

厦门大学理学硕士学位论文答辩

Fe纳米粒子的电化学形状控制合成
结构表征与性能

陈燕鑫

指导教师: 孙世刚 教授

2009.9.3

State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces

固体表面物理化学国家重点实验室 (厦门大学)



答 辩 提 纲

1、研究背景介绍

2、结果与讨论

(1) 立方体Fe纳米粒子的制备、表征与性能。

(2) 菱形十二面体、四方双锥和十八面体等一系列Fe纳米粒子的形貌控制合成。

(3) 八极子、枝晶和平行连晶形Fe纳米粒子的制备与性能。

3、结论

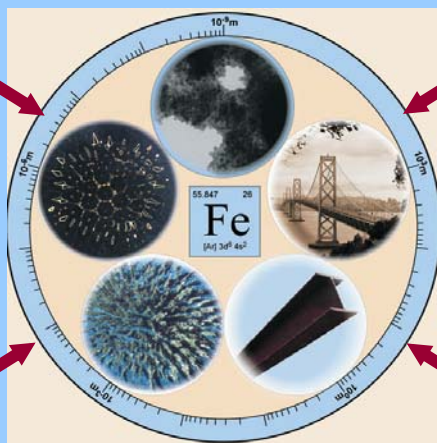
研究背景介绍—铁基金属纳米材料的催化性能简介

铁是地球上分布最广的金属之一。其丰度仅次于氧、硅和铝。居元素分布序列中的第四位。

现今社会，包括亚硝酸盐在内的氮化合物严重地污染了地球的环境，因此，对其的治理是一件紧迫而重要的任务。

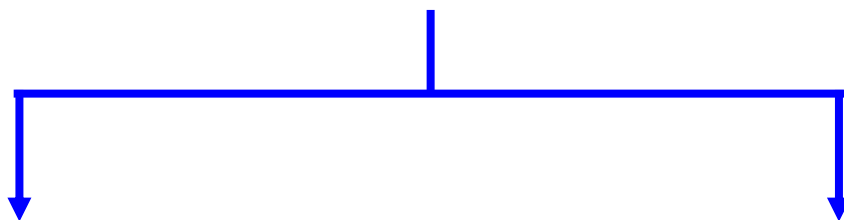
铁是一种十分重要的催化剂，在氨的合成，水环境去硝化治理，自然界氮循环等方面都有着广阔且重要的应用前景。

以电催化技术还原亚硝酸盐是对含氮污染物治理的新热点，其中Fe是理想的对亚硝酸盐的还原催化剂之一。



金属催化剂在现实生活中有着广泛而重要用途

提高催化剂活性的两条途径

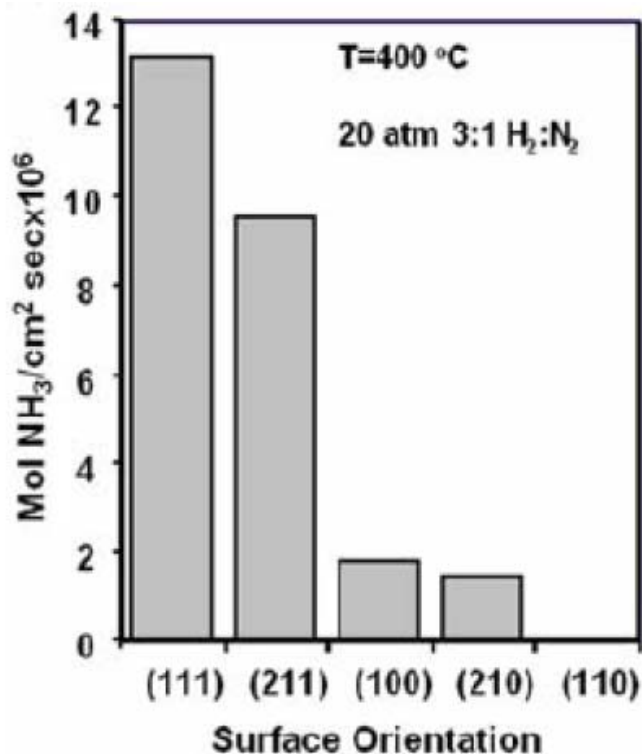


改变催化剂的成分

改变催化剂晶面结构

晶面结构对催化剂催化活性的影响

在研究催化剂表面原子排列结构对其催化活性的影响时，金属单晶晶面是最常用的理想模型：



The catalytic activity:

(111) > (211) > (100) > (210) > (110)

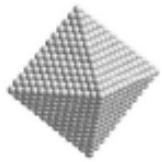
418 : 25 : 1

G. A. Somorjai, J. Y. Park, Catalysis Letters, 2007, 115: 87.

可以想象，如果催化剂完全由高活性的晶面组成，将极大地提高其催化性能。因此，对能够获得特定晶面的**形貌控制合成方法**的研究，有着极为重要的意义！

制备高活性晶面所遇到的挑战

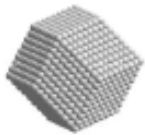
在自然条件下，晶体倾向于由最低表面能的晶面围成：



Pt octahedron
with (111) facets

- f.c.c. lattice, Pt(hkl)

$$\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)} < \gamma_{(\text{high-index planes})}$$



Fe dodecahedron
with (110) facets

- b.c.c. lattice, Fe(hkl)

$$\gamma_{(110)} < \gamma_{(210)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(211)} < \gamma_{(111)}$$

无论是在f. c. c或是b. c. c当中高活性的晶面其表面能都是最高的，即在自然条件下无法形成

水热法

模板法

溶胶 -
凝胶法

常见纳米材料形貌控制合成法:

沉淀法

电沉积法

化学气相
沉积法

Electrochemistry!

Why?

电化学形貌控制合成法的优势:

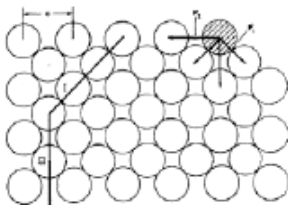
- 田 快速的动力学过程和质/荷传输速度
- 田 易于通过改变条件对反应体系能量进行调控
- 田 多种电化学过程可以利用 (吸/脱附; 氧化/还原; 溶解/结晶)
- 田 无表面活性剂, 产物纯净

电化学形貌控制合成中的重要理论:

二维晶核生长理论

- The rate of formation of 2D nuclei of the type (hkl)

$$r_{hkl} \propto \exp\left(-\frac{W_{hkl}}{kT}\right)$$

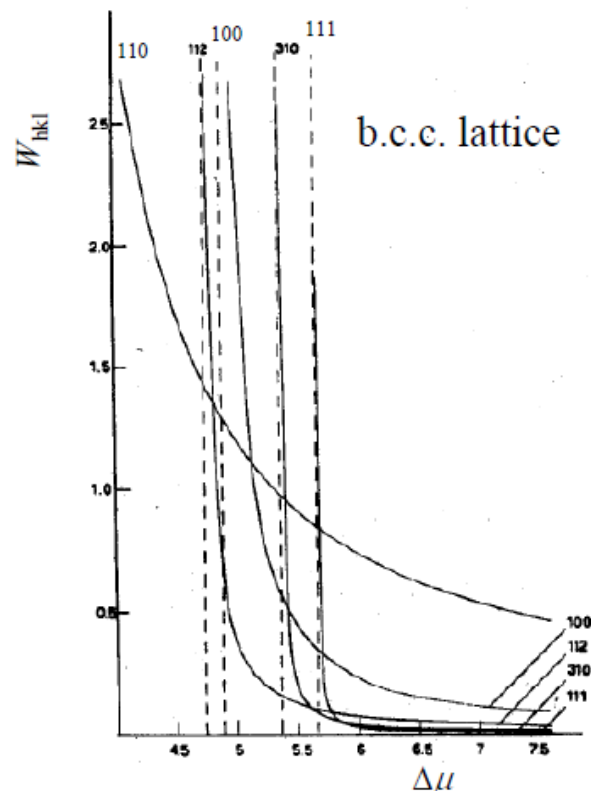


- W_{hkl} - The work of formation of the 2D (hkl) nuclei

$$W_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{\frac{1}{mN} \Delta\mu - A_{hkl}}$$

- The supersaturation

$$\Delta\mu = \mu - \mu^{eq} = zF\eta \quad \eta = |E - E^{eq}|$$



改变沉积电位 → 调控二维晶核生成能 → 电化学形貌控制合成

本论文的研究目的与设想:

- 提出并发展一种新的电化学形貌控制合成方法。以达到制备高性能Fe纳米催化剂的目的。
- 研究制备得到的Fe纳米催化剂对亚硝酸盐的电催化还原活性。

答 辩 提 纲

1、研究背景介绍

2、结果与讨论

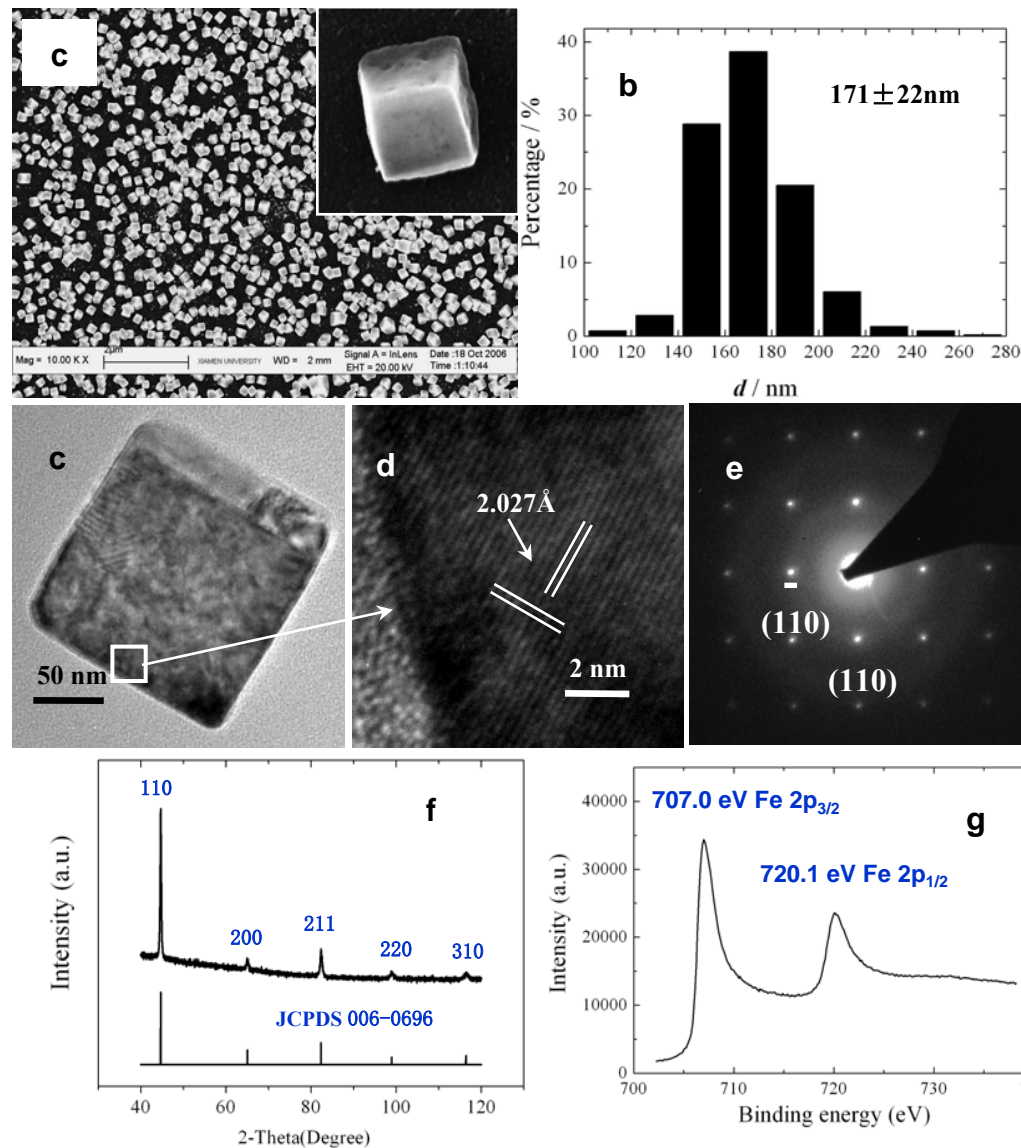
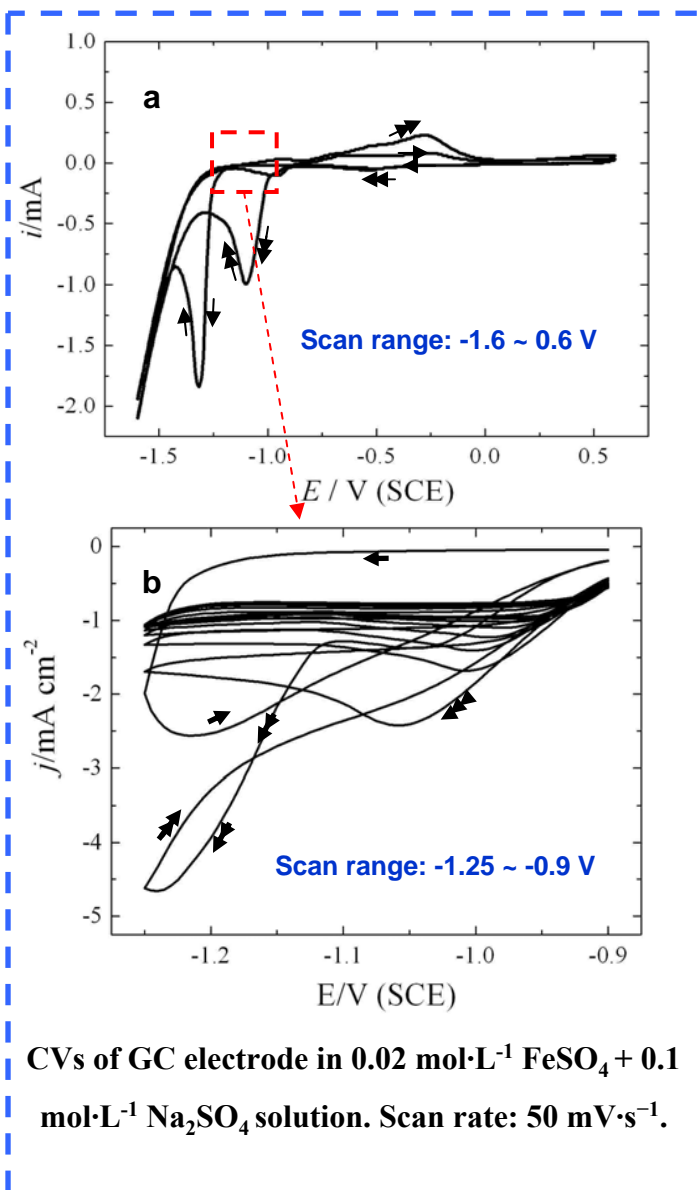
(1) 立方体Fe纳米粒子的制备、表征与性能。

(2) 菱形十二面体、四方双锥和十八面体等一系列Fe纳米粒子的形貌控制合成。

(3) 八极子、枝晶和平行连晶形Fe纳米粒子的制备与性能。

3、结论

CV法沉积制备立方体Fe纳米催化剂

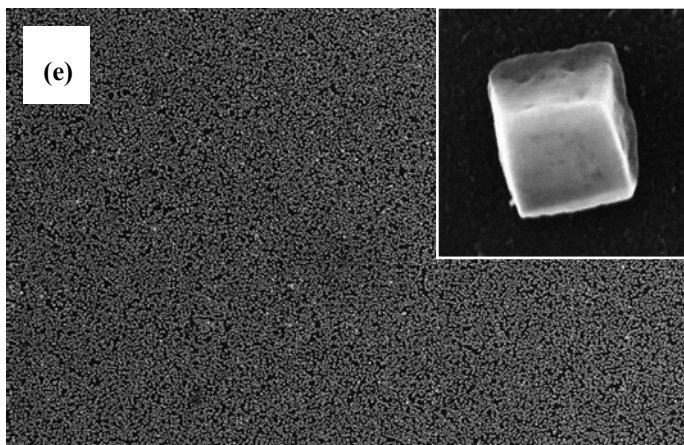
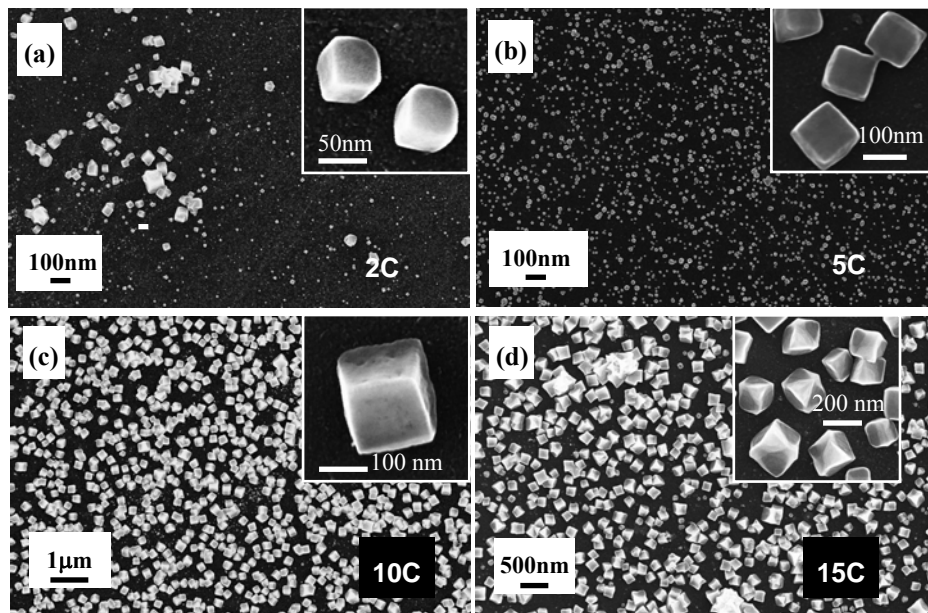


CV沉积周数对Fe纳米粒子形貌的影响

CV法沉积: b-e (2;5;10;15周)

随着沉积周数增加:

- 📖 多轮的成核过程将使Fe粒子在GC表面分布更加均匀;
- 📖 粒径增大;
- 📖 但沉积周数过多时,会产生立方体八个顶点外延生长情况,使其形貌发生改变。



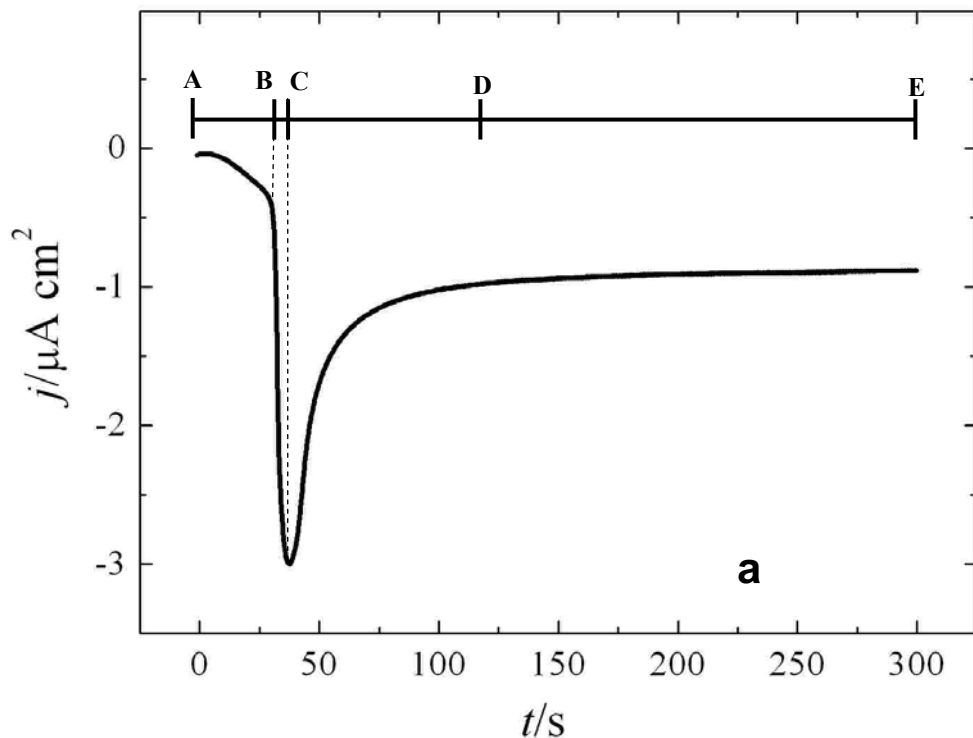
CV的缺陷:

- ♣ 单个粒子呈立方体形,但粒子表面不平整。
- ♣ 沉积周数过多时,Fe立方体形貌发生改变。

原因: (1) 浓度扩散其形貌产生影响。(2) 沉积电位在一定范围内随时间呈线性变化,变化的沉积电位不利于特定晶面的生长。

为了克服CV沉积的固有缺陷我们尝试用恒电位法沉积立方体Fe纳米粒子

CA法沉积制备立方体Fe纳米催化剂

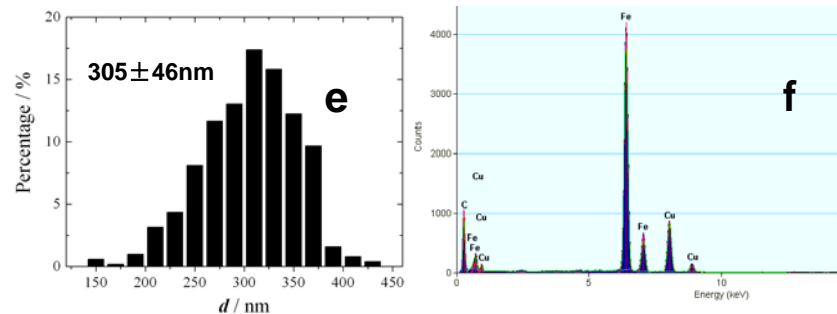
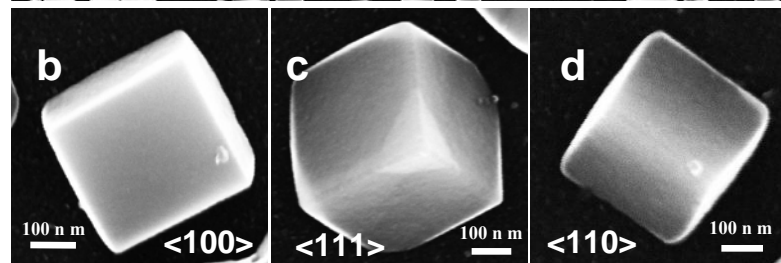
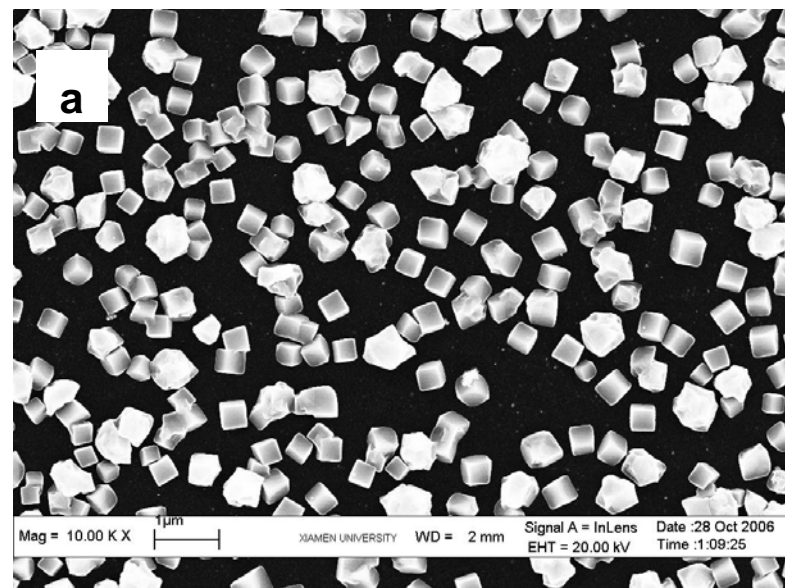


Deposition curve of Fe on GC electrode in 0.02 M FeSO_4 + 0.1M Na_2SO_4 solutions (pH = 3~3.5).

$$E_{\text{growth}} = -1.025\text{V}; t_{\text{growth}} = 300\text{s}$$

从沉积曲线上可看出沉积过程主要由4个阶段组成:

- AB:** GC表面Fe晶核慢速形成;
- BC:** Fe晶核快速生长;
- CD:** 沉积反应进入扩散控制阶段;
- DE:** 极限扩散控制阶段。

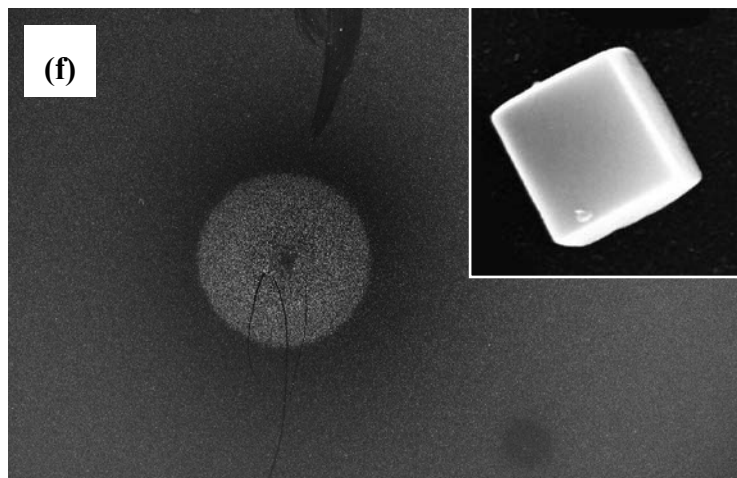
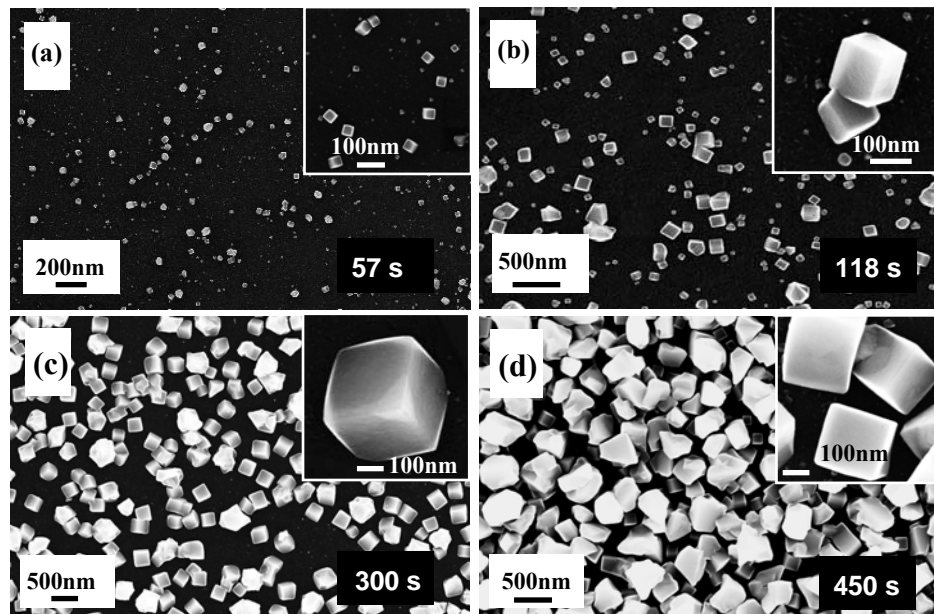


CA沉积时间对Fe纳米粒子形貌的影响

CA法沉积: $E_{\text{growth}} = -1.025\text{V}$;
 $t(\text{g-j}) = (57\text{s}; 118\text{s}; 300\text{s}; 450\text{s})$

随着沉积时间增加:

- Fe粒子在GC表面分布均匀度不变;
- 粒径增大直到最后发生粘连;
- 粒径增大过程中粒子形貌不变。

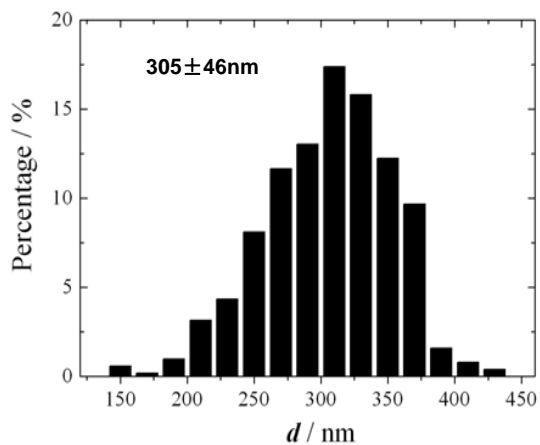
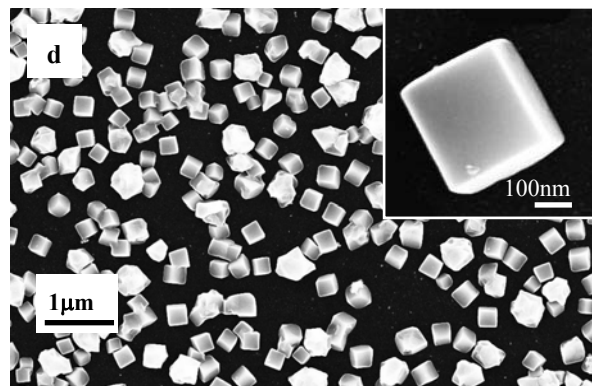


CA法的特点:

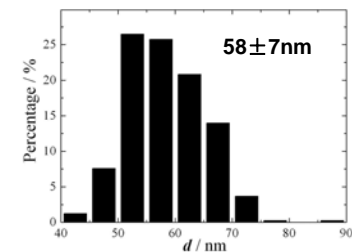
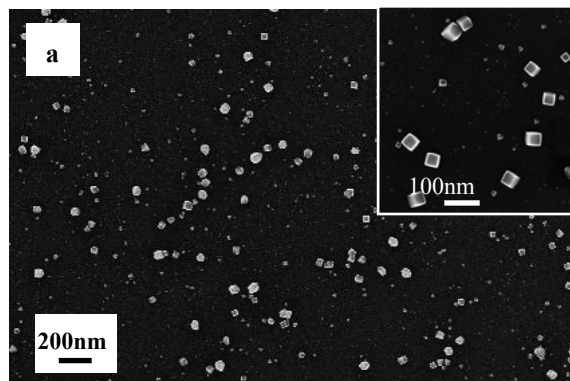
- Fe纳米粒子在GC表面呈圆盘放射装的分布情况, 与其单一的成核过程相关。
- 单个Fe纳米粒子呈完美立方体形, 且表面光滑平整。
- 随沉积时间增长, 纳米粒子粒径增大但形貌不改变

沉积电位对晶面生长有决定性的影响, 当沉积电位固定时, 有利于特定晶面的生长, 而此时, 浓度扩散对纳米材料形貌的影响被削弱。

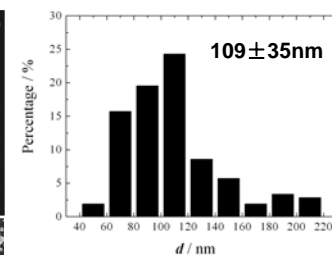
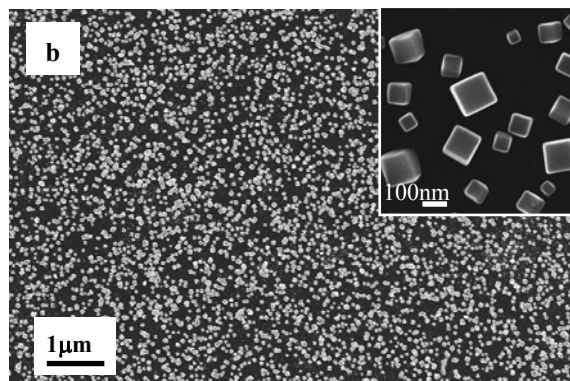
立方体Fe纳米催化剂 的尺寸控制



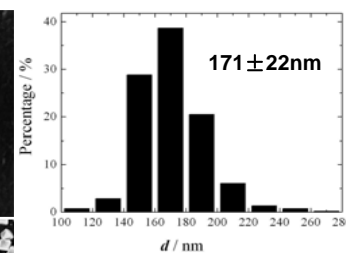
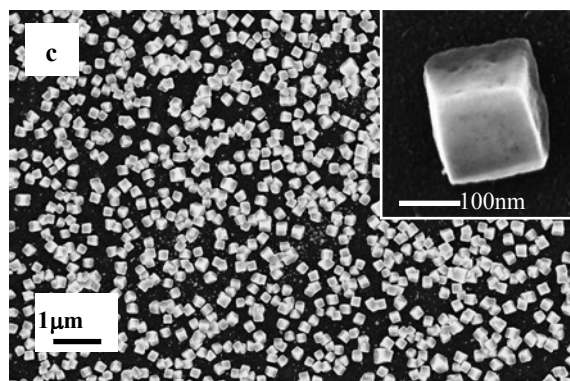
CA deposition :0.02 M FeSO_4 ;
 $E_{\text{growth}} = -1.025\text{V}$; $t_{\text{growth}} = 300\text{s}$



CA deposition :0.02 M
 FeSO_4 ; $E_{\text{growth}} = -1.025\text{V}$;
 $t_{\text{growth}} = 57\text{s}$

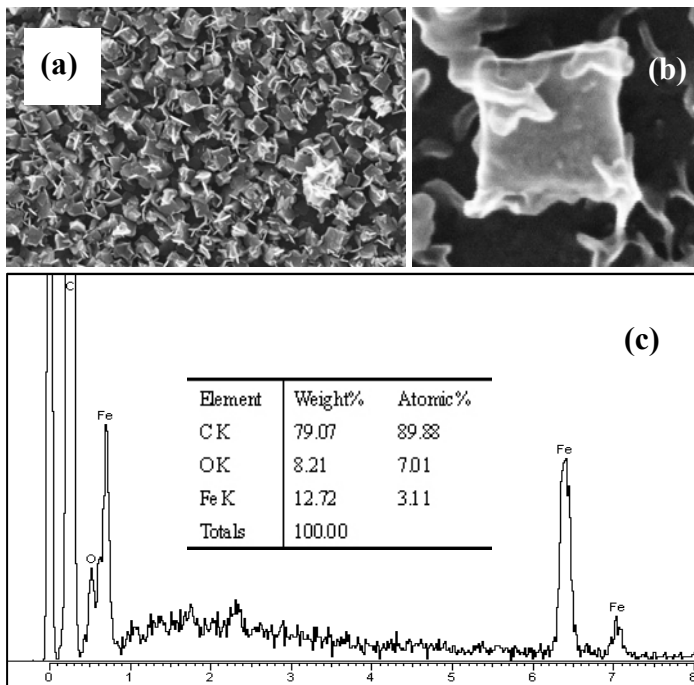


CA deposition :0.002 M
 FeSO_4 ; $E_{\text{growth}} = -1.07\text{V}$;
 $t_{\text{growth}} = 300\text{s}$



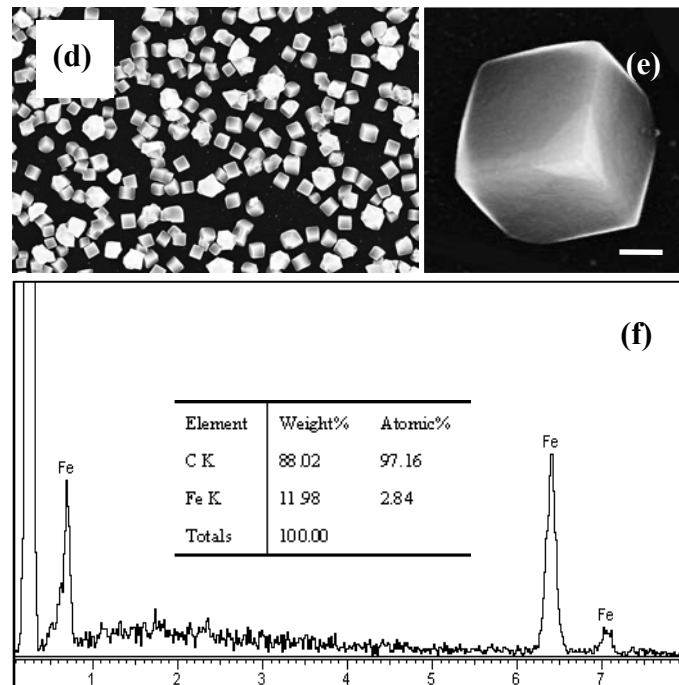
CV deposition :0.02 M
 FeSO_4 ; (-0.9 V ~ -
1.25V) $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $n=10$

电极转移过程乙醇保护与否对Fe纳米粒子形貌的影响



SEM images and EDS analyses of nm-Fe/GC electrode **without** ethanol protection

立方体Fe纳米粒子表面出现絮状杂质，这是电极暴露在空气中所产生的氧化物。

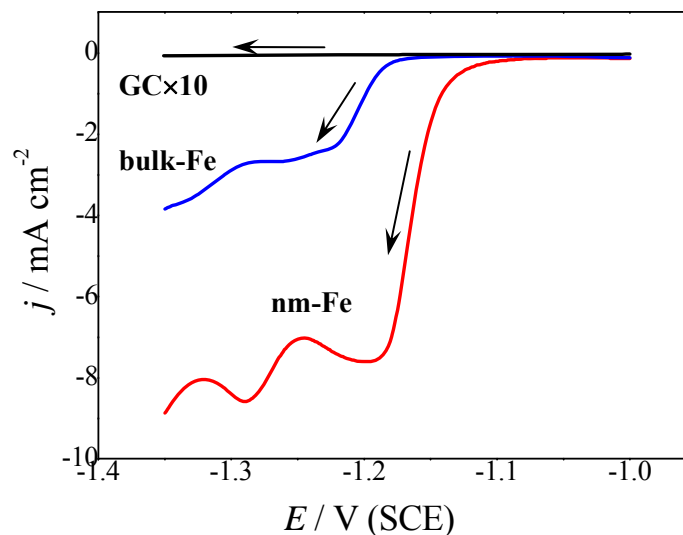


SEM images and EDS analyses of nm-Fe/GC electrode **under** ethanol protection

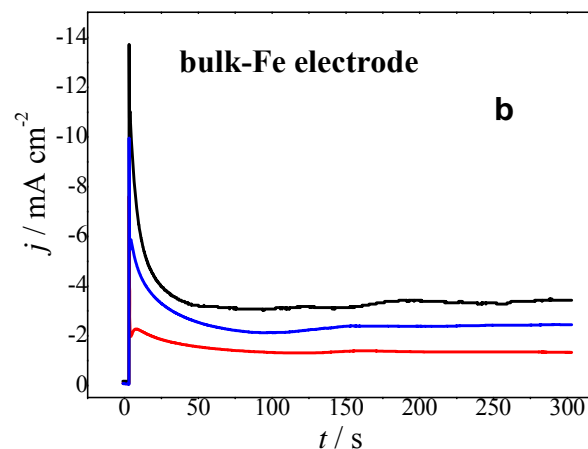
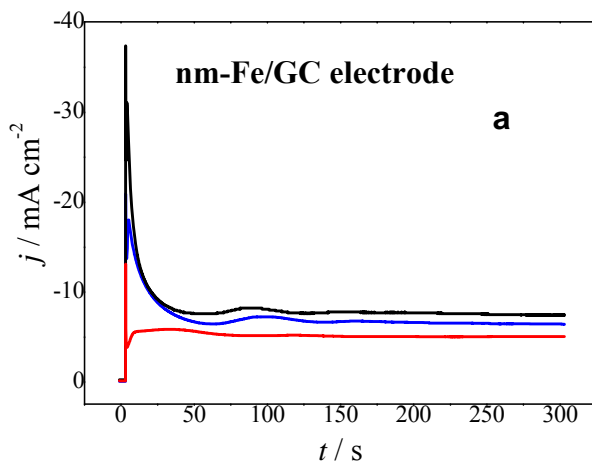
立方体表面光滑平整，未观察到絮状物。说明乙醇保护是防止产物氧化变形的有效方法

电催化活性比较: 本体Fe电极 vs nm-Fe/GC电极

以本体Fe电极的几何面积为基准, 利用Fe电极在NaOH溶液中必然会产生钝化过程, 对立方体形nm-Fe/GC电极的表面积进行了标定。



j-*E* curves recorded in 0.01 M NaNO₂ + 0.2 M NaOH solution, scan rates 1 mV s⁻¹.



j-*t* curves recorded on nm-Fe/GC (a) and bulk Fe (b) electrodes, 0.01 M NaNO₂ + 0.2 M NaOH solution, reduction potentials respectively at -1.20V (red), -1.25V (blue), and -1.30V (black).

本章小结

1. 分别用循环伏安法和恒电位法，在GC电极表面电沉积制备出立方体 Fe 纳米晶体。并对不同沉积方法特点进行讨论。
2. 通过改变实验条件可使立方体 Fe 纳米粒子粒径在 58~305 nm 之间变化。
3. 提出了对立方体 Fe 纳米粒子活化表面积标定的方法。研究并比较了不同电极对亚硝酸盐的电催化还原活性。

答 辩 提 纲

1、研究背景介绍

2、结果与讨论

(1) 立方体Fe纳米粒子的制备、表征与性能。

(2) 菱形十二面体、四方双锥和十八面体等一系列Fe纳米粒子的形貌控制合成。

(3) 八极子、枝晶和平行连晶形Fe纳米粒子的制备与性能。

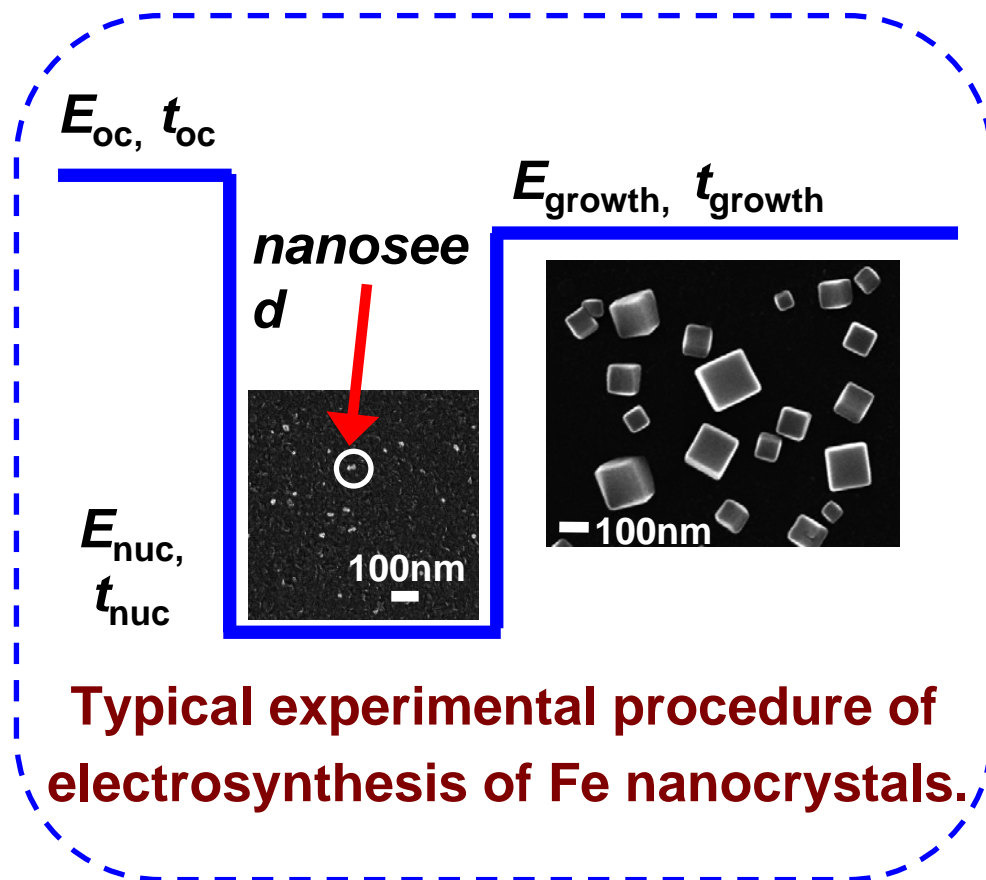
3、结论

恒电位沉积法面临的困境

虽然在合成立方体形 Fe 纳米粒子上有着不错的效果，但该方法存在一个固有缺陷：**适合其沉积的电位区间很小**。当沉积电位高于 -1.025V 时，沉积液中的 Fe 离子无法在 GC 表面成核。需要对沉积方法加以改进。

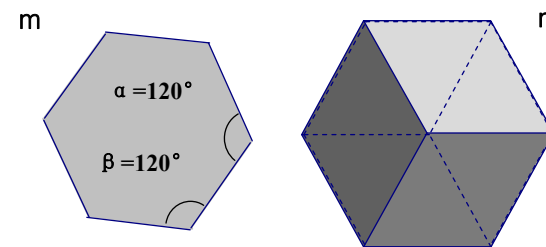
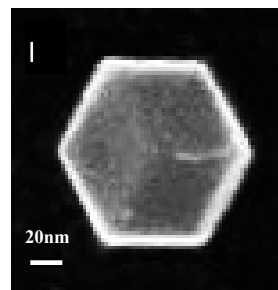
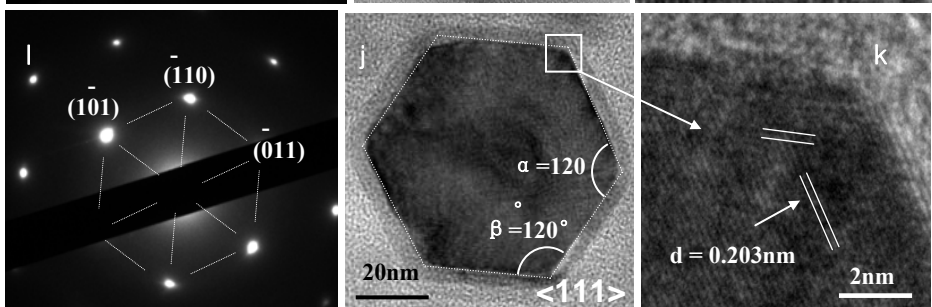
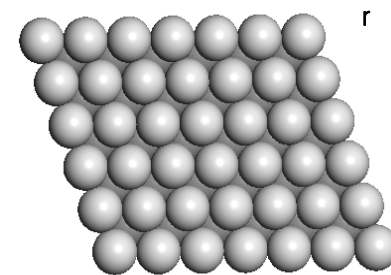
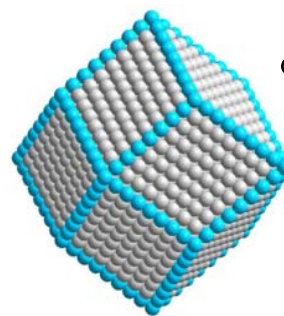
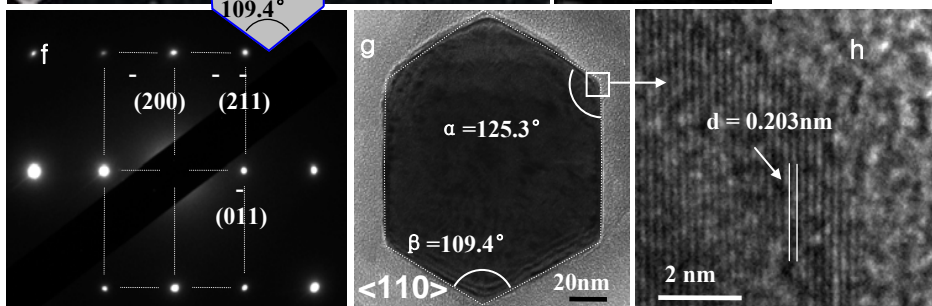
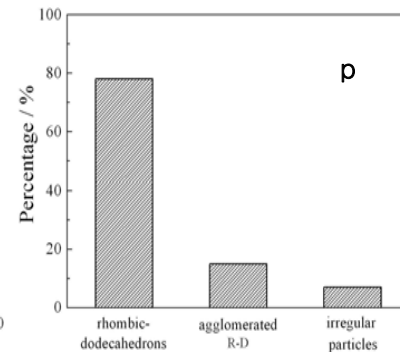
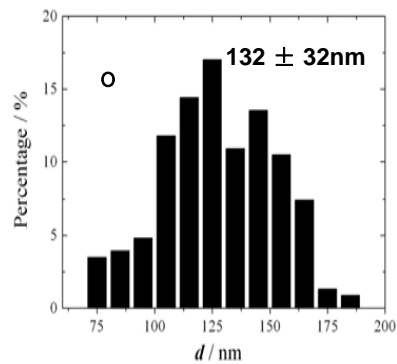
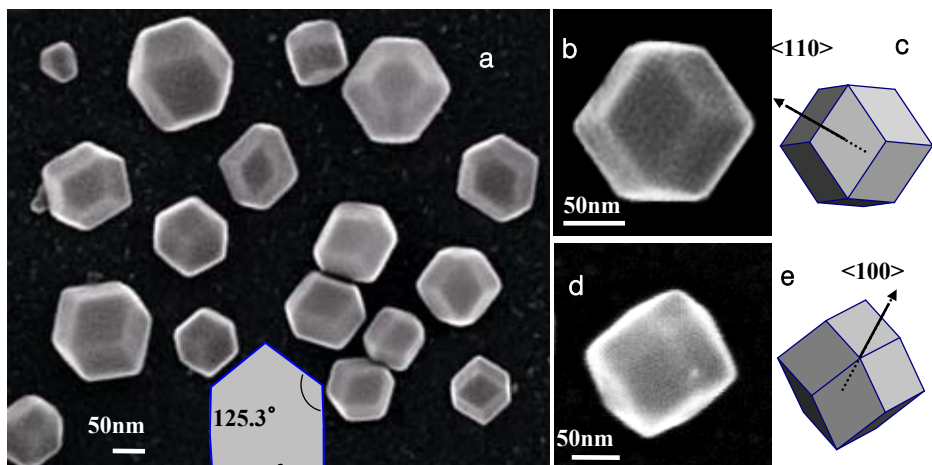
于是我们在单纯恒电位沉积的基础上增加了一个在 GC 表面脉冲成核的过程，也即我们之后实验中所用到的**程序电位阶跃电沉积方法**

程序电位阶跃电沉积方法介绍

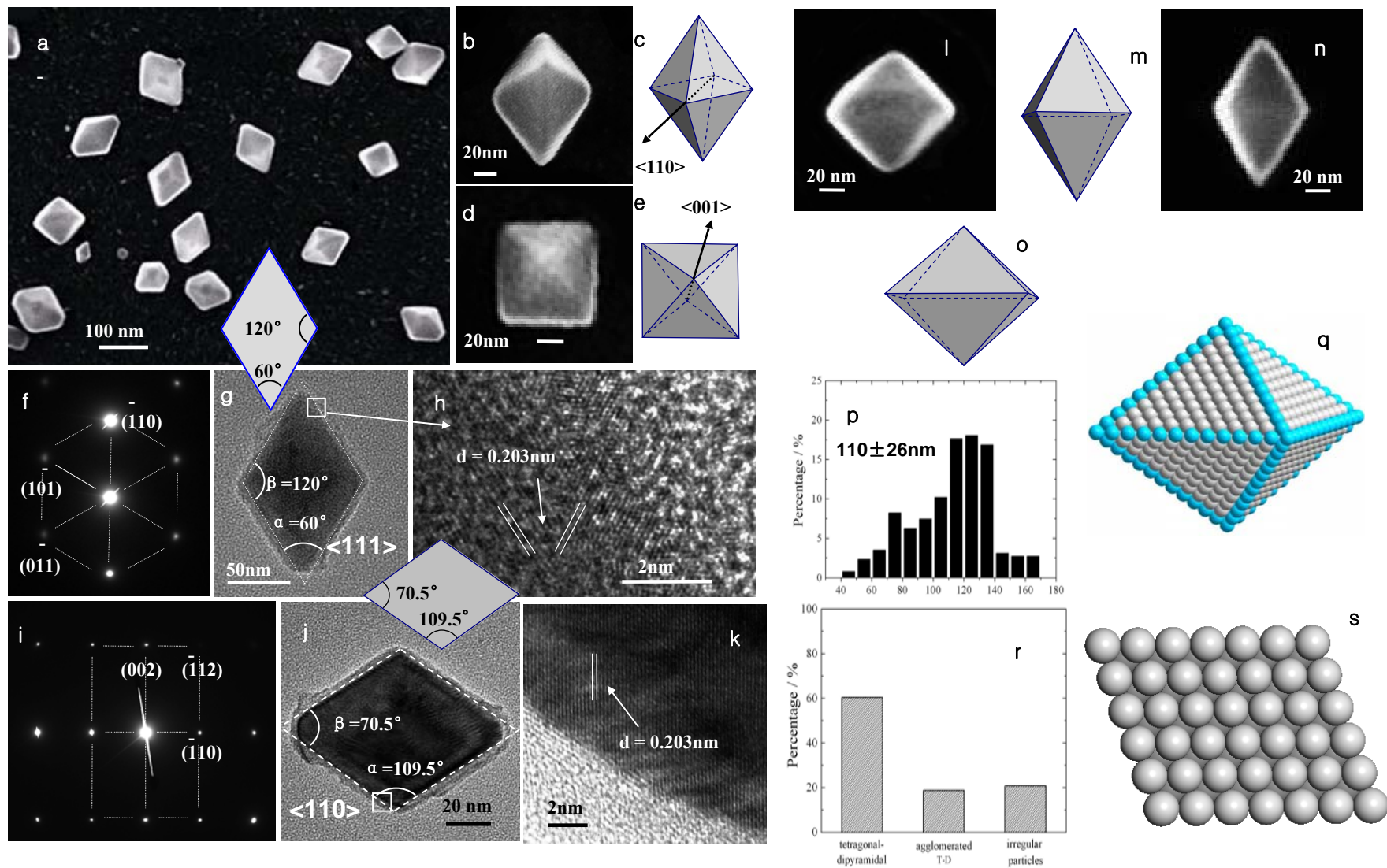


先在低电位处脉冲成核，使 GC表面产生 3~8nm的 Fe晶核，然后将电位阶跃到所需研究的电位处让 Fe晶核生长，以达到调控 Fe纳米粒子形貌的目的

菱形十二面体Fe纳米粒子SEM及HRTEM表征



四方双锥Fe纳米粒子SEM及HRTEM表征



沉积液浓度变化对Fe纳米粒子形貌的影响

