

# 面向电催化应用的二维贵金属基金属间化合物

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/24749.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

面向电催化应用的二维贵金属基金属间化合物。

**Energy Materials and Devices**

Review

<https://doi.org/10.26599/EMD.2023.9370008>

**Two-dimensional noble metal-based intermetallics for electrocatalysis**

Fukai Feng<sup>1,†</sup>, Sumei Han<sup>1,†</sup>, Qipeng Lu<sup>1</sup> , and Qinbai Yun<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

<sup>2</sup> Department of Chemical and Biological Engineering & Energy Institute, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China

<sup>†</sup> Fukai Feng and Sumei Han contributed equally to this work.

Received: September 9, 2023 / Revised: October 19, 2023 / Accepted: October 21, 2023

1、导读：二维贵金属基金属间化合物（IMC）催化剂已在能源催化应用中展现出广阔的前景。本综述总结了二维贵金属基IMC的合成及其在电催化应用的最新研究进展，提出了该领域存在的主要挑战和未来研究方向。

全文已在线发表(Online First)，开放获取(Open Access)，免费。欢迎阅读、分享！

Citation

Feng F, Han S, Lu Q, et al. Two-dimensional noble metal-based intermetallics for electrocatalysis. Energy Mater. Devices, 2023, 1, 9370008.

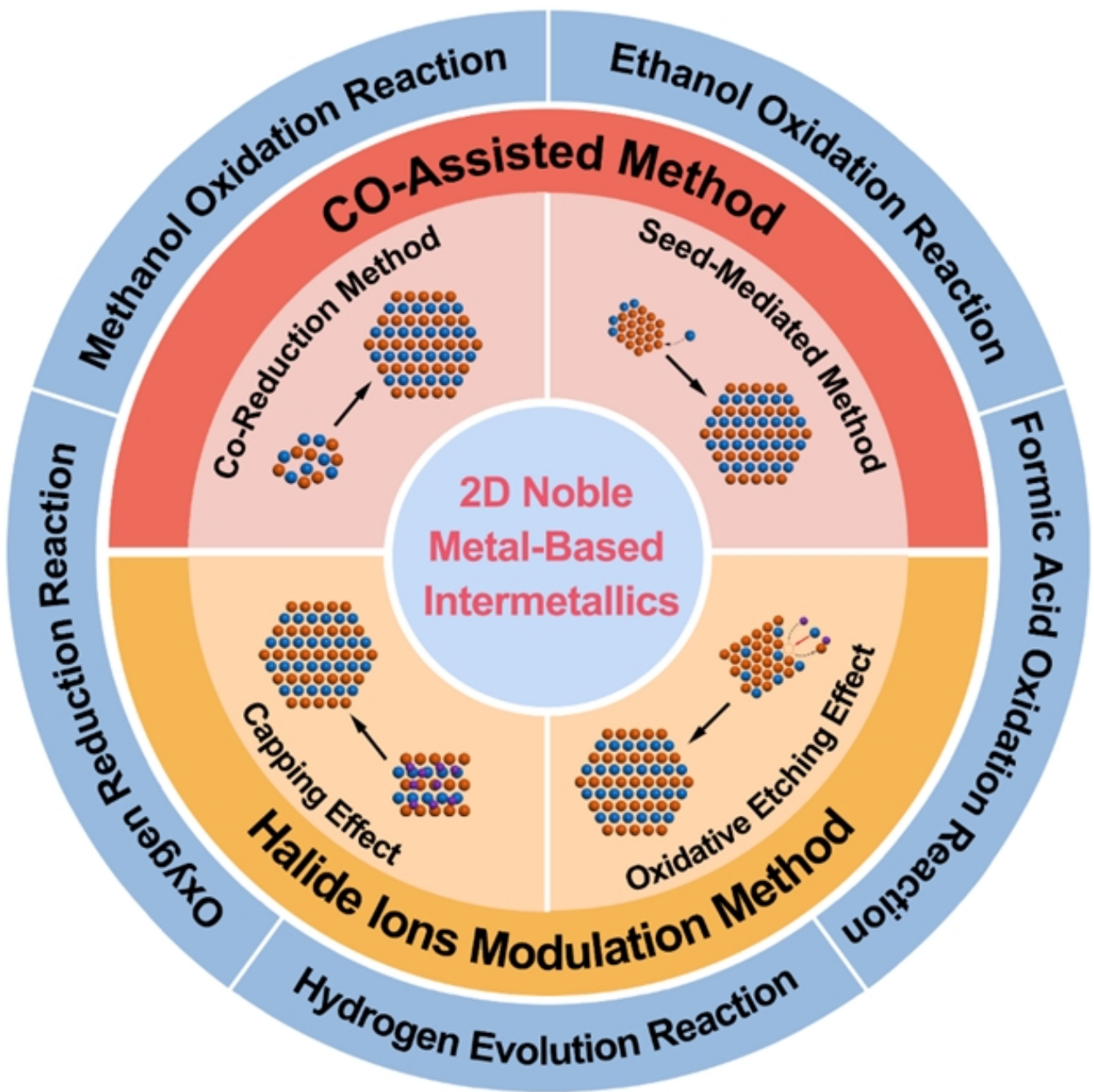
DOI: <https://doi.org/10.26599/EMD.2023.9370008>



文章二维码 | 请扫码阅读

2、背景介绍：随着现代社会的快速发展，与能源和环境相关的挑战日益突出，而开发高效、环保、可持续的能源被视为应对这些挑战的关键措施之一。其中，基于电催化反应的电化学能量转化技术为解决上述问题提供了一种可持续和可循环的方法。贵金属基IMC具有确定的化学计量和有序的原子排列，可产生独特的几何效应从而提高催化性能，因此作为多种电催化反应的高性能催化剂具有广阔的前景。而二维纳米材料因具有大比表面积而暴露出大量的催化活性位点，从而提高其电催化性能。因此，为了将二维纳米材料的结构优势与贵金属基IMC的优异化学和结构稳定性相结合，人们致力于发展二维贵金属基IMC，以在多种电化学能量转换应用中取得高效的电催化性能。

3、图文解析：



作为一种独特的二维材料，二维贵金属基IMC因其特殊的物理和化学性质在能源催化领域备受关注。但是，合成具有明确结构的二维贵金属基IMC仍具有极大挑战。在本综述中，我们首先聚焦于二维贵金属基IMC的形貌调控，介绍了一氧化碳（CO）辅助法和卤素离子调控法等典型合成策略。其次，讨论了二维贵金属基IMC在氧还原反应（ORR）、醇氧化反应（AOR）、甲酸氧化反应（FAOR）和析氢反应（HER）等多种电催化领域的应用。最后，介绍了二维贵金属基IMC电催化剂面临的主要挑战和未来研究方向。

### 3.1 二维贵金属基IMC的合成策略

二维贵金属基IMC通常采用自下而上的湿化学方法合成。但从热力学角度考虑，二维结构由于比表面积大、具有较大的表面能而并不容易构建。因此，通常需要在湿化学合成中引入吸附剂控制其反应动力学，以实现金属纳米材料的各向异性生长。目前二维贵金属基IMC的合成策略主要包括CO辅助法和卤素离子调控法。

CO辅助法已被广泛用于制备二维贵金属基IMC。作为一种 $\Pi$ -酸分子，CO可以吸附在Pd或Rh纳米晶的特定晶面上，抑制纳米晶在该晶面的生长，从而形成二维结构。然而，考虑到CO的安全风险，研究人员通常使用甲醛、 $W(CO)_6$ 和 $Mo(CO)_6$ 等含羰基化合物来替代CO，通过其加热分解产生CO。

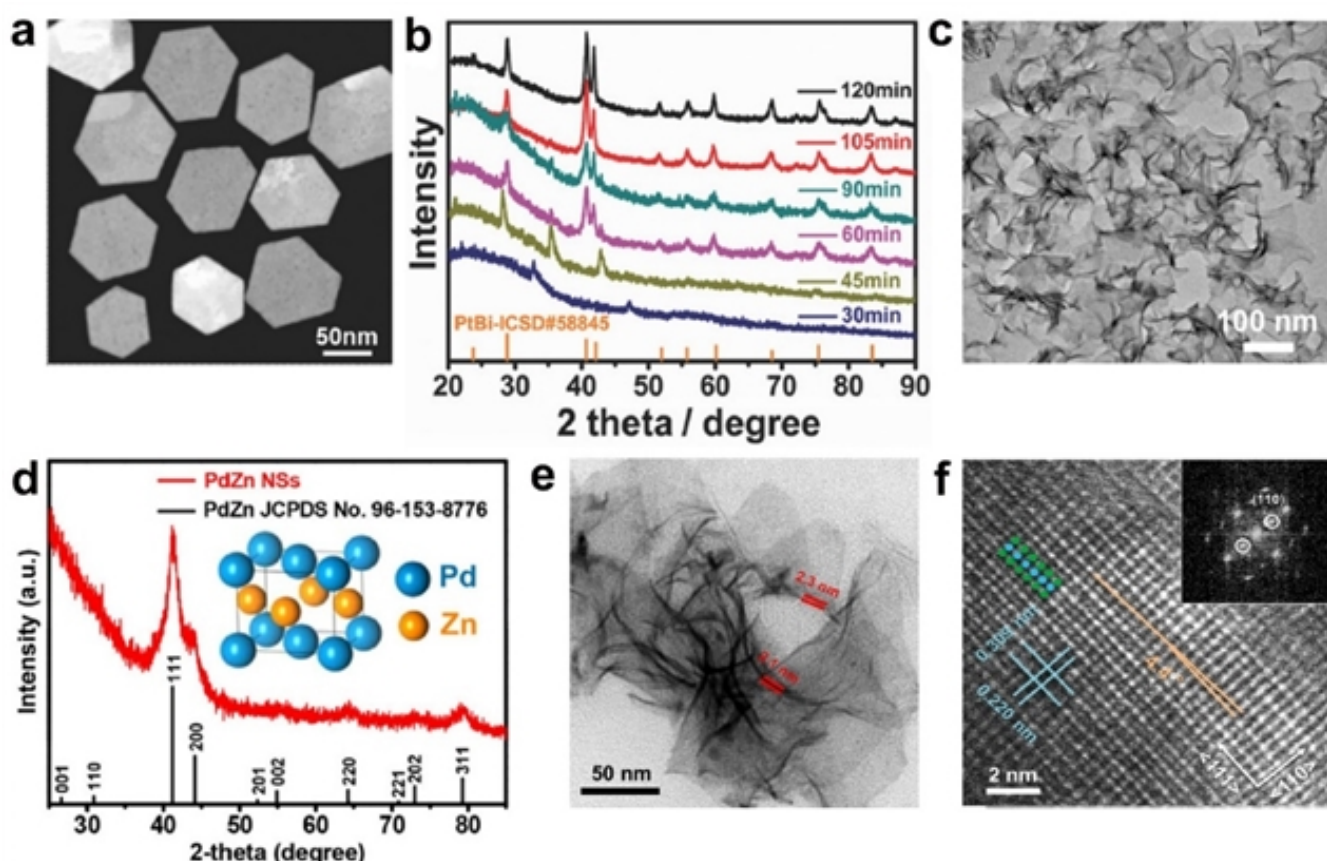


图1. CO辅助法 (a) PtBi NPs的HAADF-STEM；(b) PtBi NPs合成过程中不同中间产物的XRD图谱，图片版权@Wiley；(c) PdZn NSs的TEM图像；(d) PdZn NSs的XRD图谱及相应的晶体结构，图片版权@ACS；(e) fct Mo-PdZn NSs的TEM图像；(f) fct Mo-PdZn NSs的HAADF-STEM 图像，图片版权@Wiley。

卤素离子调控法则通过引入卤素离子利用封端效应来实现对特定晶面的吸附，从而形成二维结构。此外，卤素离子与分子氧结合诱导的氧化蚀刻效应也会影响纳米晶体的形态。因此，在合成过程中从卤素盐和表面活性剂（如CTAB和CTAC）中引入卤素离子是合成二维贵金属基IMC的有效策略之一。

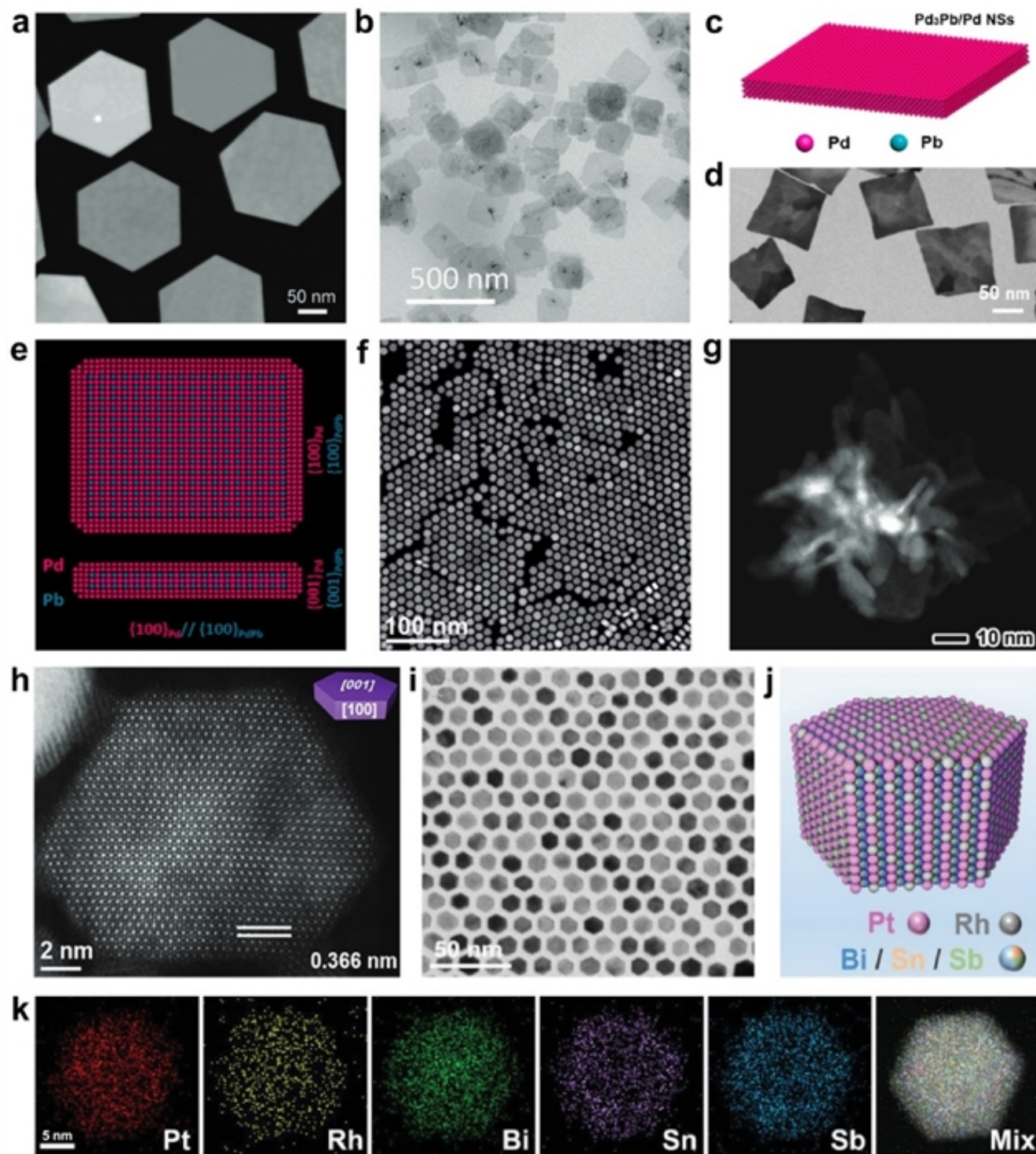


图2. 卤素离子调控法 (a)  $\text{Pd}_8\text{Sb}_3$  NPs的HAADF-STEM图像，图片版权@Wiley；(b)  $\text{Pd}_3\text{Pb}$ 方形NSs的TEM图像，图片版权@Wiley；(c)  $\text{Pd}_3\text{Pb}/\text{Pd}$  NSs的示意图以及(d)TEM图像；(e)

Pd<sub>3</sub>Pb/Pd核壳NPs顶部界面 (Pd(100) // Pd<sub>3</sub>Pb(100)) 和侧面界面 (Pd(001) // Pd<sub>3</sub>Pb(001)) 的结构示意模型, 图片版权@ACS ; (f) PtBi@1.8% Pd NPs的HAADF-STEM图像, 图片版权@RSC ; (g) 单个Pd<sub>3</sub>Pb纳米花的HAADF-STEM图像, 图片版权@RSC ; (h) PtSnBi六边形NPs的像差校正HAADF-STEM图像, 图片版权@Wiley ; (i) PtRhBiSnSb HEI NPs的TEM图像, (j) 结构图以及(k) 能量色散X射线光谱, 图片版权@Wiley。

尽管CO辅助法和卤素离子调控法都可以有效合成二维贵金属基IMC, 但由于CO能强烈吸附在Pd的(111)晶面, 因此目前CO辅助法主要适用于合成二维超薄Pd基IMC纳米片。相比之下, 卤素离子调控法被广泛应用于Pt基和Pd基纳米板的合成。此外, 卤素离子与金属前驱体的络合还可以降低金属离子的还原速率, 从而调节金属纳米晶体的成核和生长过程以促进二维IMC结构的形成。

### 3.2 二维贵金属基IMC在电催化领域的应用

由于二维贵金属基IMC具有各向异性、暴露大量活性位点、不饱和表面原子配位以及高电子转移率等独特性质, 因此二维贵金属基IMC在ORR、AOR、FAOR以及HER等电催化反应中展现出优异的催化性能。

ORR是燃料电池等电化学能量转换系统中的重要半反应, 但缓慢的电子传递和较低的传质效率限制了ORR的动力学。而二维贵金属基IMC可利用其结构特性显著提高电子转移动力学。

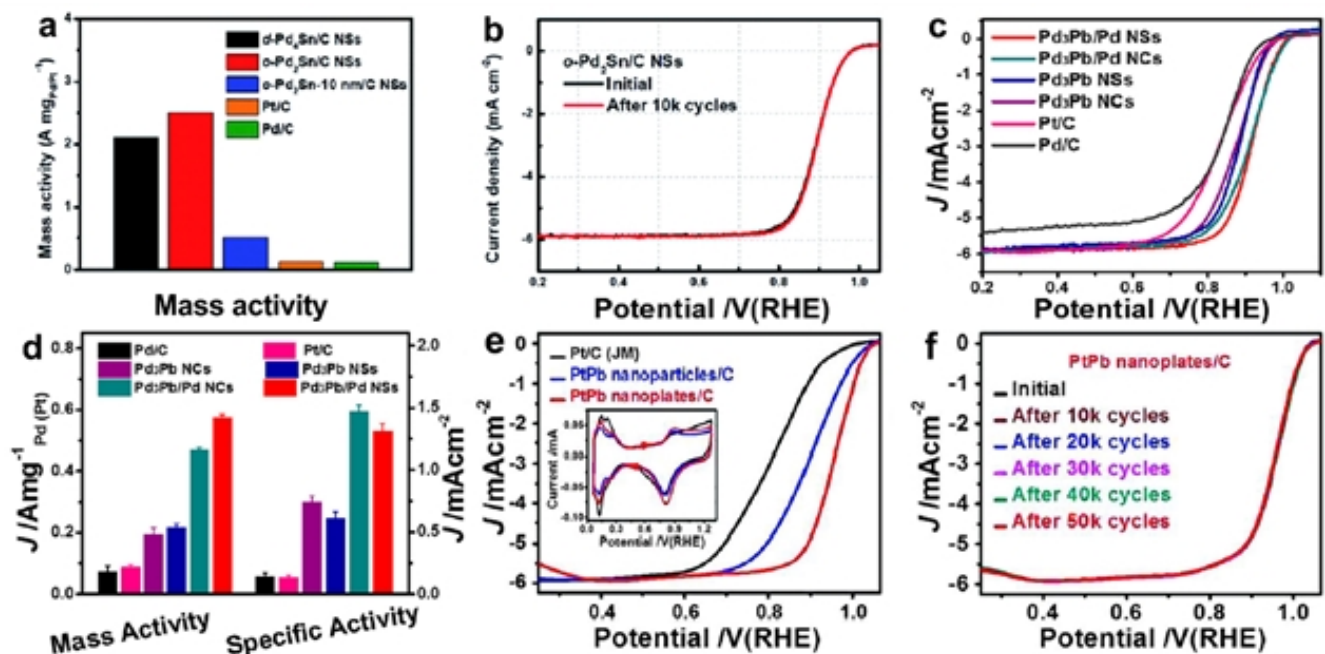


图3. 二维贵金属基IMC在ORR中的应用 (a) o-Pd<sub>2</sub>Sn/C和其他催化剂在0.9V<sub>iR</sub>-free条件下的ORR质量活性对比, (b) o-Pd<sub>2</sub>Sn/C在10,000次电位循环后的ORR极化曲线, 图片版权@RSC ; (c) Pd<sub>3</sub>Pb/Pd NSs的ORR极化曲线, (d) Pd<sub>3</sub>Pb/Pd NSs和其他催化剂的ORR质量活性和比活性对比, 图片版权@ACS ; (e) PtPb NPs和其他催化剂的ORR极化曲线, 插图: 不同催化剂的CV曲线和(f) PtPb/Pt NPs催化剂在不同电位循环前后的ORR极化曲线, 图片版权@Science。

除了应用于阴极的ORR反应，二维贵金属基IMC还可作为直接醇燃料电池（DAFCs）中阳极AOR的催化剂。其中直接甲醇燃料电池（DMFC）和直接乙醇燃料电池（DEFC）具有能量密度高、能量转换效率高和安全性好等优点，因此具有广阔的应用前景。DAFCs的整体效率在很大程度上取决于阳极的反应动力学。由于MOR和EOR过程涉及多个电子转移和复杂的反应中间产物，催化剂很容易因吸附CO等有毒中间产物而失活，因此限制了DAFCs的能量利用率。目前可通过多种方式（如暴露特定晶面、构建核-壳结构和表面修饰）提高二维贵金属基IMC的催化活性以及对CO的抗中毒能力，从而提高AOR性能。

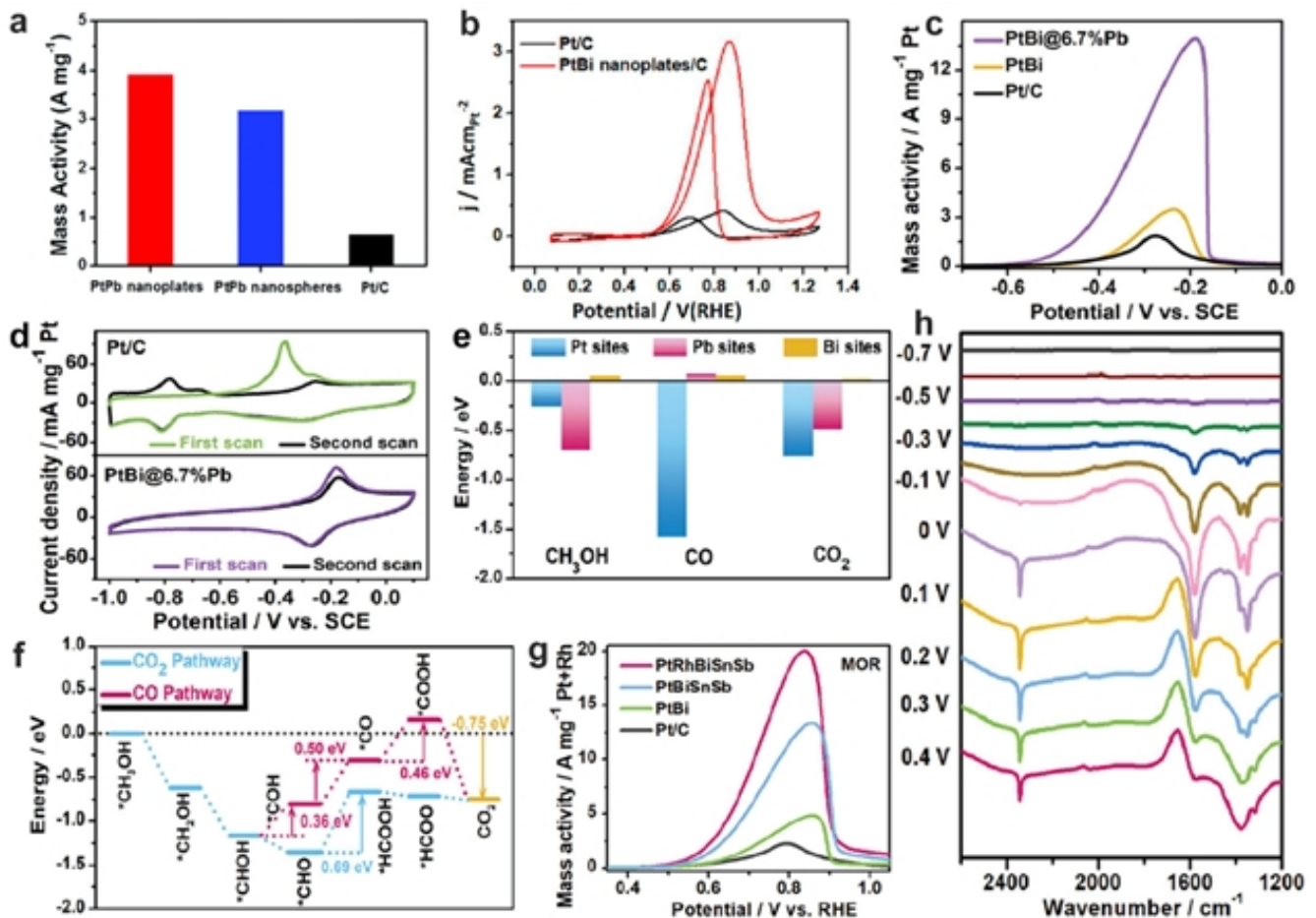


图4. 二维贵金属基IMC在MOR中的应用 (a) PtPb NPs、PtPb纳米球和商用Pt/C的质量活性对比，图片版权@RSC；(b) PtBi NPs和Pt/C的CV曲线，图片版权@ACS；(c) PtPb@6.7%Pb、PtBi和Pt/C的CV曲线，(d) PtBi@6.7%Pb NPs和Pt/C的CO中毒曲线，(e) CH<sub>3</sub>OH、CO和CO<sub>2</sub>在PtBi@6.7%Pb中Pt、Pb和Bi位点上的吸附能比较，(f) PtPb@6.7%Pb催化剂上MOR途径的能量台阶图，图片版权@Wiley；(g) PtRhBiSnSb和其他催化剂的CV曲线，(h) PtRhBiSnSb HEI NPs的原位傅立叶变换红外光谱，图片版权@Wiley。

直接甲酸燃料电池（DFAFCs）利用甲酸水溶液作为燃料，因此具有低毒性、高便捷性、非易燃性和通过膜的低渗透性等优点。此外，DFAFC的理论电位达1.48 V，高于DMFC（1.21 V）和氢燃料电池（1.23 V），因而具有更高的功率密度和电池效率。可通过相工程、多金属协同以及构建核-壳结构提高二维贵金属基IMC的FAOR活性。

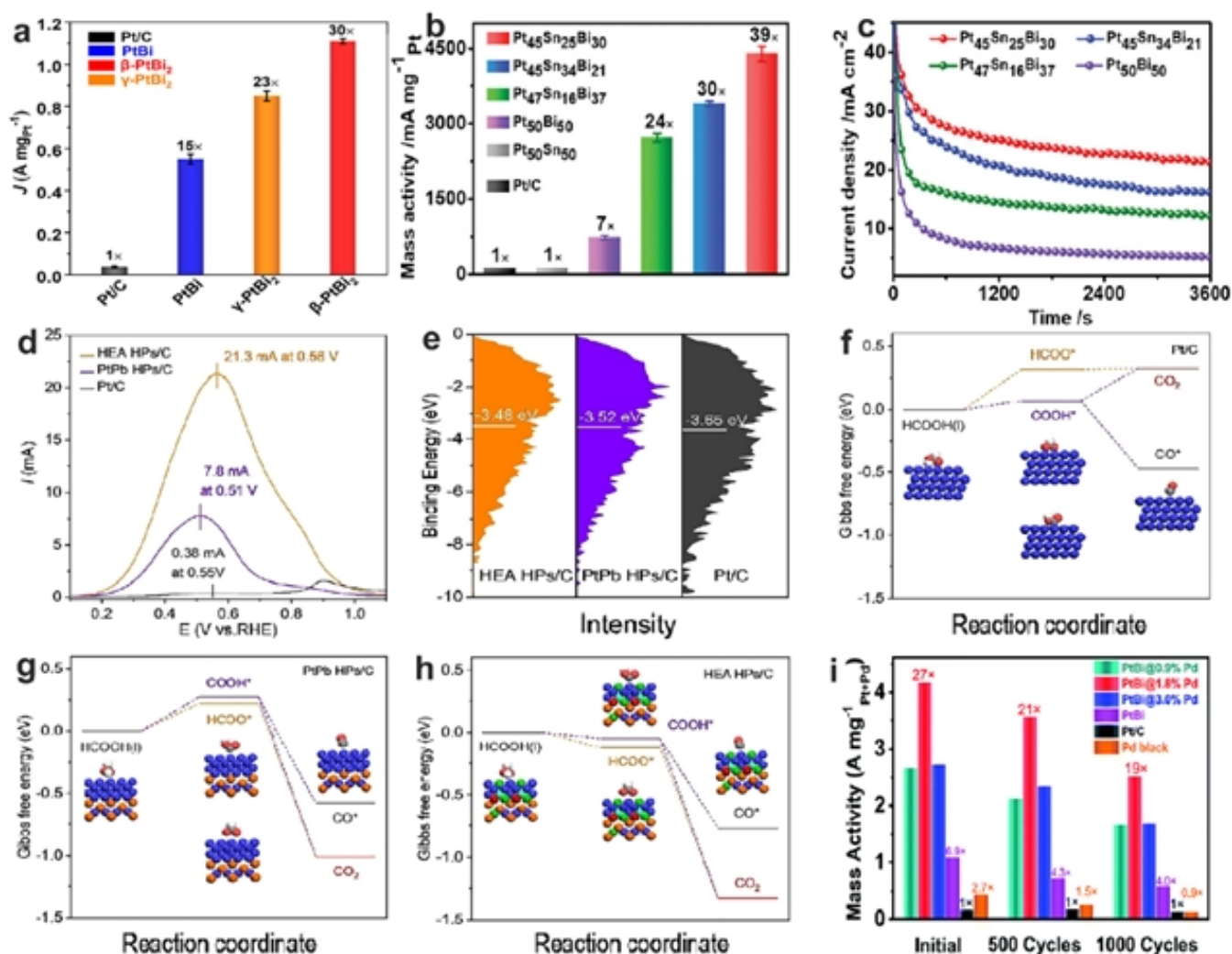


图5 二维贵金属基IMC在FAOR中的应用 (a) hcp PtBi、 $\beta$ -PtBi<sub>2</sub>和 $\gamma$ -PtBi<sub>2</sub>质量活性对比图，图片版权@ACS；(b) PtSnBi纳米板及其他催化剂质量活性对比图，(c) PtSnBi纳米板和Pt50Bi50在长期电位循环前后的质量活性曲线，图片版权@Wiley；(d) HEI HPs/C、PtPb HPs/C和Pt/C的CV曲线，(e) HEI HPs/C、PtPb HPs/C和Pt/C的d带中心。(f-h) Pt/C、PtPb HPs/C和HEI HPs/C在FAOR条件下的吉布斯自由能图，图片版权@Wiley；(i) PtBi@1.8% Pd和其他催化剂进行500或1000电位循环前后的活性直方图，图片版权@RSC。

#### 4 总结与展望

二维贵金属基IMC因其独特的性质在多种电催化反应中展现出极大的应用前景。在本综述中，我们重点介绍了二维贵金属基IMC的制备及其在电催化反应中应用的最新进展。尽管该领域取得了重大进展，但实现二维贵金属基IMC电催化剂的可控合成和长期稳定性仍面临巨大挑战，这也是该研究领域的关键瓶颈。因此，需要付出更多努力来应对以下挑战：

1) 由于二维贵金属基IMC固有的各向异性和高表面能，合成二维贵金属基IMC仍具有挑战性。目前，只有Pd和Pt基二维IMC的相关报道，而其他贵金属（如Ru和Rh）基二维IMC尚未报道。因此，需要开发新型合成策略以制备更多种类的二维贵金属基IMC。

---

2) 在二维贵金属基IMC的湿化学合成过程中会不可避免地使用表面活性剂，但其在后续的电化学测试中难以完全去除，从而影响催化活性和稳定性。热退火法是制备表面无表面活性剂的催化剂的有效策略。尽管目前已可通过热退火法合成二维贵金属纳米材料，但利用该方法制备二维贵金属基IMC仍具有挑战性。因此，探索通过热退火法制备贵金属基IMC实现二维结构具有重要意义。

3) 由于二维贵金属基IMC具有较高的表面能，其在合成和电化学测试过程中可能会发生团聚，这将严重影响催化剂的长期稳定性。将二维结构组装成三维结构可以保留二维贵金属基IMC的独特性质，同时兼顾三维结构的结构稳定性。因此这种结构在提高二维贵金属基IMC电催化性能方面具有巨大的前景。

4) 目前，二维贵金属基IMC在HER、二氧化碳还原反应和氮还原反应等电催化反应中的应用仍相对有限。探索二维贵金属基IMC在更广泛的电催化反应中的应用具有重要意义。与此同时，由于二维贵金属基IMC成本高、耐久性不足，其商业化仍具有挑战性。为解决这些问题，有必要开发低成本的大规模制备方法，并进一步提高二维贵金属基IMC的稳定性和抗中毒性能，以促进其商业化。

## 5、课题组简介

基于国家双碳战略规划，以发展清洁低碳能源为导向，重点针对关键催化材料与高效能量转换器件开展工作。逐步形成了以催化材料结构设计、精准创制、性能调控、集成应用的工作体系，实现了光—电—化学能间转换效率的提升。课题组成员迄今已在国际主流学术期刊共发表论文80余篇，包括Nat. Chem., Nat. Commun., Adv. Mater., Angew. Chem. Int. ed., Adv. Energy Mater., Adv. Funct. Mater.,等材料和化学领域顶级期刊。相关研究工作受到国际同行的持续关注，相继被Nature Energy, Nature Reviews Materials, Chemical Reviews, Chemical Society Reviews.等杂志正面评价及引用。

课题组网站链接:能源与催化无机材料实验室 (x-mol.com)

## 期刊简介

Energy Materials and Devices (ISSN 3005-3315) 创刊于2023年9月，由教育部主管，清华大学主办，清华大学出版社出版，清华大学康飞宇教授担任创刊主编。作为一本瞄准能源材料前沿领域、国际化的多学科交叉期刊，聚焦能源材料与器件领域的基础研究、技术创新、成果转化和产业化全链条创新研究成果，通过开放获取(Open Access)方式面向全球发表原创性、引领性、前瞻性研究进展，助力碳达峰、碳中和。

## 关注领域

具有引领性、创新性和实用性的先进能源材料与器件，包括但不限于：

◆ 二次电池

◆ 太阳能电池

- 
- ◆ 燃料电池
  - ◆ 液流电池
  - ◆ 超级电容器
  - ◆ 安全评估
  - ◆ 电池回收
  - ◆ 材料表征和结构解析
  - ◆ 碳足迹和碳税负等主题

EMD 诚邀投稿

本刊已开放投稿，我们期待您的来稿。欢迎讲出您的科研故事，分享您的科研成果。



欢迎扫码订阅

欢迎扫码订阅期刊，您可留下邮箱地址，我们将在第一时间与您分享EMD的期刊精彩内容。



邮箱：

[energymaterdev@tup.tsinghua.edu.cn](mailto:energymaterdev@tup.tsinghua.edu.cn)

期刊主页：

<https://www.sciopen.com/journal/3005-3315>

---

投稿系统：

<https://mc03.manuscriptcentral.com/emd>

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费事宜，请与我们联系。

作者：冯福凯 来源：Energy Materials and Devices

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发