80	—	100%	CO ₂	8 wt%	[46]
Ir	共沉淀法	纳米棒	1.5	CO ₂ 甲烷化	300	88%	8.8%	CH ₄	19.7 wt%	[73]
Pt	浸渍法	纳米棒	3.34	甲苯氧化	287	—	90%	CO ₂	0.77 wt%	[43]
	模板法	空心纤维	3.2	CO氧化	—	—	—	CO ₂	0.98 wt%	[52]
	溶剂热法	空心球	5.7	CO氧化	155	—	100%	CO ₂	1.4 wt%	[70]
	超声化学法	纳米线	0.5±0.1	CO氧化	50	—	(1.3 -1.1)×10 ⁻² s ⁻¹	CO ₂	0.42~2.1 wt%	[54]
	共沉淀法	纳米颗粒	1.81	逆水汽变换反应	300	31.6%	6.7%	CO	0.46 at%	[47]
Pd	共沉淀法	介孔结构	—	CO氧化	25	100%	100%	CO ₂	5.9 wt%	[45]
	模板法	多核-壳纳米球	Sub-10	CO氧化	110	—	100%	CO ₂	0.4 wt%	[51]
	模板法	纳米空心球	2.5~3	CO氧化	130	—	80%	CO ₂	2.15 wt%	[53]
	光沉积法	多孔纳米棒	<0.9	4-硝基苯酚加氢	120	>99.9%	~44059 h ⁻¹	4-氨基苯酚	0.081 wt%	[58]
	表面活性剂诱导法	纳米颗粒	2.9	甲烷干重整	700	CO ₂ 转化率=75% CH ₄ 转化率=72.5%		CO, H ₂	0.86 wt%	[75]

原子的浓度降低, 阻碍了表面H原子和OH基团结合去除水分子. 这两种因素在CeO₂负载Ru纳米团簇(粒径约为1.2 nm)催化剂中达到平衡, 因此其CO₂甲烷化性

能最好. 类似地, Li等^[73]研究了Ir/CeO₂催化剂中SMSI效应对其CO₂选择性加氢性能的影响. 通过改变金属的负载量, 可以实现Ir化学状态的调控. 在CO₂加氢反

图 13 Pt/CeO₂ HS 纳米催化剂的合成示意图(a)和稳定性测试曲线(b)^[70], (c) 亚纳米PtO_x/CeO₂ NWs中CN(Pt-O)增加对CO氧化的影响^[54] (网络版彩图)

Figure 13 (a) Scheme of the synthetic procedure and (b) long-term stability test of Pt/CeO₂ HS nanocatalysts ^[70]; (c) the effects of the increasing CN(Pt-O) of subnano PtO_x/CeO₂ NWs on CO oxidation ^[54] (color online).

图 14 强金属-载体相互作用以及H溢流效应对Ru/CeO₂负载型催化剂催化CO₂甲烷化反应的影响示意图^[42] (网络版彩图)

Figure 14 Schematic illustration of the influences of SMSI and H-spillover effect towards the CO₂ methanation reaction on Ru/CeO₂ catalysts ^[42] (color online).

应中, SMSI诱导的Ir物种的化学状态对反应的选择性有很大的影响。

此外, CeO₂载体的形貌也会影响贵金属-氧化铈负载型催化剂在CO₂甲烷化中的性能。Sakpal等^[74]在CeO₂纳米棒(NR)、立方体(NO)和八面体上负载了特定颗粒尺寸的Ru, 并将这些催化剂焙烧后的氧空位浓度的变化趋势与CO₂甲烷化反应活性趋势作对比。研究结果表明, 催化剂中氧空位浓度的顺序是Ru/CeO₂-NC<Ru/CeO₂-NO<Ru/CeO₂-NR, 这与CO₂转化顺序是一致的, 进一步说明CO₂在氧空位处的活性吸附是反

应决速步。此外, 氧缺陷和界面位点都会影响甲烷化的性能, 对于Ru催化剂, 界面位点浓度为Ru/CeO₂-NO<Ru/CeO₂-NC<Ru/CeO₂-NR, 这个顺序与甲烷化反应的选择性趋势一致。

3.2.3 甲烷干重整(DRM)

碳氢键解离后, CO₂与甲烷反应生成H₂/CO比约为1的合成气, 可进一步应用于商用化学试剂的工业生产, 如氨、甲醇、烯烃和芳烃等。但是, 由于反应物的高稳定性, 甲烷干重整一般需要550℃以上的高温。贵金属-氧化铈负载型催化剂结构稳定且充分暴露贵金属活性位点, 因而被广泛用作DRM催化剂。

例如, Singha等^[75]采用简单的表面活性剂诱导法制备了Pd-CeO₂纳米晶, 在350℃下用于甲烷的干重整反应。所得的催化剂具有良好的低温活性, 主要是由于高分散的Pd与CeO₂载体之间的强金属-载体相互作用, 以及CeO₂ (32.8%的Ce³⁺浓度)的良好氧化还原性能。该催化剂在甲烷干重整催化过程中具有良好的抗焦性和抑制结焦失活的能力。然而, 连续反应12 h测试其稳定性, 发现Pd纳米颗粒由于烧结、再氧化和羟基化作用而使转化率略有下降。

同样地, 改变金属的颗粒尺寸, 在SMSI作用下, 会改变催化剂的电子结构, 从而会影响其甲烷干重整性能。例如, Liu等^[76]通过浸渍法在CeO₂表面负载了颗粒尺寸<1 nm的Ru纳米团簇(NCs)和粒径为3~4 nm的Ru纳米颗粒(NP)。Ru(NC)-CeO₂催化剂对甲烷的干重整表现出优异的反应活性和稳定性, 如图15所示。与Ru(NP)-CeO₂体系中金属性的Ru NPs不同, Ru(NC)-CeO₂催化剂的反应活性结构是被还原性CeO₂稳定的带部分电荷的Ru NCs (Ru^{δ+}-CeO_{2-x})。此外, 表面碳的氧化是催化反应的关键步骤, 这与高温下Ru^{δ+}-CeO_{2-x}相互作用主导的氧转移有关。

氧化铈载体的形貌和暴露晶面也会对贵金属-氧化铈负载型催化剂的甲烷干重整性能产生重要影响。He等^[77]在CeO₂纳米棒(NRs)、纳米立方体(NCs)和纳米多面体(NPs)表面负载了Ru纳米颗粒。实验结果表明, CeO₂-NRs、CeO₂-NCs和CeO₂-NPs分别主要暴露(110)、(100)和(111)面, CeO₂-NRs和CeO₂-NCs的氧空位浓度高于CeO₂-NPs。在甲烷干重整中, Ru/CeO₂-NR和Ru/CeO₂-NC催化剂的性能优于Ru/CeO₂-NPs, 说明高氧空位浓度的催化剂有利于促进活性的提高。

图 15 Ru(NC)-CeO₂ 催化剂的甲烷干重整性能^[76] (网络版彩图)

Figure 15 Catalytic performance of Ru(NC)-CeO₂ for dry reforming of methane^[76] (color online).

3.2.4 水汽变换(WGS)反应

水汽变换(WGS)反应被广泛用于从化石碳质和可再生生物质原料中生产氢、从合成气中去除CO以净化氢气,同时也是整个甲烷重整过程的一个组成部分^[78]. WGS反应式为: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ($\Delta H_{298\text{ K}}^\circ = -41.09\text{ kJ/mol}$). CO和水在合适的催化剂上进行反应,以使气态混合物中含有H₂. 金属和金属氧化物均可用于催化WGS反应,贵金属-氧化铈负载型催化剂能够发挥两者的协同作用,因而成为常用的WGS催化剂.

如前所述,强金属-载体相互作用和表面氧空位对WGS反应性能也具有显著影响. 例如, Flytzani-Stephanopoulos课题组^[79]报道了Pt/CeO₂和Au/CeO₂纳米催化剂用于低温WGS. 研究表明, Au物种通过CeO₂的表面缺陷被锚定, Au的加入增强了CeO₂载体表面氧的可还原性,表面可被还原的氧的数目与CeO₂的尺寸有关. 特别地,非金属性的Au和Pt物种与CeO₂表面的Ce-O基团之间存在较强的相互作用,这是促进WGS反应进行的主要因素. Cavusoglu等^[80]采用喷雾燃烧热解法制备了CeO₂负载的Rh和Pt催化剂,并测试了它们的WGS催化性能. 在所有情况下, Pt/CeO₂相较于Rh/CeO₂催化剂均表现出较高的催化活性和选择性. 氧化铈载体的形貌和暴露晶面也会对贵金属-氧化铈负载型催化剂的WGS性能产生重要影响. Cifuentes等^[81]在具有特定形貌的CeO₂ (如多面体、纳米棒、纳米立方体)和形貌不规则的CeO₂载体上分别负载了Au-Cu得到AuCu/CeO₂催化剂,并将其用于合成气中的CO去除. CeO₂纳米多面体和纳米棒具有较高的表面积和{111}/{100}晶面,因此具有较高的活性和选择性. 其中,只有AuCu/CeO₂纳米多面体催化剂可以在48 h内完全去除合成气中的CO (<100 ppm). 这主要是由

于AuCu/CeO₂纳米棒存在不稳定的{110}晶面,在长时间反应后容易失去对CO₂的选择性.

综上所述,贵金属-氧化铈负载型催化剂因其独特且易于调控的结构和性质而在催化领域具有非常广泛的应用. 影响其催化性能的主要因素有: (1) 贵金属的尺寸和种类; (2) 氧化铈载体的形貌、结构、氧化还原特性、表面缺陷和暴露晶面; (3) 贵金属与氧化铈之间的相互作用,包括强金属-载体相互作用、物种溢流效应等. 深刻理解这些因素的催化作用机制对于我们后续设计和开发高效、绿色、低成本的催化剂具有重要指导意义.

4 总结与展望

本文从贵金属基纳米材料出发,结合本课题组的相关研究工作,主要介绍了双金属/三金属纳米催化剂和贵金属-氧化铈负载型催化剂的控制合成、性能调控及其在催化应用中的研究进展. 贵金属基纳米材料由于其结构可调性和优异的物理化学性质在热催化和电催化反应中具有广阔的应用前景.

双金属/三金属纳米催化剂相较于单组分贵金属催化剂具有以下优点: (1) 催化剂组分可大范围调控; (2) 可以通过形貌调控、晶相调控、电子结构的调控等多方面来改善催化剂性能; (3) 可减少贵金属使用量,降低催化剂成本. 随着现代分析仪器和原位表征技术的发展,基于原子层面设计的催化剂也越来越受到科研工作者的重视. 例如,单原子合金催化剂成为新的研究热点之一,但是其尚处于初步研究阶段. 对于单原子合金的精确可控制备以及结合原位表征测量技术和DFT计算模拟深入理解其生长机理以及催化反应机理还有待于进一步深入研究,从而制备出更高活性、低成本的合金催化剂.

贵金属-氧化铈负载型催化剂能够在强金属-载体相互作用下发挥贵金属与氧化铈之间的协同作用,在催化领域具有巨大的应用潜力. 该复合催化剂能有效降低贵金属使用量,且氧化铈在地壳中储量丰富,从而使得其生产成本较低,通过进一步的升级开发,有望在工业生产中大规模得到使用. 但是,尺寸效应是影响负载型催化剂催化活性的重要因素,因此,如何实现不同尺寸催化剂(单原子、团簇、纳米颗粒)的精确可控合成也是我们需要解决的问题之一. 同时,贵

属/氧化铈负载型催化剂在绿色合成方法开发、反应活性位点的确定、催化作用机理的认识等方面仍有待于进一步深入研究。此外, 将贵金属(单原子)合金与负载型催化剂相结合以获得新型高效催化剂也是一个有

意义的研究趋势。借助于DFT理论计算与原位表征技术, 深入挖掘其独特催化性质和反应机理, 拓展其在催化领域的应用, 将有力推动贵金属/氧化铈纳米材料研究领域的快速发展。

参考文献

- 1 Yin AX, Liu WC, Ke J, Zhu W, Gu J, Zhang YW, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20479–20489
- 2 Li WZ, Liu JX, Gu J, Zhou W, Yao SY, Si R, Guo Y, Su HY, Yan CH, Li WX, Zhang YW, Ma D. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2267–2276
- 3 Jung N, Chung DY, Ryu J, Yoo SJ, Sung YE. *Nano Today*, 2014, 9: 433–456
- 4 Yang X, Skrabalak SE, Li ZY, Xia Y, Wang LV. *Nano Lett*, 2007, 7: 3798–3802
- 5 Taton TA, Mirkin CA, Letsinger RL. *Science*, 2000, 289: 1757–1760
- 6 Zhang YW. *Bimetallic Nanostructures (Shape-Controlled Synthesis for Catalysis, Plasmonics, and Sensing Applications)*. New Jersey: John Wiley & Sons Ltd, 2018
- 7 Gatalo M, Ruiz-Zepeda F, Hodnik N, Dražić G, Bele M, Gaberšček M. *Nano Energy*, 2019, 63: 103892
- 8 Cesar LG, Yang C, Lu Z, Ren Y, Zhang G, Miller JT. *ACS Catal*, 2019, 9: 5231–5244
- 9 Dai LX, Zhu W, Lin M, Zhang ZP, Gu J, Wang YH, Zhang YW. *Inorg Chem Front*, 2015, 2: 949–956
- 10 Rizo R, Sebastián D, Lázaro MJ, Pastor E. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 200: 246–254
- 11 Li M, Cullen DA, Sasaki K, Marinkovic NS, More K, Adzic RR. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 132–141
- 12 Zhang ZP, Wang XY, Yuan K, Zhu W, Zhang T, Wang YH, Ke J, Zheng XY, Yan CH, Zhang YW. *Nanoscale*, 2016, 8: 15744–15752
- 13 Wang L, Zeng Z, Gao W, Maxson T, Raciti D, Giroux M, Pan X, Wang C, Greeley J. *Science*, 2019, 363: 870–874
- 14 Yuan X, Zhang L, Li L, Dong H, Chen S, Zhu W, Hu C, Deng W, Zhao ZJ, Gong J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 4791–4794
- 15 Li B, Gu T, Ming T, Wang J, Wang P, Wang J, Yu JC. *ACS Nano*, 2014, 8: 8152–8162
- 16 Lee I, Joo JB, Yin Y, Zaera F. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 10208–10211
- 17 Li Z, Mo L, Kathiraser Y, Kawi S. *ACS Catal*, 2014, 4: 1526–1536
- 18 Zhang Q, Qin XX, Duan-Mu FP, Ji HM, Shen ZR, Han XP, Hu WB. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9351–9356
- 19 Sun C, Li H, Chen L. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8475–8505
- 20 Yang Q, Fu XP, Jia CJ, Ma C, Wang X, Zeng J, Si R, Zhang YW, Yan CH. *ACS Catal*, 2016, 6: 3072–3082
- 21 Gilroy KD, Ruditskiy A, Peng HC, Qin D, Xia Y. *Chem Rev*, 2016, 116: 10414–10472
- 22 Shevchenko EV, Talapin DV, Schnablegger H, Kornowski A, Festin Ö, Svedlindh P, Haase M, Weller H. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9090–9101
- 23 Elemike EE, Onwudiwe DC, Fayemi OE, Botha TL. *Appl Phys A*, 2019, 125: 42
- 24 Zhang H, Lu L, Cao Y, Du S, Cheng Z, Zhang S. *Mater Res Bull*, 2014, 49: 393–398
- 25 Wang SB, Zhu W, Ke J, Lin M, Zhang YW. *ACS Catal*, 2014, 4: 2298–2306
- 26 Wiley B, Herricks T, Sun Y, Xia Y. *Nano Lett*, 2004, 4: 1733–1739
- 27 Zhu W, Ke J, Wang SB, Ren J, Wang HH, Zhou ZY, Si R, Zhang YW, Yan CH. *ACS Catal*, 2015, 5: 1995–2008
- 28 Dai LX, Wang XY, Yang SS, Zhang T, Ren PJ, Ye JY, Nan B, Wen XD, Zhou ZY, Si R, Yan CH, Zhang YW. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 11270–11280
- 29 Gu J, Lan G, Jiang Y, Xu Y, Zhu W, Jin C, Zhang Y. *Nano Res*, 2015, 8: 1480–1496
- 30 Wang SB, Zhu W, Ke J, Gu J, Yin AX, Zhang YW, Yan CH. *Chem Commun*, 2013, 49: 7168–7170
- 31 Zhang T, Liao SA, Dai LX, Yu JW, Zhu W, Zhang YW. *Sci China Mater*, 2018, 61: 926–938
- 32 Zhang ZP, Zhu W, Yan CH, Zhang YW. *Chem Commun*, 2015, 51: 3997–4000
- 33 Yin HJ, Zhang ZP, Guo Y, Yuan K, Zhang YW. *Mater Chem Front*, 2020, 4: 1985–1992
- 34 Zhang T, Li SC, Zhu W, Zhang ZP, Gu J, Zhang YW. *Nanoscale*, 2017, 9: 1154–1165
- 35 Cobley CM, Chen J, Cho EC, Wang LV, Xia Y. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 44–56
- 36 Michel J, Schwartz J. *Stud Surf Sci Catal*, 1987, 31: 669–687

- 37 Jana NR, Gearheart L, Murphy CJ. *Chem Mater*, 2001, 13: 2313–2322
- 38 Yang M, Hood ZD, Yang X, Chi M, Xia Y. *Chem Commun*, 2017, 53: 1965–1968
- 39 Gu J, Guo Y, Jiang YY, Zhu W, Xu YS, Zhao ZQ, Liu JX, Li WX, Jin CH, Yan CH, Zhang YW. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 17697–17706
- 40 Zhou JH, Lan DW, Yang SS, Guo Y, Yuan K, Dai LX, Zhang YW. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 1524–1532
- 41 Yin AX, Min XQ, Zhu W, Liu WC, Zhang YW, Yan CH. *Chem Eur J*, 2012, 18: 777–782
- 42 Guo Y, Mei S, Yuan K, Wang DJ, Liu HC, Yan CH, Zhang YW. *ACS Catal*, 2018, 8: 6203–6215
- 43 Wang B, Chen B, Sun Y, Xiao H, Xu X, Fu M, Wu J, Chen L, Ye D. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 238: 328–338
- 44 Shanmugam V, Zapf R, Hessel V, Pennemann H, Kolb G. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 226: 403–411
- 45 Li G, Li L, Jiang D, Li Y, Shi J. *Nanoscale*, 2015, 7: 5691–5698
- 46 Derevyannikova EA, Kardash TY, Kibis LS, Slavinskaya EM, Svetlichnyi VA, Stonkus OA, Ivanova AS, Boronin AI. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 31883–31897
- 47 Chen X, Su X, Liang B, Yang X, Ren X, Duan H, Huang Y, Zhang T. *J Energy Chem*, 2016, 25: 1051–1057
- 48 Li Q, Wang H, Tian Z, Weng Y, Wang C, Ma J, Zhu C, Li W, Liu Q, Ma L. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 1570–1580
- 49 Liu B, Li C, Zhang Y, Liu Y, Hu W, Wang Q, Han L, Zhang J. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 111–112: 467–475
- 50 Tinoco M, Fernandez-Garcia S, Lopez-Haro M, Hungria AB, Chen X, Blanco G, Perez-Omil JA, Collins SE, Okuno H, Calvino JJ. *ACS Catal*, 2015, 5: 3504–3513
- 51 Chen C, Fang X, Wu B, Huang L, Zheng N. *ChemCatChem*, 2012, 4: 1578–1586
- 52 Yoon K, Yang Y, Lu P, Wan D, Peng HC, Stamm Masias K, Fanson PT, Campbell CT, Xia Y. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9543–9546
- 53 Du C, Guo Y, Gong X, Lu G. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 23230–23239
- 54 Ke J, Zhu W, Jiang Y, Si R, Wang YJ, Li SC, Jin C, Liu H, Song WG, Yan CH, Zhang YW. *ACS Catal*, 2015, 5: 5164–5173
- 55 Shukla A, Singha RK, Sasaki T, Bal R. *Green Chem*, 2015, 17: 785–790
- 56 Liu J, Wang W, Shen T, Zhao Z, Feng H, Cui F. *RSC Adv*, 2014, 4: 30624–30629
- 57 Simon P, Zanfoni N, Avril L, Li Z, Potin V, Domenichini B, Bourgeois S. *Adv Mater Interfaces*, 2017, 4: 1600821
- 58 Zhang S, Chang CR, Huang ZQ, Li J, Wu Z, Ma Y, Zhang Z, Wang Y, Qu Y. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2629–2637
- 59 Gu J, Zhang YW, Tao FF. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 8050–8065
- 60 Yin HJ, Zhou JH, Zhang YW. *Inorg Chem Front*, 2019, 6: 2582–2618
- 61 Yin AX, Min XQ, Zhang YW, Yan CH. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3816–3819
- 62 Yin AX, Min XQ, Zhu W, Wu HS, Zhang YW, Yan CH. *Chem Commun*, 2012, 48: 543–545
- 63 Dai LX, Wang XY, Zheng XY, Zhang YW. *Chem Commun*, 2016, 52: 5023–5026
- 64 Gu J, Liu WC, Zhao ZQ, Lan GX, Zhu W, Zhang YW. *Inorg Chem Front*, 2014, 1: 109–117
- 65 Erini N, Beermann V, Gocyla M, Gliech M, Heggen M, Dunin-Borkowski RE, Strasser P. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6533–6538
- 66 Gloag L, Benedetti TM, Cheong S, Marjo CE, Gooding JJ, Tilley RD. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 12760–12764
- 67 Feng J, Lv F, Zhang W, Li P, Wang K, Yang C, Wang B, Yang Y, Zhou J, Lin F, Wang GC, Guo S. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703798
- 68 Shan J, Zhang S, Choksi T, Nguyen L, Bonifacio CS, Li Y, Zhu W, Tang Y, Zhang Y, Yang JC, Greeley J, Frenkel AI, Tao F. *ACS Catal*, 2017, 7: 191–204
- 69 Zhu W, Shan J, Nguyen L, Zhang S, Tao FF, Zhang YW. *Sci China Mater*, 2019, 62: 103–114
- 70 Wu K, Zhou L, Jia CJ, Sun LD, Yan CH. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 1754–1763
- 71 Zhao S, Chen F, Duan S, Shao B, Li T, Tang H, Lin Q, Zhang J, Li L, Huang J, Bion N, Liu W, Sun H, Wang AQ, Haruta M, Qiao B, Li J, Liu J, Zhang T. *Nat Commun*, 2019, 10: 3824
- 72 Parastaev A, Muravev V, Huertas Osta E, van Hoof AJF, Kimpel TF, Kosinov N, Hensen EJM. *Nat Catal*, 2020, 3: 526–533
- 73 Li S, Xu Y, Chen Y, Li W, Lin L, Li M, Deng Y, Wang X, Ge B, Yang C, Yao S, Xie J, Li Y, Liu X, Ma D. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 10761–10765
- 74 Sakpal T, Lefferts L. *J Catal*, 2018, 367: 171–180
- 75 Singha RK, Yadav A, Shukla A, Kumar M, Bal R. *Catal Commun*, 2017, 92: 19–22
- 76 Liu Z, Zhang F, Rui N, Li X, Lin L, Betancourt LE, Su D, Xu W, Cen J, Attenkofer K, Idriss H, Rodriguez JA, Senanayake SD. *ACS Catal*, 2019, 9: 3349–3359

- 77 He L, Ren Y, Fu Y, Yue B, Tsang S, He H. *Molecules*, 2019, 24: 526
- 78 Holladay JD, Hu J, King DL, Wang Y. *Catal Today*, 2009, 139: 244–260
- 79 Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M. *Science*, 2003, 301: 935–938
- 80 Cavusoglu G, Miao D, Lichtenberg H, Carvalho HWP, Xu H, Goldbach A, Grunwaldt JD. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 504: 381–390
- 81 Cifuentes B, Bustamante F, Araiza DG, Diaz G, Cobo M. *Appl Catal A-Gen*, 2020, 598: 117568
- 82 Lei T, Miao C, Hua W, Yue Y, Gao Z. *Catal Lett*, 2018, 148: 1634–1642

Research progress on high-performance noble metal/cerium oxide nanocatalysts: shape controlled synthesis, performance regulation and applications

Qian Zhang, Yawen Zhang^{*}

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

**Corresponding author (email: ywzhang@pku.edu.cn)*

Abstract: Noble metals are widely used in many fields, particularly in catalysis, due to their unique physical and chemical properties. However, their large-scale applications are limited, due to the high price, low reserves, easy agglomeration and the sintering of single component. The above problems can be effectively solved by constructing metal alloy nanocrystals and cerium oxide supported noble metal catalysts. In this review, we will summarize recent progress on the controlled synthesis and catalytic performances of noble metals/cerium oxide nanocatalysts. In detail, mainly based on our group's work, we present the controlled synthetic approaches, the relationship between the structures and properties, and the catalytic applications of those catalysts with specific shapes and nanostructures. Finally, the future developments and challenges of the cutting-edge research on noble metal-based catalysts are prospected.

Keywords: noble metal, cerium oxide, controllable synthesis, catalysis

doi: [10.1360/SSC-2020-0135](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0135)