

学校编码：10384

分类号_____密级_____

学号：B200025029

UDC _____

学 位 论 文

不同聚集态 Pt 纳米粒子的合成、表面组装 及其电化学和特殊红外性能研究

Preparation , surface assembly of Pt nanoparticles with
different agglomeration states and investigation of their
electrochemical and particular IR properties

陈 卫

指导教师姓名：孙世刚 教授

申请学位级别：博 士

专 业 名 称：物理化学

论文提交日期：2003.12

论文答辩时间：2003.12

学位授予单位：厦 门 大 学

学位授予日期：

答辩委员会主席：江志裕 教授

评 阅 人：江志裕、陆君涛、陆天虹、郑兰荪、蔡志平

2003 年 12 月

目 录

中文摘要.....	
英文摘要.....	
第一章 绪论.....	1
§ 1.1 纳米材料及其特殊性能.....	2
§ 1.1.1 纳米材料的基本概念.....	2
§ 1.1.2 纳米材料的发展概况.....	2
§ 1.1.3 纳米材料的特殊性能.....	4
§ 1.2 纳米材料科学中的谱学研究进展.....	7
§ 1.2.1 紫外-可见(UV-Vis)光谱.....	8
§ 1.2.2 红外(IR)光谱.....	10
§ 1.2.3 拉曼(Raman)光谱.....	12
§ 1.2.4 穆斯堡尔(Mossbauer)谱.....	13
§ 1.2.5 正电子湮没(Positron annihilation)谱.....	14
§ 1.2.6 光声(Photoacoustic)光谱.....	15
§ 1.3 过渡金属纳米粒子的制备.....	16
§ 1.3.1 过渡金属纳米胶体颗粒的稳定.....	17
§ 1.3.2 液相中金属纳米粒子的制备.....	19
§ 1.3.2.1 金属盐的化学还原法.....	19
§ 1.3.2.2 热,光化学和声化学分解法.....	22
§ 1.3.2.3 有机金属配合物的配体置换法.....	24
§ 1.3.2.4 电化学还原法.....	24
§ 1.4 谱学电化学研究.....	25

§ 1.4.1 谱学电化学发展概述.....	25
§ 1.4.2 电化学原位红外反射光谱.....	27
§ 1.4.2.1 红外光谱在固/液界面电化学体系中的实现.....	27
§ 1.4.2.2 CO为分子探针的原位红外光谱研究.....	29
§ 1.5 本论文的研究目的与设想.....	31
参考文献.....	34
第二章 实验	52
§ 2.1 试剂.....	52
§ 2.2 电化学体系.....	52
§ 2.2.1 电极.....	52
§ 2.2.2 电化学实验.....	53
§ 2.3 电化学原位 FTIR 反射光谱实验.....	53
§ 2.3.1 红外反射电解池.....	53
§ 2.3.2 红外透射气体池.....	53
§ 2.3.3 红外光谱仪.....	55
§ 2.3.4 原位 FTIR 反射光谱.....	55
§ 2.4 透射电子显微镜(TEM).....	57
§2.4.1 工作原理.....	57
§2.4.2 TEM 仪器.....	58
§ 2.5 扫描电子显微镜(SEM).....	59
§2.5.1 性能及基本原理.....	59
§2.5.2 SEM 仪器.....	59
§ 2.6 紫外可见光谱实验.....	60
§ 2.7 X-射线粉末衍射(XRD).....	60
§ 2.8 X 射线光电子能谱测量(XPS).....	60
参考文献.....	61

第三章 Pt 金属纳米粒子的合成及其电化学和红外性能	62
§ 3.1 Pt 纳米粒子合成.....	63
§ 3.1.1 Pt 纳米粒子制备.....	63
§ 3.1.2 Pt 纳米粒子形成过程的紫外 - 可见光谱研究.....	63
§ 3.1.3 Pt 纳米粒子形成过程的 TEM 表征.....	67
§ 3.2 Pt 纳米粒子电极的制备及其循环伏安特性.....	73
§ 3.2.1 Pt 纳米粒子电极的制备.....	73
§ 3.2.2 电化学循环伏安 (CV) 研究.....	73
§ 3.3 Pt 纳米粒子电极的电化学原位 FTIR 反射光谱研究.....	77
本章小结	85
参考文献.....	86
第四章 Pt 金属纳米粒子自组装及其电化学和红外性能	89
§ 4.1 Pt 纳米粒子自组装过程的电化学循环伏安表征.....	91
§ 4.2 Pt 纳米粒子自组装过程的表面形貌研究.....	97
§ 4.3 Pt 纳米粒子自组装膜的 XPS 研究.....	103
§ 4.4 Pt 纳米粒子自组装膜的原位 FTIR 反射光谱研究.....	107
§ 4.4.1 CO 在 Au/SS-Pt _n 组装电极上氧化的 CV 研究.....	107
§ 4.4.2 CO 在 Au/SS-Pt _n 组装电极上 SNIFTIRS 研究结果.....	109
§ 4.4.3 Au/SS-Pt _n 组装电极上 CO 吸附的 MSFTIRS 研究结果.....	111
本章小结.....	114
参考文献.....	115
第五章 Pt 纳米粒子聚集状态及其特殊红外性能	121
§ 5.1 分散态和团聚态 Pt 纳米粒子制备和表征.....	124
§ 5.2 CO 在 Pt _n /GC 和 Pt _n ^{ag} /GC 电极上的吸附和氧化的 CV 表征.....	133
§ 5.3 Pt _n /GC 和 Pt _n ^{ag} /GC 在固/液界面的红外性能研究.....	137
§ 5.3.1 SPAFTIRS 研究结果.....	137

§ 5.3.2 MS-FTIRS研究结果.....	144
§ 5.4 Pt _n /GC和Pt _n ^{ag} /GC在固/气界面的红外性能研究.....	152
§ 5.5 Pt _n 和Pt _n ^{ag} 原位透射红外光谱研究.....	161
本章小结.....	170
参考文献.....	172
第六章 团聚铂纳米粒子在甲醇氧化中的电催化特性.....	179
§ 6.1 Pt _n /GC 电极对甲醇氧化的电催化特性.....	181
§ 6.2 原位 FTIR 反射光谱研究结果.....	188
本章小结.....	197
参考文献.....	198
结 论.....	201
作者攻读博士学位期间发表与交流的论文.....	205
致 谢.....	208

Table of Contents

Abstract in Chinese	
Abstract in English	
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Nanometer materials and their particular properties	2
§ 1.1.1 Conception of nanometer material.....	2
§ 1.1.2 Development of nanometer material.....	2
§ 1.1.3 Particular properties of nanometer material.....	4
§ 1.2 Spectral analysis in nanometer material science	7
§ 1.2.1 UV-visible spectroscopy.....	8
§ 1.2.2 IR spectroscopy.....	10
§ 1.2.3 Raman spectroscopy.....	12
§ 1.2.4 Mossbauer spectroscopy.....	13
§ 1.2.5 Positron annihilation spectroscopy.....	14
§ 1.2.6 photoacoustic spectroscopy.....	15
§ 1.3 Preparation of transition metal nanoparticles	16
§ 1.3.1 Stabilization of transition metal colloids.....	17
§ 1.3.2 Preparation of metal nanoparticles in liquid media.....	19
§ 1.3.2.1 Chemical reduction of metal salts.....	19
§ 1.3.2.2 Thermal photochemical and sonochemical decomposition.....	22
§ 1.3.2.3 Displacement of ligands from organometallic compounds.....	24
§ 1.3.2.4 Reduction by electrochemical methods.....	24
§ 1.4 Spectroelectrochemistry	25
§ 1.4.1 Summary of spectroelectrochemical development.....	25

§ 1.4.2 Electrochemical in situ IR reflection spectroscopy.....	27
§ 1.4.2.1 Realization of IR spectroscopy at solid/liquid interface.....	27
§ 1.4.2.2 Investigation of in situ FTIR spectroscopy with CO as molecular-probe.....	29
§ 1.5 The objectives and plans of this dissertation.....	31
References.....	34
Chapter 2 Experimental.....	52
§ 2.1 Reagent.....	52
§ 2.2 Electrochemical system.....	52
§ 2.2.1 Electrodes.....	52
§ 2.2.2 Electrochemical experiments.....	53
§ 2.3 Electrochemical in situ FTIR reflection spectroscopy.....	53
§ 2.3.1 In situ FTIR cell.....	53
§ 2.3.2 Transmission IR cell.....	53
§ 2.3.3 FTIR apparatus.....	55
§ 2.4 Transmission electron microscopy (TEM)	57
§ 2.4.1 Principle of TEM.....	57
§ 2.4.2 TEM apparatus	58
§ 2.5 Scanning electron microscopy (SEM)	59
§ 2.5.1 Function and principle of SEM.....	59
§ 2.5.2 SEM apparatus	59
§ 2.6 UV-Visible spectral experiment.....	60
§ 2.7 X-ray powder diffraction (XRD).....	60
§ 2.8 X-ray photoelectron spectroscopy.....	60

References.....	61
------------------------	-----------

Chapter 3 Preparation of Pt nanoparticles and their electrochemical and IR properties.....62

§ 3.1 Preparation of Pt nanoparticles.....	63
§ 3.1.1 Synthesis of Pt nanoparticles.....	63
§ 3.1.2 UV-visible spectroscopic study of colloids during the formation of Pt nanoparticles.....	63
§ 3.1.3 TEM characterization of Pt nanoparticles during their formation.....	67
§ 3.2 Preparation of Pt nanoparticulate electrodes and their cyclic voltammetric characterization.....	73
§ 3.2.1 Preparation of nanoparticulate electrodes.....	73
§ 3.2.2 Cyclic voltammetric study.....	73
§ 3.3 Electrochemical in situ FTIR reflection spectroscopy study of Pt nanoparticulate electrodes.....	77
Summary.....	85
Reference.....	86

Chapter 4 Self-assembly of Pt nanoparticles and their electrochemical and IR properties.....89

§ 4.1 Cyclic voltammetric characterization for process of self-assembly.....	91
§ 4.2 Surface morphology study of the self-assembled electrode.....	97
§ 4.3 XPS characterization of the self-assembled film.....	103
§ 4.4 In situ FTIR reflection spectroscopy study of the self-assembled film.....	107

§ 4.4.1 Cyclic voltammetric study of CO adsorbed on the self-assembled electrode.....	107
§ 4.4.2 SNIFTIRS study of CO adsorbed on the self-assembled electrode...	109
§ 4.4.3 MSFTIRS study of CO adsorbed on the self-assembled electrode....	111
Summary.....	114
References.....	115

Chapter 5 Agglomeration states of Pt nanoparticles and their particular IR properties.....121

§ 5.1 Preparation and characterization of dispersed and agglomerated Pt nanoparticles.....	124
§ 5.2 Cyclic voltammetric characterization of CO _{ad} oxidation on Pt _n /GC and Pt _n ^{ag} /GC.....	133
§ 5.3 In situ FTIR study of Pt _n /GC and Pt _n ^{ag} /GC at solid/liquid interface..	137
§ 5.3.1 Results of SPAFTIRS.....	137
§ 5.3.2 Results of MS-FTIRS.....	144
§ 5.4 In situ FTIR study of Pt _n /GC and Pt _n ^{ag} /GC at solid/gas interface.....	152
§ 5.5 Transmission IR spectroscopy study of Pt _n and Pt _n ^{ag}	161
Summary.....	170
References.....	172

Chapter 6 Electrocatalytic properties of agglomerates of Pt nanoparticles in methanol oxidation.....179

§ 6.1 Electrocatalytic properties of Pt _n ^{ag} /GC in methanol oxidation.....	181
---	-----

§ 6.2 Results of in situ FTIR reflection spectroscopy	188
Summary	197
References	198
Conclusion	201
Publications list during Ph. D. study	205
Acknowledgements	208

摘要

纳米材料具有许多不同于常规材料的特殊性质，引起了材料、化学、物理、生物、工程等众多学科的广泛兴趣，是纳米技术的核心问题。铂族金属由于催化活性高、性能稳定而被作为电催化剂广泛应用于能源转换、绿色合成等重要领域。研制纳米尺度的金属材料电催化剂是电催化的热点课题之一。

本论文以化学法合成金属 Pt 纳米粒子(Pt_n)。UV-vis 光谱和 TEM 研究表明， Pt_n 主要是在加热回流的开始阶段形成。利用双硫醇把合成的 Pt_n 组装到金基底上，用 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 氧化还原电对作探针反应研究了组装过程中电子传导能力，结果表明，二硫醇单层膜阻碍 Au 基底与 $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ 之间的异相电子传递，但进一步组装 Pt_n 后，由于量子隧穿效应使得电子的传递能力提高。分别用 AFM 和 XPS 对组装体系的表面形貌和组成进行了分析。原位 FTIRS 和 CV 结果显示，与本体 Pt 相比，吸附于 Pt_n 上的 CO 有显著的增强红外吸收。同时，由于表面效应和小尺寸效应，CO 在 Pt_n 上的氧化电位较高，呈现出较多的吸附状态。

本文首次发现，无论在固/液或固/气界面，处于离散状态的 Pt 纳米粒子表现出增强红外吸收，而团聚的 Pt 纳米粒子则具有异常红外效应。本文还首次运用透射红外光谱对不同聚集状态 Pt 纳米粒子的红外性能进行了研究。结果表明，随着 Pt 纳米粒子从分散态到不同程度的聚集态，吸附 CO 分子的红外吸收特征给出从增强红外吸收到 Fano 类型光谱，再到异常红外效应的转化。进一步证明异常红外效应是纳米材料所固有的普遍现象并与纳米材料的尺寸和聚集状态密切相关。研究还发现团聚态的 Pt 纳米粒子对甲醇氧化具有较好电催化特性。

本论文研究结果对于深入认识金属纳米粒子性能以及探索异常红外效应产生的根源等具有重要意义，同时对研制直接燃料电池电催化剂有应用价值。

关键词：Pt 纳米粒子；表面组装；原位红外光谱

Abstract

As a new rising discipline, nanomaterial has attracted multidisciplinary interests from material science, chemistry, physics, biology and engineering, etc. because of their unusual properties that could not be possessed by corresponding bulk materials. Nanomaterial is the core subject of nano- science and technology. Platinum group metals are widely used in energy conversion and green synthesis due to their high electrocatalytic activity and stability. The research and preparation of metal electrocatalyst at nanometer scale is one of the key subjects in electrocatalysis.

In this paper, Pt nanoparticles (Pt_n) were prepared by chemical reduction method. The results of UV-vis and TEM showed that Pt_n are formed mainly at the initial stage of refluxing. The prepared Pt nanoparticles were then self-assembled on Au substrate using dithiol as cross-linkers. The ability of electronic transfer during the self-assembly of dithiol and Pt_n was studied in the presence of redox active probe $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ couple. The result indicates that the dithiol monolayer serves as a large barrier for the electron transfer. The redox current is increased significantly when Pt nanoparticles are self-assembled on the top of the dithiol monolayer assembly electrode. The surface morphology and composition of assembly electrode were analyzed by AFM and XPS. In situ FTIRS results illustrated that CO adsorbed on Pt_n exhibit enhanced IR absorption, and exhibited more adsorption states in comparison with CO_{ad} on bulk platinum. Electrochemical CV results illustrated that CO_{ad} oxidized at higher potential because of the surface structural effect and nano-size effect of Pt nanoparticles.

In this paper, for the first time, we have revealed that dispersed Pt nanoparticles for CO adsorption display enhanced IR absorption at either solid | electrolyte or solid | gas interface. However abnormal infrared effects (AIREs) was observed for

CO adsorbed on agglomerates of Pt nanoparticles. In order to investigate the origin of the AIREs of nanomaterials, transmission IR spectroscopy was applied to study CO adsorption on Pt nanoparticles with different agglomeration states. The results illustrated that along with the increase of the degree of agglomeration of Pt nanoparticles, the IR spectral patterns of CO adsorbates were transformed from enhanced IR absorption bands to Fano-like spectral line shapes, and further to abnormal anti-absorption IR features. It was demonstrated that the AIREs is a general phenomena of nanomaterials and it is closely related to the size and agglomeration state of nanomaterials. The agglomerates of Pt nanoparticles have also been found to exhibit significant electrocatalytic activity for the oxidation of methanol.

The investigation in the current paper has contributed to understand deeply the nature of the metal nanomaterials, and is of significant importance in understanding the origin of special optical properties of nanometer materials.

Key words: Pt nanoparticles; self-assembly; in situ FTIRS

第一章 绪论

随着科学技术的不断发展，各学科之间的联系日益密切，各种交叉学科和边缘学科随之产生。物理化学，特别是电化学作为一门传统的化学学科分支，经过 200 多年的发展，各种理论不断丰富和发展，同时也为研究各种材料的性质提供了有力的工具。近年来，随着纳米科学的兴起，人们逐渐认识到了纳米材料的一些特殊性质，对纳米科技在未来的地位给予了充分地肯定。对纳米材料特性的研究及其应用已渗透到各学科领域中。目前纳米科技主要包括纳米生物学、纳米机械学、纳米电子学、纳米化学、纳米材料学以及原子、分子操纵和纳米微加工等。其中纳米材料是当前纳米科技的一个重要研究领域。由于纳米材料在光吸收、催化、电磁性能方面表现出许多新奇、特殊的物理化学性质，科学家们预言纳米材料将是 21 世纪的材料，将是材料的一次革命。纳米材料研究是目前材料科学研究的一个热点。纳米材料的制备是纳米技术中最基本也是最重要的内容之一。纳米电子学、纳米生物学等领域的发展要求各种电子器件及生物器件的尺寸微小化，集成度越来越高，元、器件的尺寸将最终发展到纳米尺度。一些传统的物理方法将不能满足纳米器件发展的要求，因此纳米体系的自组装技术必将在未来的纳米器件发展中占有重要的地位。纳米材料的特殊性质与其微观结构有着密切的关系，对纳米材料的微结构的研究对了解纳米材料的特性及其应用十分重要。因此，对纳米材料的结构和性能表征是纳米科技最重要的研究课题之一。在众多的表征手段中，谱学方法独树一帜，通过各种谱学技术，不仅可以探知其微观结构的信息，还可以了解纳米材料的许多性质，特别是光学方面的性质。因此，联用电化学方法和谱学技术来研究不同大小和形态的金属纳米粒子及其组装体系对认识纳米材料的基本性质及其应用将具有重要的意义。本论文将利用电化学和谱学等方法研究 Pt 纳米粒子的一些特殊性能，希望能对金属纳米粒子的研究有所贡献。

§ 1.1 纳米材料及其特殊性能

§ 1.1.1 纳米材料的基本概念

纳米材料是指晶粒尺寸为纳米级(10^{-9} 米)的超细材料。它的微粒尺寸大于原子簇(尺寸小于1 nm的原子聚集体),小于通常的微粒,一般为1~100nm,处于原子簇和宏观物体之间的过渡区域。广义上,在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料都可称之为纳米材料。

如果按维数,纳米材料可以分为四类:

()零维纳米材料,指空间三维尺度均处于纳米尺度,如纳米粒子和原子团簇;()一维纳米材料,指在三维空间有两维处于纳米尺度,包括纳米线,纳米棒和纳米管;()二维纳米材料,指在三维空间有一维在纳米尺度,如纳米薄膜,纳米涂层和超晶格等;()三维纳米材料,包括由基本纳米结构单元组成的结构晶体及大块材料等^[1-4]。四种不同的类型的纳米结构示意图如图1-1所示。

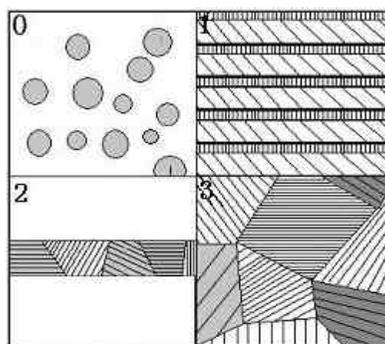


Fig.1-1 Structural schematic diagram of nanometer materials

§ 1.1.2 纳米材料的发展概况

纳米材料学是胶体化学、固体化学、配位化学、化学反应动力学、原子物理、凝聚态物理、以及表面、界面科学等学科交叉形成的新兴学科。到目前,其发展大致可分为三个阶段:(1)第一阶段——1990年以前。早在1861年,随着胶体化学的建立,科学家就开始对直径为1~100 nm的粒子的体系进行研究。真正有意识地研究纳米粒子可追溯到30年代的日本,当时为了

军事需要而开展了“沉烟试验”，但受到实验水平和条件限制，虽用真空蒸发法制成世界上第一批超微铅粉，但光吸收性能很不稳定。直到本世纪 60 年代人们才开始对分立的纳米粒子进行研究。1963 年，Uyeda 用气体蒸发冷凝法制得金属纳米粒子，对其形貌和晶体结构进行了电镜和电子衍射研究^[5]。1984 年，德国的 H.Gleiter 等人将气体蒸发冷凝获得的纳米铁粒子^[6]，在真空下原位压制成纳米固体材料，使纳米材料研究成为材料科学中的热点。在纳米材料的发展初级阶段，科学家们主要是在实验室中探索和寻找制备各种材料的纳米粒子及由纳米粒子压成的块体纳米材料的方法。同时探索表征纳米材料的方法和研究纳米材料的一些特殊性能。第二阶段——1990~1994 年。1990 年在美国巴尔的摩召开了国际首届纳米科学会议，正式把纳米材料科学作为材料科学一个新的分支。在第二阶段，人们把研究目标从纳米粒子开始转向更复杂的纳米体系。人们关注的热点是利用已发现的纳米粒子的奇异特性去设计许多纳米复合体系，包括纳米粒子与纳米粒子复合，纳米粒子与常规材料复合以及纳米薄膜复合，并研究这些纳米体系的性质。第三阶段开始于 1994 年。在这一阶段，纳米组装体系的设计和成为纳米材料研究的主要内容。正如 Richard Feynman 在 20 世纪 60 年代曾经预言的那样“如果有一天人们按照自己的意愿排列原子和分子，那将会产生怎样的奇迹？”^[2]。人们开始根据需要按自己的意愿设计、组装新的纳米体系，以纳米颗粒以及纳米丝，纳米管为基本单元在一维、二维和三维空间组装具有纳米结构的体系。包括纳米阵列体系、纳米嵌镶体系、介孔与纳米颗粒复合体系和纳米颗粒膜等。对纳米阵列体系的研究为以后纳米器件的制作进行前期准备，对纳米器件的发展具有重要意义。介孔与纳米组装体系和颗粒膜也是当前纳米组装体系重要研究对象，主要设计思想是利用小颗粒的量子尺寸效应，根据需要对材料整体性能进行剪裁、调整和控制达到常规不具备的奇特性质，这方面的研究将成为世纪之交乃至下一个世纪引人注目的前沿领域。纳米颗粒与

介孔固体组装体系近年来出现了新的研究热潮。人们设计了多种介孔复合体系，不断探索其光、电及敏感活性等重要性质。这种体系一个重要特点是既有纳米颗粒本身的性质，同时通过纳米颗粒与基体的界面耦合，又会产生一些新的效应。根据人们的需要可以组装多种多样的介孔复合体。这种体系可划分为无机介孔和高分子介孔复合体两大类，纳米颗粒可以是金属、半导体、氧化物、氮化物、碳化物等。

从总体上看，目前对很多纳米体系的结构及性能研究都处于起步阶段，虽然涉足很多领域但不够深入。现阶段对纳米材料的研究应从以下方面入手：纳米材料合成新方法的研究以及各种纳米体系的制备技术的提高；研究纳米材料特殊性能以及特殊性能与其尺寸，结构，组成等物理常数之间的关系；纳米材料的应用研究；纳米材料结构、性能信息的表征和检测等。

§ 1.1.3 纳米材料的特殊性能

1. 纳米材料的表面效应

纳米材料的表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化^[7]。纳米粒子粒径在 10nm 以下，将迅速增加表面原子的比例，当粒径降到 1nm 时，表面原子数比例达到约 90% 以上，原子几乎全部集中到纳米粒子的表面^[8]。由于纳米粒子表面原子数增多，表面原子配位数不足和高的表面能，使这些原子易与其它原子相结合而稳定下来，故具有很高的化学活性。利用表面活性，金属超微颗粒可望成为新一代的高效催化剂和贮气材料以及低熔点材料。

2 . 纳米材料的小尺寸效应

随着纳米颗粒尺寸的减小，所包含的原子数很少，在一定条件下会引起颗粒性质的质变，致使纳米材料的光、热、电、磁等性质不同于通常有无限个原子组的块状物质。这种由于颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化

称为小尺寸效应。由于纳米材料的小尺寸效应而产生如下一些新奇的性质：

(1) 特殊的光学性质

当铂纳米颗粒小于光波波长的尺寸时，即失去了原有的金属光泽而呈黑色。事实上，所有的金属在超微颗粒状态都呈现为黑色。尺寸越小，颜色愈黑，由此可见，金属超微颗粒对光的反射率很低，通常可低于 1%，大约几微米的厚度就能完全消光。利用这个特性可以作为高效率的光热、光电等转换材料，可以高效率地将太阳能转变为热能、电能。此外又有可能应用于红外敏感元件、红外隐身技术等。

(2) 特殊的热学性质

纳米粒子的熔点可远低于块状金属。固态物质在其形态为大尺寸时，其熔点是固定的，超细微化后却发现其熔点将显著降低，当颗粒小于 10 nm 量级时尤为显著。例如，金的常规熔点为 1337 K，当颗粒尺寸减小到 10 nm 时，则降低 27 K，2 nm 尺寸时的熔点仅为 600 K 左右；银的常规熔点为 943 K，而超微银颗粒的熔点可低于 373 K。因此，超细银粉制成的导电浆料可以进行低温烧结，此时元件的基片不必采用耐高温的陶瓷材料，甚至可用塑料。采用超细银粉浆料，可使膜厚均匀，覆盖面积大，既省料又具高质量。

(3) 特殊的磁学性质

小尺寸的超微颗粒磁性与大块材料显著的不同，过渡金属和铁磁性纳米粒子的磁矫顽力增大，表现出超顺磁性。大块的纯铁矫顽力约为 80 A/m，而当颗粒尺寸减小到 16 nm 时，其矫顽力可增加 1 千倍，若进一步减小其尺寸，大约小于 6 nm 时，其矫顽力反而降低到零，呈现出超顺磁性。利用磁性超微颗粒具有高矫顽力的特性，已制成高贮存密度的磁记录磁粉，大量应用于磁带、磁盘、磁卡以及磁性钥匙等。利用超顺磁性，人们已将磁性超微颗粒制成用途广泛的磁性液体。

(4) 特殊的力学性质

因为纳米材料具有大的界面，界面的原子排列是相当混乱的，原子在外力变形的条件下很容易迁移，因此表现出甚佳的韧性与一定的延展性，使陶瓷材料具有新奇的力学性质。陶瓷材料在通常情况下呈脆性，然而由纳米超微颗粒压制成的纳米陶瓷材料却具有良好的韧性。研究表明，人的牙齿之所以具有很高的强度，是因为它是由磷酸钙等纳米材料构成的。呈纳米晶粒的金属要比传统的粗晶粒金属硬 3~5 倍。至于金属—陶瓷等复合纳米材料则可在更大的范围内改变材料的力学性质，其应用前景十分宽广。

(5) 纳米粒子表面产生特殊的电磁效应，进而产生特殊的光谱效应。如由于晶格畸变引起的振动力常数的增大导致 IR 谱峰宽化并发生蓝移。纳米材料的拉曼光谱中既包含了体相振动模式的贡献，也包含了表面振动模式的贡献，由于颗粒尺寸减小导致颗粒表面不饱和配位的断键原子增多，离子性增强，因此表面振动模式的贡献使拉曼谱带中低频声子振动模式的谱带宽化且红移^[8]。当纳米粒子的尺寸小于激发线波长时，拉曼光谱出现新的谱带^[9]。

超微颗粒的小尺寸效应还表现在超导电性、介电性能、声学特性以及化学性能等方面。

3. 纳米材料的量子尺寸效应

当纳米粒子的尺寸下降到某一值时，金属粒子费米面附近电子能级由准连续变为离散能级；并且纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据的分子轨道能级和最低未被占据的分子轨道能级，使得能隙变宽的现象，被称为纳米材料的量子尺寸效应。例如，导电的金属在超微颗粒时可以变成绝缘体，磁矩的大小和颗粒中电子是奇数还是偶数有关，比热亦会反常变化，光谱线会产生向短波长方向的移动，这就是量子尺寸效应的宏观表现。因此，对超微颗粒在低温条件下必须考虑量子效应，原有宏观规律已不再成立。在纳米粒子中处于分立的量子化能级中的电子的波动性带来了纳米粒子的一系列特殊性质，如高的光学非线性，特异的催化和光催化性质等。当纳米粒子的尺寸

与光波波长，德布罗意波长，超导态的相干长度或与磁场穿透深度相当或更小时，晶体周期性边界条件将被破坏，非晶态纳米粒子的颗粒表面层附近的原子密度减小，导致声、光、电、磁、热力学等特性出现异常。电子具有粒子性又具有波动性，因此存在隧道效应。近年来，人们发现一些宏观物理量，如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦显示出隧道效应，称之为宏观的量子隧道效应。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子、光电子器件的基础。例如，在制造半导体集成电路时，当电路的尺寸接近电子波长时，电子就通过隧道效应而溢出器件，使器件无法正常工作，经典电路的极限尺寸大概在 0.25 微米。目前研制的量子共振隧穿晶体管就是利用量子效应制成的新一代器件。

由于纳米粒子细化，晶界数量大幅度的增加，可使材料的强度、韧性和超塑性大为提高。其结构颗粒对光、机械应力和电的反应完全不同于微米或毫米级的结构颗粒，使得纳米材料在宏观上显示出许多奇妙的特性，例如：纳米相铜强度比普通铜高 5 倍；纳米相陶瓷是摔不碎的，这与大颗粒组成的普通陶瓷完全不一样。纳米材料从根本上改变了材料的结构，可望得到诸如高强度金属和合金、塑性陶瓷、金属间化合物以及性能特异的原子规模复合材料等新一代材料，为克服材料科学研究领域中长期未能解决的问题开拓了新的途径。

§ 1.2 纳米材料科学中的谱学研究进展^[10]

纳米材料的特殊性质与其微观结构有着密切的关系，搞清纳米材料的微结构对了解纳米材料的特性及其应用十分重要。因此，对纳米材料的结构和性能表征是纳米科技最重要的研究课题之一。在众多的表征手段中，谱学方法独树一帜，通过各种谱学技术，不仅可以探知其微观结构的信息，还可以了解纳米材料的许多性质，特别是光学方面的性质。

电磁波的范围覆盖波长最短的 γ 射线到波长达数米的无线电波。不同波段的电磁波其频率或能量不同，与物质发生不同的相互作用，其检测方法也不同。根据不同波段的电磁波段建立了多种谱学分析方法，如表 1-1 所列。

随着检测技术和计算机技术的发展，在每一个波段都可形成多种表征方法。除了以上较常用的光谱方法外，还有很多其它谱学分析方法，如光声光谱法，激光吸收光谱法，正电子湮没光谱，远红外光谱等。就目前用于纳米材料的谱学表征方法来看，基本上都在上述范围之内。

Table. 1-1 Electromagnetic wave and spectral analysis methods

电磁波	波长范围 ^[11]	跃迁类型	光谱分析方法
γ 射线	$5 \times 10^{-3} \sim 0.14 \text{nm}$	原子核跃迁	γ 射线光谱学，穆斯堡尔谱
X 射线	$0.001 \sim 10 \text{nm}$	内层电子跃迁	<ul style="list-style-type: none"> X 射线光谱学, X 射线荧光分析 X 射线吸收分析, X 射线散射法 X 射线光电子能谱
真空紫外线	$10 \sim 200 \text{nm}$	外层(价)电子	远紫外吸收光谱
紫外可见光	$200 \sim 750 \text{nm}$	外层(价)电子	紫外可见光谱和荧光光谱
红外线	$0.75 \sim 1000 \mu\text{m}$	分子振动/转动	红外光谱和拉曼散射谱
微波	$0.1 \sim 100 \text{cm}$	分子转动	微波吸收谱
射频	$1 \sim 1000 \text{m}$	电子自旋,核自旋	电子自旋共振波谱，核磁共振

§ 1.2.1 紫外-可见 (UV-Vis) 光谱

紫外-可见光谱是纳米材料谱学分析的基本手段。它分为吸收光谱、发射光谱和荧光光谱。

吸收光谱是指光子与基本粒子作用后，粒子从基态跃迁至激发态，选择性吸收某些频率的能量后所给出的光谱。通过 UV-Vis 谱中吸收峰位置的变化可以直接得到纳米材料的能级结构变化。通过对纳米材料光吸收的研究发现，与常规材料相比，出现了一些新的现象。如纳米 ZnS 半导体粒子的吸收谱显

示它的吸收阈值与体相 ZnS 相比发生蓝移,颗粒尺寸越小,吸收波长越短^[12]。在许多纳米体系中都有这种现象,如 GeO₂-SiO₂ 纳米复合材料^[13]、Al₂O₃ 纳米粒子^[14]等。另外,与常规材料相比,有些纳米体系会出现一些新的吸收谱带。如纳米 Al₂O₃ 在 200-850 nm 波长范围有六个吸收带,与大块的 Al₂O₃ 晶体有很大差别^[14]。纳米材料的这种特性一方面归因于小尺寸效应,当半导体纳米粒子半径小于或等于激子半径时,会出现激子光吸收带;另一方面由界面效应引起,由于表面原子增多,使得界面存在大量的缺陷,有可能形成一些高浓度的色心,使纳米固体呈现新的吸收谱带。此外,人们利用吸收光谱表征了棒状金纳米粒子随机分布和定向分布对光吸收性质的影响^[15],以及制备长度与横截面积之比可控的棒状金纳米粒子时,它的纵横比及颗粒大小对光吸收性质的影响^[16]。UV-Vis 吸收光谱也是监测胶体纳米粒子形成过程最常用的方法之一。如在用 H₂PtCl₆ 合成 Pt 纳米粒子时,开始的 PtCl₆²⁻在 260 nm 处有一吸收峰,随着 PtCl₆²⁻被逐渐还原,此吸收峰负移,直至最后完全消失,表明 PtCl₆²⁻已被完全还原为 Pt⁰^[17-18]。

当离子处于高能态时很不稳定,在短时间内会从高能态跃回低能态,将吸收的能量以光的形式释放,即得到发射光谱。目前对纳米半导体发光性质的表征主要是通过 UV-Vis 光谱进行。通过对纳米体系的发射光谱研究发现,由于纳米材料的量子尺寸效应,随着粒子尺寸减小,结构发生了变化,从而对纳米晶体半导体的发光产生很大影响。例如半导体硅是一种间接带隙的半导体材料,在通常情况下,发光效率很低,但是,当硅晶粒尺寸减小到 5 nm 或更小时,能带结构发生变化,带边向高能态迁移,可观察到很强的可见光发射。Ge 纳米晶、CuCl 纳米晶、Mn 纳米晶等都具有这种发光显著增强的现象。另外通过发射光谱也发现一些纳米体系与常规材料相比,有新的发光带产生,如 TiO₂ 纳米晶^[19]、纳米非晶氮化硅^[20]。其它如 Al₂O₃、SiO₂、SnO₂、CdS、CuCl、ZnO、Bi₂O₃、Fe₂O₃、CuSO₄ 等,当尺寸减小到纳米量级时,同

样观察到常规材料中不存在的发光现象。虽然通过发射光谱发现了纳米材料的上述特殊现象，但其根本原因仍不十分清楚，通常认为是由于电子跃迁定则、量子限域效应、缺陷能级和杂质能级等各种因素造成的。

荧光光谱是指在激发下，电子跃迁至单重激发态，并以无辐射弛豫方式回到第一单重激发态的最低振动能级，由此再跃回基态或基态中的其它振动能级时所发出的光。荧光光谱主要用来对纳米材料特别是纳米发光材料的荧光性质进行表征。如用荧光光谱研究了平均尺寸为 4 nm 的 ZnS:Mn 晶体的荧光性质，发现荧光强度及荧光寿命与常规材料相比都有很大变化。发光寿命缩短 5 个数量级而荧光效率并不降低^[21]。在其它体系如 Eu²⁺ 掺杂的碱土金属卤化物、Eu²⁺ 掺杂的硫属化物等也有这种现象^[22]。但这种效应仍处于争论之中，一些报道发现在 Mn:CdS 及 Mn:ZnS 中有重现性，而另一些报道则称在 Mn:CdS 中没有这种现象^[23-24]。

UV-Vis 光谱除了用于以上光学性质的表征外，通过紫外可见光谱特别是与 Mie 理论计算结合，还能够获得关于粒子颗粒度、结构等方面的许多重要信息，亦是表征液相金属纳米粒子的最常用技术。

§ 1.2.2 红外 (IR) 光谱

红外光谱可分为近红外 (0.75~2.5 μm)、中红外 (2.5~25 μm) 和远红外 (25~1000 μm) 三个区，但研究最多的是中红外光谱。红外光谱主要研究在振动中伴随有偶极矩变化的化合物，只有这种振动才具有红外活性。目前，最常用的是傅立叶变换红外光谱 (FTIRS)，主要集中研究纳米氧化物、氮化物和纳米半导体等材料^[25-29]。在纳米材料研究中，红外光谱可提供纳米材料中的空位、间隙原子、位错、晶界和相界等方面的信息。在纳米粉末制备过程中，可以用 FTIRS 来表征结构的变化。例如在纳米硅材料中，氢、氧的存在方式与结构的关系对纳米硅的发光机理有重要意义。红外吸收光谱可以作

为纳米硅粉末制备过程中探测硅中氢、氧存在方式的手段。通过对纳米硅粉末中的氢和表面氧化所引起的氧的存在情况分析表明，由于纳米硅粉末中表面原子活性大，有氧化现象。存在 $(\text{H}_2\text{-Si})_n$ 原子团和 HSiH 两种类型的硅氢结构。前者是一种不稳定结构，退火温度达 600 时分解，红外吸收峰消失^[30]。

FTIRS 还常用来研究纳米材料与一般材料表面性质的差别。利用有机小分子本身能给出较强的红外信号，又对所处的环境十分敏感的特点，通过它们在纳米材料和一般固体材料上吸附时，红外吸收频率和强度变化来探测它们表面性质的差异。通常认为晶体的形状并不会对它的化学性质有很大的影响，但是当晶体尺寸在 1-10 nm 时，形状会显著影响它们的化学性质。孙世刚研究小组运用电化学原位 FTIRS 反射光谱于 1996 年首先发现 Pd、Pt、Rh、Ru 等铂族金属及其合金 PtPd、PtRu 等纳米膜材料具有异常红外效应，即 CO 、 SCN- 、 CN- 等物种吸附在由这些膜材料组成的电极表面给出异常的红外光谱特征（与吸附在相应的本体金属电极表面相比较）：谱峰方向倒反，强度显著增强和半峰宽增大^[31-38]。图 1-2(a)(b) 分别是吸附在本体 Pt 电极和 Pt 纳米薄膜电极（以玻碳为基底）上 CO 的电位多步阶跃傅立叶变换红外（MSFTIR）光谱图^[32]，可以看到，在本体 Pt 电极上，位于 2075 cm^{-1} 附近的线型吸附态 CO_L 的吸收峰是向下的，但是在 Pt 纳米薄膜电极上， CO_L 的谱峰方向发生倒反（向上），且强度显著增大，半峰宽也增加，即表现出异常红外效应。从目前的研究来看，这是一种纳米尺度效应，主要取决于纳米膜的组成、结构和厚度。有关异常红外效应的研究涉及材料、光谱学、表面化学和物理等多个领域，已成为当前热点之一^[39]。

傅立叶变换远红外光谱（FT-far-IR）可用于检验金属离子与非金属离子成键、金属离子的配位等化学环境及变化。同时，远红外也是精细结构分析的一种有效手段。但目前应用并不是很多。

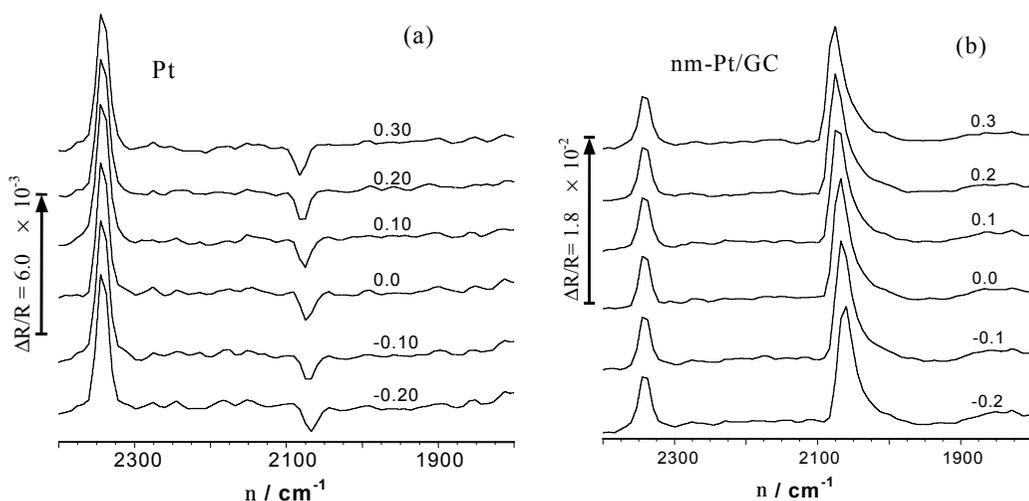


Fig. 1-2 MSFTIR spectra for CO adsorbed on (a) Pt and (b) nm-Pt/GC electrodes, 0.5mol L H₂SO₄, E_R = 0.7 V (SCE), E_S is indicated for each spectrum [39]

§ 1.2.3 拉曼 (Raman) 光谱

拉曼光谱是分子对可见单色光的散射所产生的光谱。当单色光被物质散射时，散射光中不仅存在与入射光同频率的谱线（瑞利散射光），还存在频率向正负方向发生相同位移且强度只有瑞利散射强度的 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 的谱线，称为拉曼散射光。拉曼光谱是一种研究物质结构的重要方法，特别是对于研究低维纳米材料，它已经成为首选方法之一。拉曼光谱具有灵敏度高、不破坏样品、方便快捷等优点。拉曼光谱产生的条件是某一简谐振动对应于分子的感生极化率变化不为零。

拉曼频移与物质分子的转动和振动能级有关，不同物质有不同的振动和转动能级，产生不同的拉曼频移。利用拉曼光谱可以对纳米材料进行分子结构分析、键态特征分析和定性鉴定等^[40-44]。

纳米材料中的晶界结构比较复杂，与材料的成分、键合类型、制备方法、成型条件以及热处理过程等因素均有密切的关系，拉曼频率特征可提供有价值的结构信息。李颖等^[45]对 2~40 nm 不同粒径的纳米锐钛矿及微米级和天然

锐钛矿分别进行了拉曼光谱研究。结果表明,随着晶粒尺寸的减小,谱带强度大幅降低,并发生蓝移;515 和 637 cm^{-1} 处谱带蓝移达到一个最大值后,当粒度继续减小时却发生红移,但 396 cm^{-1} 的谱带随粒度减小不发生明显位移,这些现象反映了纳米材料结构的复杂性。

另外,LD Zhang 等对纳米 TiO_2 的结构用拉曼光谱进行了详细的表征^[46]。常规 TiO_2 的不同相结构即金红石结构和锐钛矿结构的拉曼活性振动模式具有较大差异。根据不同温度烧结的纳米 TiO_2 拉曼谱可以分析其相结构。图 4 为不同烧结温度下纳米 TiO_2 块体的拉曼谱。由图可知,随着烧结温度的升高,拉曼谱的谱线数目、位置、谱峰高度均有变化。通过纳米 TiO_2 与常规 TiO_2 拉曼谱的比较,可以得到纳米 TiO_2 结构的变化情况。当烧结温度小于 773 K 时,纳米 TiO_2 的相结构为金红石和锐钛矿的混合相,而温度达到 1073 K 时,根据峰高变化和峰位的移动可以判断纳米 TiO_2 中存在的锐钛矿结构已完全转变成金红石结构。由此得到纳米 TiO_2 的相变温度为 1073 K,而常规 TiO_2 相变温度为 1273 K 左右,说明纳米尺度的相变温度一般比常规态的低得多。

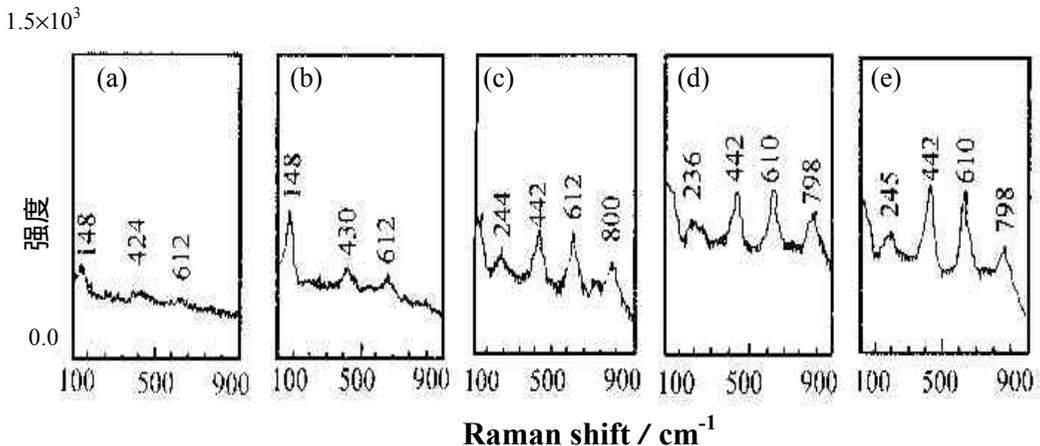


Fig. 1-3 Raman spectra of TiO_2 at different sintered temperature (a)623K;(b)773K;(c)1073K;(d)1173K;(e)1273K [46]

§ 1.2.4 穆斯堡尔(Mossbauer)谱

穆斯堡尔谱对应于原子核的跃迁。在固体中处于激发态的核回到基态时

无反冲地放出光子，这种光子被处于基态的同种核（又称吸收体）无反冲地共振吸收给出的谱，称为穆斯堡尔谱。由于原子核与其核外环境（核外电子、近邻原子及晶体结构等）之间存在细微的相互作用，即超精细相互作用，因此穆斯堡尔谱是研究物质微观结构的有效手段，特别是对铁磁材料超精细相互作用的测定具有很高的分辨本领。在纳米材料研究中主要用于研究纳米尺寸的微晶、薄膜和块体材料表面及界面磁性。可提供的重要信息包括：材料中原子结构的排列、超精细场分布、磁结构、超顺磁性、超铁磁性和动力学效应等^[47-52]。如 Kataby K 等^[53]用 Mossbauer 谱对 Fe 表面组装有表面活性剂的体系进行了研究，由于在自组装前后 Fe 磁性不同，因而它的 Mossbauer 谱线发生了变化，据此可以研究 Fe 与表面活性剂的成键情况。

穆斯堡尔谱在纳米材料中的一个重要应用是利用 Mossbauer 谱对结构的灵敏性，可用来分析纳米粉体相的组成。特别是对机械球磨法制备纳米粉体，可以用 Mossbauer 谱分析在球磨过程中，纳米结构的形成状况，如研究合金成份分布是否均匀；合金组分是否成为颗粒的一部分，还是只存在于颗粒的边缘等。文献^[54]用穆斯堡尔谱研究了掺铁的 SnO₂ 纳米粉体在各种处理温度下的物相组成的变化过程。

§ 1.2.5 正电子湮没 (Positron annihilation) 谱

正电子湮没是指正电子射入凝聚态物质中，与周围达到热平衡后，与电子湮没，同时发射出 γ 射线。正电子湮没技术对原子尺度的缺陷十分敏感，因此，它是研究纳米微晶材料结构和缺陷的一种十分有效的手段。纳米材料中如果含有空位、位错或空洞等缺陷时，由于这些缺陷会强烈吸引正电子，使得正电子湮没产生一定的时间延迟（即正电子寿命），通过对正电子湮没图谱的分析可以知道正电子寿命，从而提供纳米材料的电子结构或者缺陷结构的一些有用信息。正电子湮没是研究纳米金属和纳米陶瓷界面结构的有力工具

[55-59]。

§ 1.2.6 光声 (Photoacoustic) 光谱

以一定频率的光照射到样品上，产生同频的声波，由敏感元件（微音器或压电元件等）检测，通过微弱信号检测技术，就可以得到反映物质内部结构及成分含量的光声光谱。光声光谱的信号由于受热辐射的影响很小，因此具有较高的灵敏度。纳米 CoTiO_3 的光声光谱在可见光区的吸收随着尺寸的增加会发生强度和峰位的变化。谱峰的这些变化显示了纳米材料的小尺寸效应、量子尺寸效应、晶场效应、表面效应等特征。也反映了尺寸大小对纳米材料性质的影响^[60]。光声光谱的结果有助于我们对纳米材料内在物理性质的深入认识，同时也为纳米材料的应用提供一种理论基础。

傅立叶变换红外光声光谱是一种新的测量技术。它不受测试样品的形状和形态限制，因此它不需要稀释剂和压片处理，能保证纳米材料在原始状态下进行测试，可以直接表征纳米粉末的红外吸收谱。傅立叶变换红外光声吸收光谱反映了材料的吸收性质，原子的排布及振动模式，因此光声吸收可以研究界面微观机制，晶格结构，杂质缺陷态等，正在成为纳米材料表征的一个重要工具^[61-62]。

除了以上常用的谱学表征方法外，还有其它一些重要的表征方法，如透射电子显微镜 (TEM)、扫描探针显微镜 (SPM)、X-射线衍射 (XRD)、核磁共振 (NMR)、电子能谱 (XPS、AES) 等。目前对很多纳米体系的结构及性能研究都处于起步阶段，要想得到一种新型纳米材料的全面、可靠的结构、性能信息，往往需要多种表征手段结合起来进行分析。其中光谱方法是研究纳米材料的有力工具之一，是纳米科技中不可忽视的一个领域。但是就纳米材料的谱学表征来说，目前所用的方法基本上都是表征传统块体材料所用的方法。这些表征方法提供的是纳米颗粒的平均信息，很少能够检测到单个纳米颗粒

的性质，这就限制了对纳米材料固有性质认识的深度。如要获得胶体颗粒的信息，若能直接测定悬浮液中纳米颗粒的尺寸、化学性质等得到的结果将更可靠，而现在一般采用间接的方法来表征，很容易受到颗粒团聚、表面性质变化等因素的影响，使表征结果与其真实性质有一定的偏差。从块体到纳米材料，由于研究对象发生了很大的变化，因此对表征方法、表征技术及表征工具都提出了新的要求。要在纳米尺度上研究材料的结构及其性能，应该建立纳米尺度上的谱学检测和表征手段，发展新的谱学表征方法，应用新的谱学技术。如原位研究纳米结构的光、磁、电等性质以及纳米尺度上的化学反应过程、纳米颗粒的形成过程等。目前的表征手段还远不能满足纳米材料研究工作的需要。人类对纳米材料的认识才刚刚起步，对其进行有效的表征显得尤其重要，表征技术的突破必将大大推动人类对纳米空间的认识过程。这也为光谱分析方法的发展提供了一次历史性的机遇，只有不断地提高和发展谱学分析方法和技术，才能更好地为纳米科技提供有力的支持。

§ 1.3 过渡金属纳米粒子的制备

任何纳米材料的研究都必须以纳米材料的制备为基础，因此纳米材料的制备是纳米科技最重要也是最基本的研究内容之一。纳米粒子的制备方法可简单分为物理制备方法和化学制备方法。物理制备法主要有：机械粉碎法、蒸发冷凝法^[63-64]、溅射法^[65-66]、激光离解有机金属化合物法^[67-68]、冷冻干燥法，激光聚集原子沉积法，非晶晶化法，离子注入法，爆炸烧结法，电火花放电法等。化学制备法主要分为以下几种：沉淀法^[69-75]，溶胶-凝胶法^[76-77]、化学还原法^[78-81]、水热和溶剂热合成法^[82-86]、微乳液法^[87-92]、模板合成法^[93-97]等。除了以上的物理和化学制备方法外，还有物理和化学相结合的制备方法，如喷雾法^[98]、化学气相凝聚法(CVD)^[99-104]、爆炸反应法^[105-106]、冷冻-干燥法^[107-108]、微波辐照法^[109-111]、辐射化学合成法^[112]等。

目前，催化剂是金属纳米粒子最重要的应用领域^[113-122]，此外，在光化学，化学传感器^[123]，纳米电子学，纳米光、电、磁器件方面也有重要的应用前景^[124-127]。所制备的金属纳米粒子尺寸，形状等因素对其催化性能有很大的影响，因此如何可控地制备纳米金属微粒一直是研究其应用的一大课题^[128-139]。当前金属纳米粒子的制备主要面临三方面的挑战：一是找到重复性好、能稳定存在和单分散性好的胶体制备方法；二是找到好的表征方法以阐明纳米粒子的微结构和性能；三是发展金属纳米粒子新的应用领域。

§ 1.3.1 过渡金属纳米胶体颗粒的稳定

在纳米粒子制备过程中，由于它们具有很大的比表面，表面活性使它们很容易团聚在一起形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体，从而减小体系总的表面能或界面能。用最常见的溶液法制备纳米级（1 ~ 100 nm）粒子时，由于布朗运动等因素阻止它们沉淀而形成悬浮液，这样的纳米粒子也称为胶体。在这种情况下，由于小微粒之间库仑力的作用，团聚仍可能发生。在许多情况下，胶体颗粒的团聚会改变金属纳米粒子的一些性质，如它们的催化活性等。因此在制备过程中保证胶体的稳定性和分散性是必须考虑的问题。一般是通过加入稳定剂产生与范德瓦耳斯力相反的斥力来保证胶体颗粒在溶液中的分散状态。稳定方法主要有以下几种：

1. 静电稳定：在制备过程中加入适当的电解质作分散剂，如卤化物，羧酸盐等，使纳米粒子表面吸引异电离子形成双电层（图 1-4），通过双电层之间的库仑排斥作用克服粒子之间的范德瓦耳斯力，实现纳米粒子分散的目的。这种稳定方法对破坏电双层的因素很敏感。因此，有效控制胶体体系的条件才能保证这种静电稳定^[138, 140-141]。

2. 空间力稳定：为了防止分散的纳米粒子团聚，也可加入表面活性剂，使其吸附在电极表面形成微胞状态。它们的亲水端扩展到溶液中并与溶液相

互作用。这种相互作用增加了体系的自由能并产生一个能量位垒防止粒子靠近。由于活性剂的存在而产生了粒子间的斥力，使得粒子间不能接触，从而防止胶体的团聚（图 1-5）。可以看出，与静电稳定相比，静电稳定主要用于水溶液，而空间力稳定在水或非水介质中都是有效的。表面活性剂的长度和性质会影响胶体颗粒表面保护层的厚度，因此不同大分子的稳定效果是不同的。空间稳定方法在分散高浓度粒子时特别有效^[142-143]。

3. 静电力 - 空间力稳定：就是把静电稳定和空间力稳定两种方法结合起来分散纳米粒子的方法。这种稳定方法一般通过使用离子表面活性剂来实现。这种表面活性剂的一端是极性相当高的亲水性原子团组成，这样可以在纳米粒子周围形成一双电层起到静电稳定作用，而另一端是非极性的长链烷烃组成可以产生空间上的斥力^[140,144]。

4. 通过配体或溶剂稳定：就是利用传统的配体与金属配位作用来使过渡金属微粒稳定。如：磷化氢^[145-146]，硫醇^[147-148]，胺^[149-151]，一氧化碳^[152]等。有时在纳米粒子合成时仅仅有溶剂分子就可以起到稳定纳米粒子的作用，如在四氢呋喃或硫醚中不加任何静电和空间力稳定剂就可以合成出分散性很好的 Ti^[153-157]和 Ru^[158]纳米粒子。

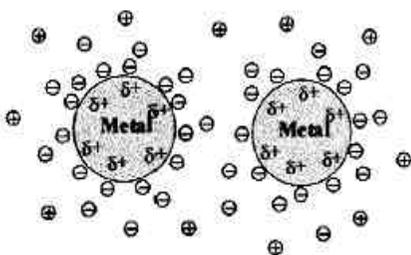


Fig. 1-4 Schematic representation of electrostatic stabilization of metal colloid particles

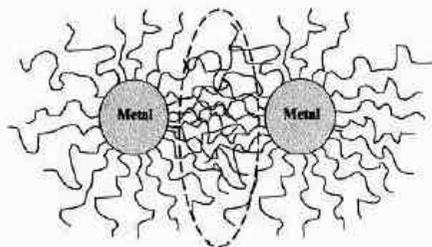


Fig. 1-5 Schematic representation of steric stabilization of metal colloid particles

§ 1.3.2 液相中金属纳米粒子的制备

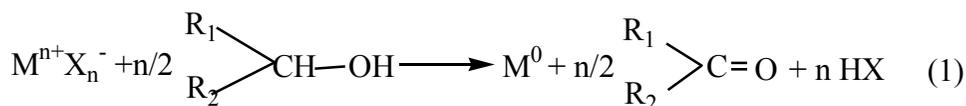
金属纳米粒子的制备从大的方面来说有两种方式。一种是采用物理方法把大块金属材料通过机械手段细分为纳米粉末(Top down) ;另一种是采用化学方法通过金属原子的成核、生长来合成纳米粒子(Bottom up)。通常物理方法得到的金属纳米粉的尺寸分布比较宽,而化学方法,如过渡金属盐的还原可以很有效地控制所制备金属纳米粒子的尺寸,因此化学法是制备金属纳米粒子的主要方法。归纳起来,液相法制备金属纳米粒子的方法可分为五类:1. 过渡金属盐的化学还原法;2.热、光化学或声化学分解法;3. 有机金属化合物的配体还原和置换法;4. 电化学还原法。

§ 1.3.2.1 金属盐的化学还原法

过渡金属盐在溶液中的化学还原是制备金属胶体纳米粒子应用最广的化学方法。事实上这种方法在应用上也是非常简单的。还原金属盐所使用的还原剂种类很多,如气态的氢气、一氧化碳,氢化物或盐如硼氢化钠、柠檬酸钠,还有还原性的醇等。按照还原剂的种类可把金属盐的化学还原分为四类:

1. 醇的还原

许多过渡金属盐都可以与醇加热回流后被还原。在这类制备方法中,醇起到双重作用,它们既是溶剂,同时也是还原剂。通常,具有有效还原效果的醇都含有 α -H。因此甲醇、乙醇、2-丙醇都是很好的还原剂,而特丁醇没有还原效果。在还原过程中,醇被氧化为相应的羰基化合物。醇的还原反应一般有水的参与才更有效。该反应如式 1 所示:



Hirai 等在醇的水溶液中制备了 Rh、Pt、Os、Ir 等过渡金属的纳米粒子。这些胶体粒子都是用有机聚合物或低聚体来稳定,如聚乙烯醇(PVA)、聚乙

烯吡咯烷酮 (PVP)、聚乙烯醚 (PVE) 或环糊精等^[159-164]。其它各种聚合物, 如多元酸、聚合电解质等以及 PVP 和 PVA 共用在制备 Pd、Pt 和 Au 纳米粒子中作稳定剂也得到了很多研究^[165-168]。

近年来, 几个研究小组对影响纳米粒子尺寸分布的因素进行了研究。研究的对象包括所使用稳定剂的结构, 稳定剂和还原剂的比例, 所用醇的种类, 金属前驱体的种类, 溶液 pH 值, 以及反应温度等^[169-177]。研究表明, 当所使用的醇具有较高的沸点时, 还原 H_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 及 RhCl_3 所制备的纳米粒子较小^[169-171, 175]。同样, 在 H_2PtCl_6 和 PtCl_2 还原过程中加入适量的 NaOH 会使制备的纳米粒子尺寸减小^[174]。事实上, 温度对所合成的纳米粒子尺寸也有很大影响, 对 H_2PtCl_6 醇溶液用微波快速加热能够制备出几乎是单分散的 Pt 纳米粒子。

2. 氢和一氧化碳还原

在制备过渡金属纳米粒子中, 氢是应用最多的还原剂之一。例如在用 PVA 做稳定剂制备 Au、Ag、Ir、Pt、Pd、Rh 及 Ru 胶体溶液时都可以用氢还原它们相应的金属盐而得到。Boutonnet 等^[178-179]利用氢在微乳液中合成了 Ir、Pt、Pd、Rh 等过渡金属纳米粒子。Larpent 等^[180-181]用三磺酸盐表面活性剂做分散剂, 用氢气还原 RhCl_3 溶液制备出了 Rh 纳米粒子。还可以用相转移方法来制备 Rh 纳米粒子, 首先用氢气还原含有三辛基胺 ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$) 的 RhCl_3 水溶液, 然后再通过相转移把 Rh 微粒萃取到另一有机相 CH_2Cl_2 中形成稳定的 Rh 胶体。三辛基胺在这里既是相转移试剂, 同时又是稳定剂^[182-184]。国内的刘汉范等^[185]运用高分子基体效应结合冷冻干燥技术实施了金属簇 (Pt, Rh 等) 的宏量合成, 解决了金属簇或金属胶体无法宏量合成的难题。Finke 等^[185-191]用氢气还原 Ir 和 Rh 的有机金属配合物来制备金属纳米粒子, 并且用阴、阳离子对 $(\text{Bu}_4\text{N}^+)/\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}^{9-}$ 产生的静电稳定作用来稳定所制备的零价金属微粒。用这种方法制备的纳米金属微粒尺寸很窄, 几乎可以看作是单分散

微粒。

一氧化碳也可以作为还原剂来制备金属纳米粒子。Kopple 等^[192]用 CO 还原聚乙烯表面活性剂存在的 HAuCl_4 溶液得到了 Au 的胶体粒子。同样,用 CO 还原 PtO_2 可以得到 Pt 纳米粒子^[193]。

3. 氢化物还原

在用氢化物还原法制备过渡金属纳米粒子中,硼氢化物(NaBH_4 或 KBH_4) 是应用最多的氢化物。而稳定剂通常是表面活性剂或水溶性的聚合物。Hirai 等^[194]用这种方法制备了 Cu 纳米粒子,同时用 PVP、PVE、PVA 或其他各种多聚糖做稳定剂。PVP 作稳定剂,用这种方法也制备出了 Pt 纳米粒子^[195]。Mayer 等^[196-200]详细研究了在用 KBH_4 作还原剂制备 Ag、Au、Pt 和 Pd 胶体时稳定聚合物的影响。这些稳定剂包括阳离子聚合电解质,多酸,非离子聚合物等。近来也有人用 NaBH_4 作还原剂来制备 Au、Ag、Pt、Pd 和铜等金属纳米粒子,同时用枝状聚合物作稳定剂,这些大分子能够使制备的纳米粒子达到近乎单分散的分布^[201-209]。

除了在水溶液中制备外,也有人在有机溶剂中通过还原金属盐的方法制备过渡金属纳米粒子。第一种方法是在水溶液中用 NaBH_4 还原金属盐,蒸发除去水后把得到的胶体粒子重新分散到有机溶剂中,或者是利用纳米粒子的相转移法,从水相转移到有机相^[210-212]。另一类方法是在四氢呋喃(THF)溶液中用四烷基硼氢化物 ($\text{NR}_4(\text{BEt}_3\text{H})$) 还原VIB,VIIB,VIII 和IB 族金属的卤化物盐得到金属的胶体粒子^[213-215]。利用这种制备方法得到的纳米粒子在 1 ~ 10 nm 之间。这种方法的优点是可制备的金属范围很广并且可用于金属纳米粒子的大量制备。但它主要的缺点是所制备的样品纯度不高,事实上用 BEt_3H^- 作还原剂时制备出的金属纳米粒子中往往会含有 1-2% 的 B 元素。

4. 其它还原剂的还原

其它还原剂如肼或柠檬酸钠也常用于制备金属纳米粒子。在各种稳定剂

存在的条件下可制备 Au、Ag、Cu、Pd 等金属纳米粒子。

柠檬酸钠也是经常作为还原剂来制备过渡金属胶体。Turkevitch 等研究了用柠檬酸钠制备 Au 纳米粒子的成核和生长过程。在这种体系中，柠檬酸盐既是还原剂也是离子稳定剂。柠檬酸盐也用于制备 Ir, Pt 纳米粒子。但柠檬酸阴离子的一个很大缺点是在制备纳米粒子过程中会同时形成二羧酸类的中间物。这样不可避免地会影响所制备的纳米粒子的组成。近来 Finke 等人对这个领域进行了研究^[138]。

§ 1.3.2.2 热，光化学和声化学分解法

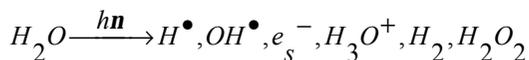
1. 热分解

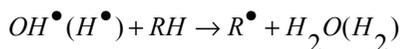
很多有机金属化合物都可以通过热分解得到相应的零价金属纳米粒子。如醋酸钼、乙酰丙酮化钼、卤化铂等前驱体可以通过热分解方法制备钼、钨有机溶胶^[226-227]。这种制备方法不需要加稳定剂，所用的溶剂具有比较高的沸点。可以得到比较大的粒子但尺寸分布较宽。

2. 光分解和辐射分解

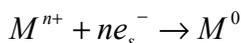
用光化学法合成金属纳米粒子可以通过两种途径：(1) 辐射作用产生的还原剂还原过渡金属盐；(2) 辐射作用降解有机金属络合物。辐射源一般是 X- 或γ-射线。辐射分解法的一个优点是在辐射过程中瞬间会生成大量均匀的原子，因此可以制备几乎是单分散的金属纳米粒子。Au、Ag、Ir、Pt、Pd、Cu 等均可以通过这种方法制备^[228-231]。通过辐射金属溶液会产生溶剂化电子或者水产生的 H^0 和 OH^0 ，这些物种会与溶液中其它分子作用产生新的活化物种从而还原金属盐，如下列各式所示：

活化物种产生：

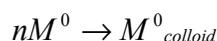




金属还原



胶体长大：



对含有甲酸钠的高氯酸铜 ($Cu(ClO_4)_2$) 溶液进行辐射, 产生的溶剂化电子还原 Cu^{2+} 可得到铜纳米粒子^[230]。同样, 辐射 $Pd(NH_3)_4Cl_2$ 和 2-丙醇可制备得到 Pd 纳米粒子^[231]。金属盐的 UV-vis 光解作用也是制备过渡金属纳米粒子的有效方法。例如在表面活性剂或聚合物存在下, 对反胶束中的 $Au^{[232-233]}$, $Ag^{[234]}$, $Pt^{[235]}$ 盐进行 UV-vis 照射可制备相应的金属纳米粒子。

2. 超声还原

声化学归因于声学的气穴现象, 引起液相介质中气泡的形成, 生长和破裂。在气穴形成过程中, 一些极端的条件如高温、高压和很快的降温速率可以用来制备金属纳米粒子。过渡金属盐的声化学还原经历三个过程: 活性物种的产生、金属的还原和胶体的长大。这三个过程在不同位置发生, 在气穴中, 高温高压条件可以使水高温分解为 H^\bullet 和 OH^\bullet ; 金属还原发生在气穴和溶液界面, 而胶体的长大在溶液中进行。

这种方法可以用来制备表面活性剂或聚合物稳定的 Au、Ag、Pt、Pd 等^[236-239]过渡金属胶体和纳米粒子。Nagata 等还研究了稳定剂和醇的加入对纳米粒子形成动力学的影响^[240-241]。由于金属盐的蒸气压很低, 因此还原不能在气相中进行, 而主要是在气穴/溶液界面及溶液中发生。Nagata 认为超声波分解可以使保护剂在溶液中形成烷基自由基, 这些烷基自由基与过渡金属盐反应形成零价金属。

§ 1.3.2.3 有机金属配合物的配体置换法

有些零价的金属配合物可以通过还原或配体置换的方法转变为金属的胶体溶液。

Bradley 等用这种方法制备了 PVP 稳定的 Pt 和 Pd 的有机溶胶。在常压下, 氢气还原 $\text{Pt}(\text{dba})_2$ ^[242] 和 $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ ^[243] 可以得到 2.5 nm 的 Pt 纳米粒子。而在 3 个大气压下还原可以得到 4 nm 的 Pt 纳米粒子。在醋酸纤维或硝酸纤维和四氢呋喃存在下用 CO 做还原剂还原 $\text{Pt}(\text{dba})_2$ 和 $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$ 时可以制备较小的纳米粒子(2 nm)^[244-245]。对含有烯类配体的配合物进行还原也可以用来制备金属胶体溶液。在 PVP、硝酸纤维或醋酸纤维存在下对 $\text{Ru}(\text{COD})(\text{COD}$ 为 1, 5 环辛二烯)进行氢化可以得到粒子尺寸为 1 nm 的 Ru 纳米粒子^[244-245]。 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 自发分解^[246]或在氢气氛下还原^[247]可以制备 PVP 稳定的纳米粒子。PVP 稳定的 Co、Cu 和 Au 等胶体都可以用这种方法合成^[248-249]。

§ 1.3.2.4 电化学还原法

M. T. Reetz 等^[250]发展了一种用电化学合成金属纳米粒子的方法, 通过这种方法可以得到尺寸可控的纳米粒子。

牺牲阳极的方法可以作为金属源, 在季铵盐存在下, 阳极被氧化。季铵盐在这里既是电解质也是稳定剂。阳极溶解的离子在阴极被还原得到金属纳米粒子。Reetz 等用这种方法合成了各种尺寸的纳米粒子。电化学方法制备纳米粒子的机理包括: (1) 阳极溶解形成金属离子; (2) 金属离子迁移到阴极; (3) 金属离子在阴极表面还原; (4) 在稳定剂稳定下纳米粒子长大; (5) 金属纳米粒子沉积。

这种方法的优点有: (1) 粒子尺寸可以通过改变电流强度进行控制(较高的电流强度能得到较小的粒子); (2) 纳米粒子的分离比较简单, 因为粒子在溶剂中沉淀形成; (3) 这种合成方法的产率高(>95%)。

电化学还原法适用于容易氧化的过渡金属如 Ni、Cu 等纳米粒子的制备。得到的胶体的溶解性（如非极性的戊烷到极性的水）可以通过改变保护剂的极性来调控^[251]。对于不太容易氧化的金属如 Pt、Rh 或 Ru，阳极不再提供金属离子源，而是用金属盐作为金属前驱体，通过电解把金属盐还原为金属纳米粒子。同时加入季铵盐做电解质和稳定剂。

§ 1.4 谱学电化学研究

§ 1.4.1 谱学电化学发展概述

电化学以两相荷电界面为其主要研究对象。在传统电化学中，电化学家大量使用稳态和暂态技术通过对电流、电量和电荷等的测量来表征电极/电解质界面的热力学性质和动力学过程^[252-254]。这些常规的电化学方法主要是利用电信号作为激励和检测手段^[252,253,255]，虽然具有灵敏度高以及能够进行定量分析的优点，但所得到的信息是电极表面上各种信息的平均总和，最终只能从宏观、经验的角度来进行分析和讨论，不具备分子水平分析的能力，无法确认大多数电极上反应的中间态，以及反应中间产物的结构和组成，从而难于获得令人信服的反应机理。随着电化学研究对象的扩大和研究程度的深入，迫切地需要具有分子水平分辨能力的研究方法。而一直在分子水平上开展研究的光谱学技术便逐渐与电化学技术逐渐融合在一起从而促使谱学电化学的产生。

1966 年 Feinleib^[256]首次观察到 NaCl 溶液中金和银电极表面的电反射效应，奠定了电化学原位紫外可见反射光谱的发展基础。原位振动光谱技术的第一个真正突破是表面增强拉曼散射现象的发现。Fleischman^[257]于 1974 年发现在经过电化学氧化还原过程(ORC)粗糙的银电极表面，吸附态吡啶的拉曼散射信号增强了 5~6 个数量级，这一发现开辟了表面增强拉曼散射光谱(SERS)研究新领域。进一步的发展则是 Bewick 等人^[258]于 1980 年成功地把红外光谱

用于固/液界面的原位研究。由于电极表面吸附物种的量往往很少(单层吸附仅约为 $10^{-8}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$),信号非常微弱,再加上溶剂分子对红外入射光大量吸收等因素,上述光谱方法用于固/液界面的原位检测,显然离不开其他领域技术上的进步和贡献,特别是以调制为手段的微弱信号检测技术的发展、激光的问世、超大规模集成电路的实现及计算机的普及等。此外,扫描显微技术,非线性光学技术,质谱,核磁共振谱等技术也先后被用于固/液界面电化学过程的表征和检测,取得了大量分子水平上的新数据,推动了电化学科学实现从宏观到微观,从唯象到理论,从统计平均水平到分子水平的突破^[259-262],从而加深了人们对电化学界面和过程的认识,并形成了一个重要的前沿学科——谱学电化学。近年来,谱学技术随着仪器的性能(特别是检测灵敏度)的不断提高和新技术的涌现,其应用范围不断扩展,将谱学方法和其它常规电化学方法结合的谱学电化学已成为从分子水平上原位表征和研究电化学体系的重要手段。总之,谱学电化学是以光子、电子和离子作为激励和检测的手段,通过反射、透射、散射、谐振等手段来检测电化学界面上的微观状态及其变化,它具有灵敏度高、检测速度快等优点,并能从分子水平提供所研究的对象在吸附、氧化还原、催化以及化学修饰等电化学过程的信息。

通常,根据谱学电化学能否被直接用于研究电极/电解质界面而分为原位(*in-situ*)和非原位(*ex-situ*)。

非原位谱学电化学方法以电子能谱为核心,例如:化学分析电子能谱(ESCA)、低能电子衍射(LEED)和 Auger 能谱(AES)等,它们主要用来观察电化学过程前后电极状态和结构的变化以及表面组成和价态的鉴别。这些测量一般在超高真空($<10^{-8}$ torr)中进行,因此电化学家们大力发展了真空转移技术^[263-265]。目前研究人员又发展了电化学表面的超高真空模拟^[266],即利用离子吸附等手段试图构造出与固/液界面相似的双电层结构来模拟实际体系。虽然真空转移技术已具有良好的精确度,但是在从电化学体系到真空环境的转移

过程中，电极表面结构仍可能发生变化，非现场技术所分析的界面与电解池中电极|溶液界面之间存在着区别。原位光谱电化学技术的建立和发展，很好地解决了这一问题。

原位谱学电化学方法以光学光谱为核心，以光子为探针，直接在反应条件下探测和显示微观状态及变化，从而在分子水平上原位了解电化学过程。在原位谱学电化学方法中，分子振动光谱技术是十分重要的一类，现在已有的分子振动光谱技术中应用较多的通常是红外光谱（IR）、拉曼光谱(Raman)以及近年来发展起来的二次谐波发生 SHG (Second Harmonic Generation)以及和频技术 SFG (Sum Frequency Generation)。近十年来这些技术又取得了令人鼓舞的进展。Weaver 及其合作者利用 STM 及 FTIR 观察比较了不同覆盖度下 CO 在单晶表面的吸附图象；非线性光学技术弥补了红外光谱在析氢电位研究的困难；另一种振动光谱方法拉曼技术，由于过渡金属缺乏足够的 SERS 效应而在这一领域长期难有作为，在金基底上沉积超薄(<5 atomic layers)过渡金属并获得 SERS 效应是一种尝试^[267]，随着 CCD 检测器和共焦显微拉曼谱仪的出现，拉曼光谱现已被成功地拓展到具有一定粗糙度的过渡金属^[268]。

§ 1.4.2 电化学原位红外反射光谱

自从 1980 年 A. Bewiek 首次将红外光谱成功地应用到固/液界面电化学原位研究以来，由于红外光谱在检测各种表面吸附物和成键方式等方面有独到之处，并且把人们对固/液界面的认识从宏观和唯象提高到了微观和分子水平，因此原位红外光谱得到了广泛的应用并且渗透到电化学的各个领域。

§ 1.4.2.1 红外光谱在固/液界面电化学体系中的实现

红外光谱用于固/液界面电化学过程的原位检测主要有三个障碍：

(1) 由于在电化学体系中所进行的研究大多是在水溶液体系中进行，因此

固/液界面溶剂分子会对红外光大量吸收；

(2) 表面吸附物种量少，满单层吸附仅为 $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，致使红外吸收微弱，检测信号很小；

(3) 红外光谱应用到固体电极表面必须采用反射光谱的方式，红外光能量会进一步损失。

这三个障碍使得常规的红外光谱如果直接应用到固/液界面时，红外检测信号非常小，对于极小量的吸附物种甚至检测不到，极大地限制了红外光谱在电催化研究上的应用。为了消除或尽可能地减少上述不利因素对红外检测的影响，主要采取了三种措施：

(1) 为了减少溶剂分子对红外光的吸收，对用于红外光谱实验的电解池进行改进，采用薄层电解池，电极表面必须是平面，与红外窗片(CaF_2 , ZnSe , Si , KRS-5 等)尽可能平行靠近，使两者之间的液层尽量薄且均匀。Vess 和 Wertz^[269] 经过详细研究发现只有当液层厚度小于 $130\mu\text{m}$ 时才能得到较高信噪比的红外光谱。这种设计允许红外光两次通过电解质溶液后有足够的能量。除了原位红外池的设计外，红外窗片的选择也很重要。一般有平板形、棱镜形和半球形三种红外窗片。与平板形窗片相比，使用棱镜形和半球形窗片情况下窗片反射造成的红外能量损失少，因此能够得到信噪比更好的谱图。但是平板形窗片在电解池装配上比较简单，而且便于改变红外光的入射角，同时在大多数情况下能给出足够的信噪比，因此一直被广泛采用。此外，减少红外反射损失的另一个有效措施是选择最佳的入射角。

(2) 为了克服表面吸附物种量少而给出红外检测信号小的问题，采取电位差谱的措施来解决。即在保持其它条件不变的情况下，仅改变电极电位采集单光束光谱，进行差减归一化后得到结果光谱。这样可以消除电极/窗片薄层中溶剂分子和环境气氛等背景红外吸收的影响，结果光谱就能反映电位改变时电极表面吸附物种和薄层中物质的变化情况。

(3) 针对红外反射信号弱的问题,通过采用信号调制技术来解决。根据调制方法的不同,目前主要有三种主要的电化学原位红外光谱方法,即电化学调制红外光谱法(EMIRS),差示归一化傅立叶变化红外光谱法(SNIFTIRS)和红外反射吸收光谱法(IRRAS)。

§ 1.4.2.2 CO 为分子探针的原位红外光谱研究

固体表面的分子吸附分为化学吸附和物理吸附两种,其区别在于吸附分子是否与固体表面形成化学键。对于物理吸附,由于吸附分子受表面影响小,在红外光谱上几乎表现不出吸附分子与表面相互作用的信息;而在前者情况下,由于吸附分子与表面形成某种键合,除出现新的表面吸附键的伸缩振动谱带外,还可以影响原来分子的振动频率,导致红外谱峰的位移。如果与表面发生化学吸附后分子的化学结构有所改变,相应的振动改变则更大。

在固/液界面电化学研究中,由于原位红外光谱在检测各种表面吸附物种和成键方式等方面有特殊的优势,使其成为电催化研究的一种重要谱学技术。在研究反应物种和电极表面相互作用过程中,由于吸附原子与金属催化剂表面成键的振动频率基本上位于远红外区,运用电化学原位红外光谱目前还难以在此区间获得满意的结果。为了解决这一难题,常常借助 CO、NO 的吸附或有机小分子解离吸附和氧化作为探针反应。其中 CO 分子结构简单,其化学及电子结构已得到清楚的认识。同时 CO 分子与过渡金属表面作用是强吸附,且对表面的物理和化学环境极其敏感,因此它是一种用于表面研究的典型的探针分子。已经积累的丰富数据使之成为一种用来研究表面的典型的探针分子。由于电极表面的化学性质会影响吸附在其表面的 CO 的键的强度,从而影响 CO 的红外吸收峰的峰位、半峰宽等特征。所以把 CO 作为一种探针分子可以间接地获取所研究的表面信息。红外光谱经常用于研究 CO 的吸附,主要在于 C-O 伸缩振动有很强的红外吸收,以及振动频率 ν_{CO} 强烈依赖于成键

情况和吸附状态。CO 分子除了作为探针工具来研究固体表面性质外还具有实际应用上的价值：(1) 在电催化研究中，CO 是有机小分子燃料在催化剂表面上的毒性中间体使其电氧化受到抑制，近年来随着人们对聚合物膜电解质燃料电池 (PEMFC) 阳极材料的优化研究不断加强，深入认识一氧化碳在电极表面上吸附和电氧化的过程就显得更加重要；(2) 可以采用电化学还原的方法把 CO 转化为各种有机化学物质；(3) CO 能与其它外来介质作用后吸附在金属表面，起到稳定金属表面的作用，从而影响金属的腐蚀速度。

对于过渡金属表面吸附态 CO 的红外振动频率(ν_{CO})随电极电位的移动的现象，主要有两种解释：

1. 从电极电位对 CO 与金属表面成键的影响来考虑。CO 分子在过渡金属表面的成键机制如图 1-6 所示。CO 在 Pt 和 Ru 等过渡金属电极表面吸附时，C 原子的 p 轨道孤对电子与电极表面的金属原子形成 σ 键，金属原子的外层 d 轨道上的电子又反馈到 CO 的反键轨道 π^* (d- π^* 反馈)，从而形成很强的化学吸附。红外能检测到的是 C-O 键的伸缩振动，键的强度越大，振动频率越高。d- π^* 反馈使 C-O 键削弱。电极电位升高，d- π^* 反馈也就减小，C-O 键的强度增大，振动频率升高。反之，电极电位降低，d- π^* 反馈增加，振动频率随之降低。这种振动频率随电极电位变化而移动的现象即电化学 Stark 效应 ($d\nu_{CO}/dE$)，已得到大量的研究^[270-272]，结果发现不同表面给出的 Stark 效应值不一样；不同的表面随吸附模式从线型吸附，桥式吸附到三重位吸附， $d\nu_{CO}/dE$ 依次增大。而且许多其他因素(支持电解质的种类和浓度，溶液的 pH 值等)也影响 $d\nu_{CO}/dE$ 的值，如 Pt 电极上 $d\nu_{CO}/dE$ 在 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中为 $30\text{cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ ^[273]，而在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaClO}_4$ 的甲醇中只有 $21\text{cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ ^[275]。Kunimatsu 等人^[274-276]还发现，当 CO 在不同电位区(氢区或双电层区)吸附到 Pt 电极上时，其红外谱峰随电极电位改变的变化规律不同，体现出共吸附的 H_{ad} ， H_2O_{ad} 等对 CO 吸附相应的影响。

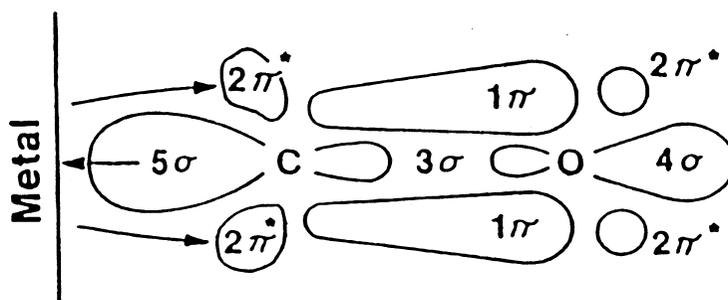


Fig. 1-6 Bonding of CO adsorbed on transition metal surface

2. 从吸附分子与局域静电场相互作用方面来理解（电场机理）。电场机理主要是指 CO 等吸附物种的可极化电子与强电场通过电化学双层的耦合作用。根据古依 - 恰帕门 - 斯特恩（Gouy-Chapman-Stern）双电层模型，如果电解质溶液的浓度很高（1M 数量级）时，在电极表面几个埃的距离内，大部分电势会随距离近似呈直线降低。可以推测在双电层区有很高的电场存在（ 10^9V/m^{-1} ）。当分子吸附到电极表面后，吸附物种可以看作是电介质，由于吸附分子处于双电层区间，通过吸附分子有很大的电位降，电场和吸附分子偶极矩之间的相互作用会导致振动频率的变化。

§ 1.5 本论文的研究目的与设想

纳米技术的出现标志着人类改造自然的能力已延伸到原子、分子水平。其中纳米材料的特殊性能使其具有诱人的应用前景。但是，人们真正意识到纳米材料在未来科技中的重要地位并进行大规模的研究是从 20 世纪 80 年代末才开始。因此可以说纳米材料是一个新兴的科学领域，离纳米材料的真正实用化还很远。纳米材料的许多性质还有待于深入的研究，特别是纳米材料的光、电、磁、催化等具有应用价值的性质还处在基础研究阶段。纳米粒子是最简单的纳米材料，也是纳米材料的基本单元。纳米粒子具有大的比表面积，表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加，小尺寸效应、

表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等导致纳米粒子的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于常规粒子，这使得其具有广阔的应用前景。其中，铂族金属具有较高的催化活性，在燃料电池中具有很大的应用价值，在各种载体上制备实用型的电催化剂一直是电催化研究中比较活跃的领域之一。由于催化反应一般是在催化剂的表面进行，因此纳米粒子的比表面较大是其作为电催化剂非常有利的一个因素。电催化性能研究是 Pt 纳米粒子的一个重要研究内容。同时，纳米电子学、纳米生物学等领域的发展要求各种电子器件及生物器件的尺寸微小化，集成度也越来越高，元件的尺寸将最终发展到纳米尺度。单纯利用机械方法已不能适应纳米器件发展的要求。随着纳米制备技术的提高，不同尺寸和形状纳米材料的制备将不再困难，因此纳米粒子将是构筑纳米结构体系的重要物质单元。利用纳米粒子的化学组装来建造纳米结构将是纳米器件发展的方向之一。

在纳米结构材料的光学性能研究中，红外光谱，紫外 - 可见光谱以及拉曼光谱是其主要的研究领域。其中，纳米固体材料的紫外 - 可见光的吸收带往往会出现蓝移或红移的现象，有时纳米固体还会出现一些比常规粗晶强的，甚至新的光吸收带。而固体表面的纳米结构会产生拉曼增强效应。在红外性质研究上，本研究小组于 1996 年首次发现了在玻碳基底上沉积的 Pt 纳米薄膜具有异常的红外反射光谱特征。随后发现 Pd、Rh、Ru 等铂族金属及其合金 PtPd、PtRu 等纳米膜材料均具有异常红外吸收特征，称之为异常红外效应，即与吸附在相应的本体金属电极表面相比，CO、SCN⁻、CN⁻等物种吸附在由这些膜材料组成的电极表面给出异常的红外光谱特征：谱峰方向倒反，强度显著增强和半峰宽增大。近来，本实验组用分子筛作模板制备了 Pd 纳米粒子，在这种孤立的纳米粒子上，能够得到增强红外吸收，即谱峰方向为正常吸收方向，但是谱峰的强度显著增强，半峰宽增大。这些发现有助于丰富和发展表面反射光谱理论，而且对于提高红外检测灵敏度，推动红外光谱学的发展，

同时对于深入认识纳米材料，特别是低维纳米材料的结构与特性，揭示有关规律具有重要意义。大量的研究结果已经证实，CO 吸附在许多具有纳米结构的过渡金属表面都会产生异常红外效应，即异常红外效应具有一定的普遍性。但是，这些异常红外的研究都是在用电化学方法得到的金属纳米薄膜上得到的。纳米薄膜的 STM、SEM 图像显示它们其实是由一定大小的纳米粒子组成。因此，纳米粒子不同的聚集状态有可能是造成不同红外光谱特征的原因。

基于以上问题，为了更深入地认识纳米粒子的电化学、红外光学以及催化性能，研究纳米粒子组装体系的组装过程和光学性能，通过对不同聚集态的纳米粒子红外光谱的研究来揭示异常红外效应的根源，本论文主要开展了以下几个方面的工作：

1. 用化学还原法制备了不同聚集态的 Pt 纳米粒子，用 TEM 和 SEM 等对其结构进行表征。把制备的 Pt 纳米粒子负载在 Au、GC 等基底上用电化学循环伏安 (CV) 法对其电化学性质进行表征，并以 CO 为分子探针，用电化学原位红外反射光谱研究不同聚集态 Pt 纳米粒子的红外性能。发现在分散的 Pt 纳米粒子上 (Pt_n) 有增强红外吸收，而在不同聚集尺寸的 Pt 纳米粒子上 (Pt_n^{ag}) 分别给出 Fano 类型和异常红外光谱特征。

2. 由于反射光谱受到基底，入射角等因素的影响，我们首次用红外透射光谱方法研究了不同聚集态 Pt 纳米粒子的红外光谱特征，同样发现不同聚集态的纳米粒子会给出增强红外、Fano 类型光谱和异常红外光谱的特征，证明异常红外效应是纳米结构材料特殊性能的光学现象，与红外光谱模式以及基底等没有关系。

3. 用双硫醇作为连接体，把制备的 Pt 纳米粒子组装到金基底上，用 CV、AFM、XPS 等方法表征其组装的过程，并且研究了组装体系的电化学和红外光谱性质。

4. 研究了团聚态 Pt 纳米粒子 (Pt_n^{ag}) 对甲醇的电催化性能。用原位红外

光谱对甲醇氧化过程中的中间产物进行检测，得到毒性中间物种 CO 在 Pt_n^{ag} 上异常的红外双极谱峰。推测了甲醇在本实验体系中的反应机理。

参考文献：

- [1]黄德欢, 纳米技术与应用[M], 中国纺织大学出版社, 2001.
- [2]张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构[M], 科学出版社, 2001.
- [3]张志焜, 崔作林, 纳米技术与纳米材料[M], 国防工业出版社, 2000.
- [4]张立德, 牟季美, 纳米材料学[M], 辽宁科技出版社, 1994
- [5] Uyeda R.金属烟粒子结晶学[M]. 金寿日, 赵新洛译. 西南师范大学出版社, 1993.
- [6]Birringer R, Gleiten H, Klein HP, et al., Synthesis of n-metals [J]. *Phys.Lett.*1984.102A (8): 365-369.
- [7] 李泉, 曾广赋, 席时权, 纳米粒子[J], *化学通报*, 1995, 6 : 29-34.
- [8] P Ball, L Garwin, et al. , Science at the atom scale [J], *Nature* , 1992 , 355: 761-766.
- [9] M Ocana, V L Fornes, Factors affecting the infrared and Raman-spectra of rutile powders [J], *Solid State Chem.*, 1988,75 (2): 364-372.
- [10] 陈卫, 孙世刚, 纳米材料科学中的谱学研究[J], *光谱学与光谱分析*, 2002 , 22 (3) : 504 - 510.
- [11] 赵藻藩, 周性尧, 张悟铭, 赵文宽, 仪器分析[M], 高等教育出版社, 1990.
- [12] N Zhang, N Raman, J K Bailey et al., A new sol-gel route for the preparation of nanometer-scale semiconductor particles that exhibit quantum optical behavior [J], *J.Phys.Chem.*, 1992, 96 (23): 9098-9100.
- [13] 周延怀,冯玉英,陆海彦等, GeO₂-SiO₂ 纳米复合材料的合成及其光学特性研究[J],*光谱学与光谱分析*, 2000 , 20(1):23-24.
- [14] C M Mo, L D Zhang, Z Yuan et al., Optical absorption of nanostructured Al₂O₃ [J], *Nanostructured Mater.*1995, 5 (1): 95-99.
- [15] B M I Van der Zande, P Laurent, A M Rifat et al. Optical Properties of Aligned Rod-Shaped Gold Particles Dispersed in Poly (vinyl alcohol) Films [J], *J.Phys.Chem.B*, 1999,103: 5761-5767.
- [16] C A Foss, G L Hornyak, J A Stockert et al. Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape[J], *J.Phys.Chem.* , 1994,98: 2963-2971.
- [17] W X Tu, H F Liu et al. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation [J], *J.Mater.Chem.* , 2000,10:2207-2211.
- [18] C-W Chen, Takashi Takezako, Kazuya Yamamoto et al. Poly (N-vinylisobutyramide)-stabilized platinum nanoparticles: synthesis and

- temperature-responsive behavior in aqueous solution [J], *colloids and Surfaces A*, 2000,169:107-116.
- [19] De Haart LGJ, G Blasse. The observation of exciton emission from rutile single-crystals [J], *J.Sol.Stat.Chemistry.*, 1986,61 (1):135-136.
- [20] C M Mo, L D Zhang, C Y Xie et al. Luminescence of nanometer-sized amorphous-silicon nitride solids [J], *J.Appl.Phys.*, 1993,73 (10):5185-5188.
- [21] N Murase, R Jagannathan, Y Kanematsu et al. Fluorescence and EPR Characteristics of Mn²⁺-Doped ZnS Nanocrystals Prepared by Aqueous Colloidal Method [J], *J.Phys.Chem.B*, 1999,103: 754-760.
- [22] R L Fork, D W Taylor et al. Unusual optical –emission from microcrystals containing Eu²⁺-experiment [J], *Phys.Rev.B*, 1979,19 (7):3365-3398.
- [23] K Sooklal, B S Cullum, S M Angel et al. Photophysical Properties of ZnS Nanoclusters with Spatially Localized Mn²⁺ [J], *J.Phys.Chem.B*, 1996,100: 4551-4555.
- [24] M A Chamorro, V Voliotis, R Grousson et al. Optical properties of Mn-doped CdS nanocrystals [J], *J.Cryst.Growth.*, 1996.159:853-856.
- [25] X Yuan, L X Cao, H B Wan et al. Study on the self-packing of SnO₂ nanoparticles at the air–hydrosol interface and its composite LB films with arachidic acid [J], *Thin Solid Film*, 1998,327-329:33-36.
- [26] Y Zhu, H Wang, P P Ong. Evidence of photoluminescence related to subsurface Si-O-Si bonds in sputtered silicon nanoparticles [J], *Solid State Communications*, 2000,116:427-429.
- [27] P Madhu Kumar, S Badrinarayanan, Murali Sastry et al. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states [J], *Thin Solid Film*, 2000,358:122-130.
- [28] D Li, D H Wu, X Wang et al. Rapid preparation of porous Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites via an organic precursor [J], *Materials Research Bulletin*, 2001,36:2437-2442.
- [29] Y S Kang, D K Lee, P Stroeve et al. FTIR and UV-vis spectroscopy studies of Langmuir–Blodgett films of stearic acid/?-Fe₂O₃ nanoparticles [J], *Thin Solid Film*, 1998,327-329:541-544.
- [30] 蔡树芝, 钟汇才, 王颖等, 纳米硅粉末的制备及红外吸收光谱研究[J], *科学通报*, 1996,41(16): 1451-1453.
- [31] H Gong, S G Sun, J T Li, et al., Surface combinatorial studies of IR properties of nanostructured Ru film electrodes using CO as probe molecule [J], *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 2933-2942.
- [32] G Q Lu, S G Sun, S P Chen et al. Novel properties of dispersed Pt and Pd thin layers supported on GC for CO adsorption studied using in situ MS-FTIR reflection spectroscopy [J], *J.Electroanal.Chem.*, 1997,421:19-23.

- [33] G Q Lu, L R Cai, S G Sun et al, In situ FTIR spectroscopic studies of CO adsorption on electrodes of nanometer-thin layer of Pt-Ru and Pt-Pd surface alloys [J], *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(11): 1470-1473.
- [34] G Q Lu, S G Sun, L R Cai et al. In situ FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO, SCN-, and poly (o-phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin films of Pt, Pd, and Rh: Abnormal infrared effects (AIREs)[J], *Langmuir*, 2000, 16:778-786.
- [35] M S Zheng , S G Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of CO adsorption on electrodes with nanometer-scale thin films of ruthenium in sulfuric acid solutions [J], *J.Electroanal. Chem.*, 2001,500:223-232.
- [36] M S Zheng, S G Sun, S P Chen, Abnormal infrared effects and electrocatalytic properties of nanometer scale thin film of PtRu alloys for CO adsorption and oxidation[J], *J.Appl.Electrochem.*, 2001,31:749-757.
- [37] Z Chen, S G Sun, N Ding, Abnormal infrared effects of nanometer scale thin film material of PtPd alloy in CO adsorption[J], *Chinese Sci. Bulletin*, 2001, 46:1439-1442.
- [38] W G Lin, S G Sun, Z Y Zhou, et al, Abnormal infrared effects of nanostructured rhodium thin films for CO adsorption at solid/gas interfaces [J], *J.Phys. Chem.B*, 2002, 106:11778-11783.
- [39] S G Sun, Chapter in Catalysis and Electrocatalysis of nanoparticles [M], E.R. Savinova, C.G. Vayenas and A. Wieckowski(Eds), Marcel Dekker.Inc., New York, 2003.
- [40] K K Nanda, S N Sarangi, S N Sahu et al. Raman spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors [J], *Physica B*, 1999,262:31-39.
- [41] A A Sirenko, J R Fox, I A Akimov, In situ Raman scattering studies of the amorphous and crystalline Si nanoparticles [J], *Solid State Communications*, 2000,113:553-558.
- [42] S W da Silva, M A G Soler, C Gansan et al., Study of the interactions between the surface chemisorbed layer and the surrounding media in magnetite-coated nanoparticles using Raman spectroscopy [J], *J.Magnetism and Magnetic Materials.* , 2001,226-230 Part2: 1890-1892.
- [43] W S Cho, Structural evolution and characterization of BaTiO₃ nanoparticles synthesized from polymeric precursor [J], *J.Phys. Chem.Solids*, 1998,59(5): 659-666.
- [44] S Lefrant, I Baltog, M Lamy de La Chapelle et al. Studies by SERS spectroscopy of the structural properties of conducting polymers and carbon nanotubes [J], *Synthetic Metals*, 1999,101:184-187.
- [45] Y Li, Y R Duan, W H Li, Study on Raman spectrum of nanophase anatase [J], *Spectrosc Spect Anal* , 2000, 20 (5): 699-701.
- [46] L D Zhang, B Q Li, C M Bo et al. A study of ²⁷Al nuclear magnetic resonance in nanoscale Al₂O₃ [J], *Nanostructured Mater.*, 1995,5(3):299-306.
- [47] I Fall, J Genin. Mossbauer spectroscopy study of the aging and tempering of high

- nitrogen quenched Fe-N alloys: Kinetics of formation of Fe₁₆N₂ nitride by interstitial ordering in martensite [J], *Metall.Mater.Trans. A* 27 (8), 1996:2160-2177.
- [48] H T Zhang, X H Chen, Synthesis and characterization of nanocrystallite ZnCrFeO₄ [J], *Inogr. Chem. Commun.*, 2003, 6 (8): 992-995.
- [49] D C Cook, T h Kim, J C Rawers et al. Microstructural development of iron powder during attritor ball-milling in nitrogen [J], *Mater. Sci. Forum*, 1996,225:533-538.
- [50] G C Papaefthymiou, K J Bryden, J Y Ying, Mossbauer spectral characteristics of nanostructured Pd-Fe films [J], 2002, 311 (3-4): 279-284.
- [51] Y Ahn, E J Choi, S Kim et al. Magnetization and Mossbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate [J], *Mater. Lett.*, 2001, 50(1): 47-52.
- [52] J M Le Breton, J Teillet, O Crisan et al. Structural properties of amorphous and nanocrystallized Fe-Cu-Nb-Si-B and Fe-Gd-Cu-Nb-Si-B ribbons [J], *J. Alloy. Compd.*, 1997, 262-263:381-389.
- [53] G Kataby, Y Koltypin, J Rothe et al. The adsorption of monolayer coatings on iron nanoparticles: Mössbauer spectroscopy and XANES results [J], *Thin Solid Film*, 1998, 333:41-49.
- [54] 王元生,杨裕民,黄兆新, 二氧化锡纳米粉掺杂及其显微结构 [J], *材料研究学报*, 1998,12 (5):531-534.
- [55] Y Ito, S Takamura, M Kobiyama, Nano-crystalline gold studied by positron annihilation [J], *Phys.Staus.Solidi.*, 2000, A179 (2): 297-303.
- [56] T E M Staab, E Zschech, R Krause-Rehberg, Positron lifetime measurements for characterization of nano-structural changes in the age hardenable AlCuMg 2024 alloy [J], *J. Mater. Sci.*, 2000, 35 (18): 4667-4672.
- [57] P M G Nambissan, P Sen. Probing the site-specific annihilation of positrons in a nanocomposite medium by 2-detector Doppler broadening measurements [J], *Phys. Lett.A*, 2000, 272 (5-6): 412-415.
- [58] H Peng, S M Liu, L Ma et al. Growing process of CdS nanoclusters in zeolite Y studied by positron annihilation [J], *J. Crystal Growth*, 2001, 224 (3-4): 274-279.
- [59] C H Shek, J K L Lai, G M Lin. Investigation of interface defects in nanocrystalline SnO₂ by positron annihilation [J], *J.Phys. Chem. Solids*, 1999, 60: 189-193.
- [60] L Zhou, S-Y Zhang, J-C Cheng et al. Optical absorptions of nanoscaled CoTiO₃ and NiTiO₃ [J], *Mater.Sci. Engineering*, 1997, B49: 117-122.
- [61] 刘方新, 胡克良, 王寅生等, 纳米材料 ZrO₂ 的傅里叶变换红外光声光谱研究[J], *光学学报*, 1994, 14 (7): 692-695.
- [62] 王卫乡,刘颂豪, 氮化硅薄膜表面平整度特性分析[J], *华南师范大学学报(自然科学版)*, 1996, 1: 28-38.
- [63] Z. L. Cui, L. F. Dong, Z. K. Zhang, Oxidation behavior of Nano-Fe prepared by hydrogen

- arc plasma method [J], *Nanostructured Materials*, 1995,5(7-8): 829-833.
- [64] 俞圣雯,陈平平,王广厚, LECBD 法制备 Pb 团簇 [J],*原子与分子物理学报*, 1998,s1:264-266.
- [65] H E Schaefer, R Wurschum, R Birringer, et al., Nanometer-sized solids, their structure and properties [J], *J. of the Less-common. Met.*, 1988, 110: 161-169.
- [66] 朱勇,李宗全,吴希俊等,金属毫微粉的制备 [J],*科学通报*,1989,34(17):1302-1303.
- [67] A Tam, G G Moe, W Happer, Particle formation by resonant laser light in alkali-metal vapor [J], *Phys. Rev. Lett.* 1975, 35 (24): 1630-1633.
- [68] M A Duncan, T G Dietz, R E Smalley, Laser synthesis of metal clusters from metal carbonyl microcrystals [J], *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103: 5245-5246.
- [69] M Fuchs, K S Schweizer, Structure of colloid-polymer suspensions [J], *J. Phys-Condens. Mat.*, 2002, 14 (12): R239-R269.
- [70] H Shin, M Agarwal, M R De Guire, A H Heuer, Deposition mechanism of oxide thin films on self-assembled organic monolayers [J], *Acta. Mater.*, 1998, 46 (3): 801-815.
- [71] J L Shi, Z X Lin, Characterization of nano-sized ZrO₂ powder [J], *Powder Technology*, 1993, 74 (1):7-12.
- [72] J L Shi, J H Gao, Z X Lin, Formation of nanosized spherical aluminum hydroxide particles by urea method [J], *Solid State Ionics*, 1989, 32/33: 537-543
- [73] D J é équel, J Guenot, N Jouini, et al, Submicrometer zinc-oxide particles- elaboration in polyol medium and morphological-characteristics [J], *J. Mater. Res.*, 1995, 10(1): 77-83
- [74] X Y Xiao, H Baltruschat, Electrochemical deposition and nanostructuring of As at Pt(111) [J], *Langmuir*, 2003, 19 (18): 7436-7444
- [75] 周根陶,郑永飞,刘双怀, 一种新的制备超微粉末的方法——沉淀转化法[J], *科学通报* 1996, 41(4):321-323.
- [76] 王元生,李坚, 溶胶-凝胶法制备 Sb 掺杂的 α -Fe₂O₃ 纳米晶过程的结构研究 [J], *无机材料学报*, 1998, 13 (5): 745-750.
- [77] G Pacheco-Malagon, A Garcia-Borquez, D Coster,et al., TiO₂-Al₂O₃ nanocomposites [J], *J. Mat. Res.*, 1995, 10 (5): 1264-1269.
- [78] H Bönemann, W Brijoux, R Brinkmann, et al, Formation of colloidal transition-metals in organic phases and their application in catalysis [J], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30 (10): 1312-1314.
- [79] J S Bradley, E W Hill, S Behal, et al., Preparation and characterization of organosols of monodispersed nanoscale palladium-particle size effects in the binding geometry of adsorbed carbon-monoxide [J], *Chem.Mater.*, 1992, 4 (6): 1234-1239.
- [80] H. Bönemann, G. A. Braun, Enantioselectivity control with metal colloids as catalysts [J], *Chem. Eur. J.*, 1997, 3: 1200-1202.
- [81] K. Esumi, K. Matsuhisa, K. Torigoe, Preparation of Rodlike Gold Particles by UV

- Irradiation Using Cationic Micelles as a Template [J], *Langmuir*, 1995, 11: 3285-3287.
- [82] Y Xie, Y T Qian, W Z Wang et al. A Benzene-Thermal Synthetic Route to Nanocrystalline GaN [J], *Science*, 1996, 272: 1926-1927.
- [83] Y. D. Li, Y. T. Qian, H. W. Liao, et al. A Reduction-Pyrolysis-Catalysis Synthesis of Diamond [J], *Science*, 1998, 281: 246-247.
- [84] 苏宜, 谢毅, 陈乾旺等, 纳米 ZnS、CdS 水热合成及其表征[J], *应用化学*, 1996, 13 (5): 56-57.
- [85] 施尔畏, 夏长泰, 王步国等, 水热法的应用与发展[J], *无机材料学报*, 1996, 11(2):193-206.
- [86] 曾燮榕, 杨峰, 陈大明, 康沫狂, 氧化锆纳米晶微粉的制备及其性质[J], *无机材料学报*, 1995, 10(3): 356-358.
- [87] M Boutonnet, J Kizling, et al., The preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro-emulsions [J], *Colloids and Surfaces*, 1982, 5 (3): 209 - 225.
- [88] P Lianos, J K Thomas, Cadmium -sulfide of small dimensions produced in inverted micelles [J], *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 125 (3): 299-302.
- [89] P Lianos, J K Thomas, Small CdS particles in inverted micelles [J], *J. Colloid Interf. Sci.*, 1987, 117(2): 505-512.
- [90] M P Pileni, I Lisiecki, Nanometer metallic copper particle synthesis in reverse micelles [J], *Colloids Surfaces A*, 1993, 80 (1): 63-68.
- [91] F G Arriageala, K Osseo-Asare, Synthesis of nanosize silica in a nonionic water-in-oil microemulsion: Effects of the water/surfactant molar ratio and ammonia concentration [J], *J. Colloid Interf. Sci.*, 1999, 211 (2): 210-220.
- [92] 沈兴海, 高宏成, 纳米粒子的微乳液制备法[J], *化学通报*, 1995, 11: 6-9.
- [93] N. Herron, Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties [J], *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 525-532.
- [94] G Gu, W P Ding, G X Cheng et al., Very intensive red-light emission from C-60 trapped in 13X molecular-sieve [J], *Appl. Phys. Lett.* 1995, 67: 326-328.
- [95] Y X Jiang, S G Sun, N Ding, Novel phenomenon of enhancement of IR absorption of CO adsorbed on nanoparticles of Pd confined in supercages of Y-zeolite [J], *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 344: 463-470.
- [96] 姜艳霞, 孙世刚, 陈声培等, CO 在载钯分子筛薄膜电极上的增强红外吸收[J], *高等学校化学学报*, 2001, 22 : 1860-1863.
- [97] 姜艳霞, 丁楠, 郑明森等, 载钯分子筛修饰电极上 CO 吸附的原位红外反射光谱研究 [J], *光谱学与光谱分析*, 2000, 20 : 614-615.
- [98] 王世敏, 许祖勋, 傅晶, 纳米材料制备技术[M], 2001, 化学工业出版社.
- [99] Y H Lai, Y L Chen, Y Chi, et al., Deposition of Ru and RuO₂ thin films employing dicarbonyl bis-diketonate ruthenium complexes as CVD source reagents [J], *J Mater.*

- Chem.*, 2003, 13 (8): 1999-2006.
- [100] R A Andrievski, Nanocrystalline high-melting point compound-based materials [J], *J. Mater. Sci.*, 1994, 29 (3): 614-631.
- [101] 刘茜, 高濂, 严东生等, 无团聚 SiC 粒子复合 Sialon 陶瓷[J], *无机材料学报*, 1996, 11(2): 281-285.
- [102] 孙志刚, 胡黎明, 气相法合成纳米颗粒的制备技术进展[J], *化工进展*, 1997, 2: 21-24.
- [103] Y Li, J Liu, Y Q Wang, et. al., Preparation of monodispersed Fe-Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes [J], *Chem. Mater.*, 2001, 13 (3): 1008-1014.
- [104] C M Hollabaugh, D E Hull, L R Newkirk, et. al., Rf-plasma system for the production of ultrafine, ultrapure silicon-carbide powder [J], *J. Mater. Sci.*, 1983, 18 (11): 3190-3194.
- [105] 王大志, 徐康, 贾云波等, 纳米金刚石及其稳定性[J], *无机材料学报*, 1995, 13(10): 281-287.
- [106] V L Kuznetsov M N Aleksanarov, I V Zagoruiko, et al., Study of ultradispersed diamond powders obtained using explosion energy [J], *Carbon*, 1991, 29: 665-668.
- [107] 顾燕芳, 胡黎明等, 冷冻干燥法制备高活性的氧化铝超细粒子 [J], *硅酸盐通报*, 1994, 1: 21-25.
- [108] J M McHale, P C McIntyre, K E Sickafus, et al., Nanocrystalline BaTiO₃ from freeze-dried nitrate solutions [J], *J. Mater. Res.* 1996, 11: 1199-1209.
- [109] 张文敏, 董吉溪, 微波制备金属磷酸盐胶体粒子[J], *科学通报*, 1996, 41: 32-35.
- [110] D C Dong, et al., Preparation of uniform alpha-Fe₂O₃ particles by microwave induced hydrolysis of ferric salts [J], *Mater. Res. Bull.* 1995, 30 (5): 531-535.
- [111] D C Dong, P J Hong, S S Dai, et al., Preparation of uniform beta-FeO(OH) colloidal particles by hydrolysis of ferric salts under microwave irradiation [J], *Mater. Res. Bull.* 1995, 30 (5): 537-541.
- [112] 陈祖耀, 朱英杰, 陈敏等, ? - 射线辐照制备金属和金属氧化物纳米级超细粉[J], *化学通报*, 1996, (1): 44-45.
- [113] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, et al. In situ determination of the active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive Pt(0) catalyst precursors [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 3693-3703.
- [114] M. T. Reetz, R. Breinbauer, P. Wedemann et al, Nanostructured nickel-clusters as catalysts in [3+2]cycloaddition reactions [J], *Tetrahedron*, 1998, 54: 1233-1240.
- [115] T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, et al, Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂ electrooxidation: Stripping voltammetry and rotating disk measurements [J], *Langmuir*, 1997, 13: 2591-2595.
- [116] G Schmid, V Maihack, F Lantermann, et al. Ligand-stabilized metal clusters and colloids: Properties and applications [J], *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 1996, 5: 589-595.

- [117] M T Reetz, J G Lohmer, Propylene carbonate stabilized nanostructured palladium clusters as catalysts in Heck reactions [J], *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1996, 16: 1921-1922.
- [118] M T Reetz, R Breinbauer, K. Wanninger, Suzuki and Heck reactions catalyzed by preformed palladium clusters and palladium/nickel bimetallic clusters [J], *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37 (26): 4499-4502.
- [119] H Bonnemann, G A Braun, Enantioselective hydrogenations on platinum colloids [J], *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35 (17): 1992-1995.
- [120] T Martino, J P Wilcoxon, J S Kawola, et al., Synthesis and characterization of coal-liquefaction catalysts in inverse micelles [J], *Energ. Fuel.*, 1994, 8 (6): 1289-1295.
- [121] L N Lewis, Chemical catalysis by colloids and clusters [J], *Chem. Rev.*, 1993, 93 (8): 2693-2730.
- [122] M N Vargaftik, V P Zargorodnikov, I P Stolarov, et al, Giant palladium clusters as catalysts of oxidative reactions of olefins and alcohols [J], *J. Mol. Catal.* 1989, 53 (3): 315-348.
- [123] R Elghanian, J J Storhoff, R C Mucic, et al, Selective Colorimetric Detection of Polynucleotides Based on the Distance-Dependent Optical Properties of Gold Nanoparticles [J], *Science*, 277: 1078-1081.
- [124] G. Schon, U. Simon, A fascinating new field in colloid science-small ligand stabilized metal-clusters and their possible application in microelectronics [J], *Colloid Polym. Sci.*, 1995, 273 (3): 202-218.
- [125] M. Antonietti, C. Goltner, Superstructures of functional colloids: Chemistry on the nanometer scale [J], *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36: 910-928.
- [126] J M Thomas, Colloidal metals-past, present and future [J], *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60: 1517-1528.
- [127] V L Colvin, M C Schlamp, A P Alivisatos, Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer [J], *Nature*, 1994, 370: 354-357.
- [128] Y Li, X M Hong, D M Collard, et al., Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution [J], *Organic Letters*, 2000, 2 (15): 2385-2388.
- [129] N Jana, Z L Wang, T Pat, Redox Catalytic Properties of Palladium Nanoparticles: Surfactant and Electron Donor-Acceptor Effects [J], *Langmuir*, 2000, 16: 2457-2463.
- [130] M C P da Cuhna, J P L De Souza, F C Nart, Reaction Pathways for Reduction of Nitrate Ions on Platinum, Rhodium, and Platinum-Rhodium Alloy Electrodes [J], *Langmuir*, 2000, 16: 771-777.
- [131] M Michaelis, A Henglein, P Mulvaney, Composite Pd-Ag Particles in Aqueous Solution [J], *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 6212-6215.

- [132] N Toshima, M Harada, T Yonezawa, et al, Structural analysis of polymer-protected palladium/platinum bimetallic clusters as dispersed catalysts by using extended x-ray absorption fine structure spectroscopy [J], *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 7448-7453.
- [133] J H He, I Ichinose, T Kunitake, et al., Facile fabrication of Ag-Pd bimetallic nanoparticles in ultrathin TiO₂-gel films: Nanoparticle morphology and catalytic activity [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 (36): 11034-11040.
- [134] D V Leff, P C Ohara, J R Heath, et al, Thermodynamic Control of Gold Nanocrystal Size: Experiment and Theory [J], *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 7036-7041.
- [135] T C Deivaraj, W X Chen, J Y Lee, Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol [J], *J. Mater. Chem.*, 2003, 13 (10): 2555-2560.
- [136] D G Duff, P. P. Edwards, B. F. G. Johnson, Formation of a Polymer-Protected Platinum Sol: A New Understanding of the Parameters Controlling Morphology [J], *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 15934-15944.
- [137] T S Ahmadi, Z L Wang, T C Green, et al, Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles [J], *Science* 1996, 272, 1924-1925.
- [138] S Ozkar, R G Finke, Nanocluster Formation and Stabilization Fundamental Studies: Ranking Commonly Employed Anionic Stabilizers via the Development, Then Application, of Five Comparative Criteria [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 5796-5810.
- [139] Y G Sun, Y N Xia, Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles *Science*, 2002, 298: 2176-2179.
- [140] J D Aiken, R G Finke, A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis [J] *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, 145: 1-44.
- [141] M E Labib, The Origin of the surface-charge on particles suspended in organic liquids [J], *Colloids Surf.*, 1988, 29 (3): 293-304.
- [142] M T Reetz, W Helbig, S A Quaiser, et al, Visualization of surfactants on nanostructured palladium clusters by a combination of STM and high-resolution TEM [J], *Science*, 1995, 267: 367-369.
- [143] G K Yang, K S Peters, V Vaida, Strength of the metal-ligand bond in LCR(CO)₅ measured by photoacoustic calorimetry [J], *Chem. Phys. Lett.*, 1986, 125 (5-6): 566-568.
- [144] Y. Lin, R. G. Finke, Novel Polyoxoanion- and Bu₄N⁺-Stabilized, Isolable, and Redissolvable, 20-30-Å Ir₃₀₀₋₉₀₀ Nanoclusters: The Kinetically Controlled Synthesis, Characterization, and Mechanism of Formation of Organic Solvent-Soluble, Reproducible Size, and Reproducible Catalytic Activity Metal Nanoclusters [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 8335-8353.
- [145] C Amiens, D De Caro, B Chaudret, et al, Selective synthesis, characterization, and spectroscopic studies on a novel class of reduced platinum and palladium particles

- stabilized by carbonyl and phosphine ligands [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 11638-11639.
- [146] A Duteil, G Schmid, W Meyer-Zaika, Ligand stabilized nickel Colloids [J], *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 31-32.
- [147] F Dassenoy, K Philippot, T Ould Ely, et al, Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies [J], *New J. Chem.*, 1998, 22: 703-711.
- [148] S. Chen, K. Kimura, Synthesis of Thiolate-Stabilized Platinum Nanoparticles in Protolytic Solvents as Isolable Colloids [J], *J. Phys. Chem.B*, 2001, 105: 5397-5403.
- [149] G Schmid, B Morun, L O Malm, Pt-309 phen-star-36, a 4-shell platinum cluster [J], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1989, 28 (6): 778-780.
- [150] G. Schmid, V Maihack, F Lantermann, et al., Ligand-stabilized metal clusters and colloids: Properties and applications [J], *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 589-595.
- [151] G Schmid, S Emde, V Maihack, et al, Synthesis and catalytic properties of large ligand stabilized palladium clusters [J], *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, 107: 95-104.
- [152] A Rodriguez, C Amiens, B Chaudret, et al, Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Nanoparticles. Ligand-Dependent Structures [J], *Chem. Mater.*, 1996, 8: 1978-1986.
- [153] R Franke, J Rothe, J Pollmann, et al, A Study of the Electronic and Geometric Structure of Colloidal Ti_{0.5}THF [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118: 12090-12097.
- [154] H Bonnemann, B Korall, Ether -soluble Ti and bis(eta-6-arene)Titanium complexes from the reduction of TiCl₄ with triethylhydroborate [J], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, 31: 1490-1492.
- [155] H Bonnemann, W Brijoux, The preparation, characterization and application of organosols of early transition metals [J], *Nanostruct Mater.*, 1995, 5: 135-140.
- [156] H Bonnemann, W Brijoux, R Brinkmann, et al, Preparation, characterization, and application of fine metal particles and metal colloids using hydrotriorganoborates [J], *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1994, 86: 129.
- [157] H Bonnemann, G Braun, W Brijoux, et al, Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants: Preparation and use as catalyst precursors [J], *J. Organomet. Chem.*, 1996, 520: 143-162.
- [158] O Vidoni, K Philippot, C Amiens, et al, Novel, spongelike ruthenium particles of controllable size stabilized only by organic solvents [J], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1999, 38: 3736-3738.
- [159] H Hirai, Y Nakao, N Toshima, Preparation of colloidal rhodium in polyvinyl-alcohol by reduction with methanol [J], *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1978, A12: 1117-1141.
- [160] H Hirai, Y Nakao, N Toshima, Preparation of colloidal transition-metals in polymers by

- reduction with alcohols or ethers [J], *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1979, A13 (6): 727-750.
- [161] A Borsla, A M Wilhelm, H Delmas, Hydrogenation of olefins in aqueous phase, catalyzed by polymer-protected rhodium colloids: kinetic study [J], *Catal. Today*, 2001, 66: 389-395.
- [162] H Hirai, Formation and catalytic functionality of synthetic polymer noble metal colloid [J], *J. Macromol. Sci., Chem.*, 1979, A13 (5): 633-649.
- [163] H Hirai, Y Nakao, N Toshima, Colloidal rhodium in poly (vinylpyrrolidone) as hydrogenation for internal olefins [J], *Chem. Lett.*, 1978, 5: 545-548.
- [164] N Toshima, M Kuriyama, Y Yamada, et al., Colloidal platinum catalyst for light-induced hydrogen evolution from water-a particle size effect [J], *Chem. Lett.*, 1981, (6): 793-796.
- [165] J. H. Youk, J. Locklin, C. Xia, et al, Preparation of gold nanoparticles from a polyelectrolyte complex solution of terthiophene amphiphiles [J], *Langmuir*, 2001, 17: 4681-4683.
- [166] C.-W. Chen, M. Akashi, Synthesis, characterization, and catalytic properties of colloidal platinum nanoparticles protected by poly(N-isopropylacrylamide) [J], *Langmuir*, 1997, 13: 6465-6472.
- [167] C W Chen, T Takezako, K Yamamoto, et al, Poly(N-vinylisobutyramide)-stabilized platinum nanoparticles: synthesis and temperature-responsive behavior in aqueous solution [J], *Colloids Surf., A*2000, 169: 107-116.
- [168] A Dalmia, C L Lineken, R F Savinell, Synthesis of Ion Conducting Polymer Protected Nanometer Size Platinum Colloids [J], *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 205: 535-537.
- [169] T Teranishi, M.Miyake, Size control of palladium nanoparticles and their crystal structures [J], *Chem. Mater.*, 1998, 10: 594-600.
- [170] T Teranishi, M Hosoe, M Miyake, Formation of monodispersed ultrafine platinum particles and their electrophoretic deposition on electrodes [J], *Adv. Mater.*, 1997, 9: 65.
- [171] A Jentys, N H Pham, H Vinek, Synthesis and characterization of mesoporous materials containing highly dispersed cobalt [J], *Microporous. Mater.*,1996, 6 (1): 13-17.
- [172] F Bonet, V Delmas, S Grugeon, et al, Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol [J], *Nanostruct. Mater.*, 1999,11: 1277-1284.
- [173] W Yu, W Tu, H Liu, Synthesis of Nanoscale Platinum Colloids by Microwave Dielectric Heating [J], *Langmuir*, 1999, 15: 6-9.
- [174] W Yu, M Liu, H Liu, J Zheng, Preparation of Polymer-Stabilized Noble Metal Colloids [J], *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 210: 218-221.
- [175] T Teranishi, M Hosoe, T Tanaka, et al, Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition [J], *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 3818-3827.
- [176]X Y Fu, Y Wang, N Z Wu, et al, Shape-Selective Preparation and Properties of

- Oxalate-Stabilized Pt Colloid [J], *Langmuir*, 2002, 18: 4619-4624.
- [177] J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green, et al, Kinetically Controlled Growth and Shape Formation Mechanism of Platinum Nanoparticles [J], *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 3316-3320.
- [178] M Boutonnet, J Kizling, P Stenius, et al., The preparation of monodisperse colloidal metal particles from micro-emulsions [J], *Colloids Surf.*, 1982, 5 (3): 209-225.
- [179] M Boutonnet, J Kizling, R Touroude, et al., Monodispersed colloidal metal particles from nonaqueous solutions- catalytic behavior for the hydrogenation of but-1-ene of platinum particles in solution [J], P. Stenius, *Appl. Catal.*, 1986, 20: 163-177.
- [180] C Larpent, H Patin, Catalytic hydrogenations in biphasic liquid-systems.2. utilization of sulfonated tripod ligands for the stabilization of colloidal rhodium dispersions [J], *J. Mol. Catal.*, 1988, 44 (2): 191-195.
- [181] C Larpent, F Brisse-Le Menn, H Patin, Colloidal rhodium suspensions stabilized by various hydrotropic or surface-active triphenylmethyl trisulfonates and their use in biphasic catalysis [J], *New J. Chem.*, 1991, 15 (5): 361-366.
- [182] P D Landré, M Lemaire, D Richard, et al., A stereoselective reduction of dibenzo-18-crown-6 ether [J], *J. Mol.Catal.*, 1993, 78 (3): 257-261.
- [183] P. D Landré, D. Richard, M. Draye, et al., Colloidal rhodium –a new catalytic-system for the reduction of dibenzo-18-crown-6 ether [J], *J. Catal.*, 1994, 147 (1): 214-222.
- [184] K Nasar, F Fache, M Lemaire, et al., Stereoselective reduction of disubstituted aromatics on colloidal rhodium [J], *J. Mol.Catal.*, 1994, 87 (1): 107-115.
- [185] W Yu, H Liu, Quantity Synthesis of Nanosized Metal Clusters [J], *Chem. Mater.*, 1998, 10: 1205-1207.
- [186] M A Watzky, R G Finke, Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth [J], *J. Am. Chem.Soc.*, 1997, 119: 10382-10400.
- [187] M A Watzky, R G Finke, Nanocluster Size-Control and "Magic Number" Investigations. Experimental Tests of the "Living-Metal Polymer" Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers [J], *Chem. Mater.*, 1997, 9: 3083-3095.
- [188] J D Aiken, Y Lin, R G Finke, A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C₄H₉)₄N⁺ stabilized Ir(0)₃₀₀ nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts' [J], *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, 114: 29-51.
- [189] Y Lin, R G Finke, A more general-approach to distinguishing homogeneous catalysis-discovery of polyoxoanion-stabilized and Bu₄N⁺-stabilized, isolable and redissolvable, high-reactivity IR-approximate-to-190-450 nanocluster catalysts [J], *Inorg.*

- Chem.*, 1994, 33 (22): 4891-4910.
- [190] J D Aiken, R G Finke, Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized Rh(0)_n Nanoclusters: Unprecedented Nanocluster Catalytic Lifetime in Solution [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 8803-8810.
- [191] J D Aiken, R G Finke, Polyoxoanion- and Tetrabutylammonium-Stabilized, Near-Monodisperse, $40 \pm 6 \text{ \AA}$ Rh(0)_n~1500 to Rh(0)_n~3700 Nanoclusters: Synthesis, Characterization, and Hydrogenation Catalysis [J], *Chem. Mater.*, 1999, 11: 1035-1047.
- [192] K Kopple, D Meyerstein, D Meisel, Mechanism of the catalytic hydrogen production by gold sols. Hydrogen/deuterium isotope effect studies [J], *J. Phys. Chem.*, 1980, 84: 870.
- [193] M R Mucalo, R P Cooney, FTIR spectra of carbon-monoxide adsorbed on platinum sols [J], *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, (2): 94-95.
- [194] H Hirai, H Wakabayashi, M Komiyama, Polymer-protected copper colloids as catalysts for selective hydration of acrylonitrile [J], *Chem. Lett.*, 1983, (7): 1047-1050.
- [195] P Vanrheenen, M Mckelvy, W S Glaunsinger, et al, Synthesis and magnetic-properties of platinum micro-crystals [J], *B. Am. Phys. Soc.*, 1981, 26 (3): 415-415.
- [196] A B R Mayer, R W Johnson, S H Hausner, et al, Colloidal silver nanoparticles protected by water-soluble nonionic polymers and "soft" polyacids *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 1999, A36: 1427-1441.
- [197] A B R Mayer, S H Hausner, J E Mark, Colloidal silver nanoparticles generated in the presence of protective cationic polyelectrolytes [J], *Polym. J.*, 2000, 32: 15-22.
- [198] A B R Mayer, J E Mark, Colloidal gold nanoparticles protected by water-soluble homopolymers and random copolymers [J], *Eur. Polym. J.*, 1998, 34: 103-108.
- [199] A B R Mayer, J E Mark, Colloidal gold nanoparticles protected by cationic polyelectrolytes [J], *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 1997, A34: 2151-2164.
- [200] A B R Mayer, M Antonietti, Transition metal nanoparticles protected by amphiphilic block copolymers as tailored catalyst systems [J], *Colloid Polym. Sci.*, 1997, 275: 333-340.
- [201] L Balogh, D A Tomalia, Poly (Amidoamine) Dendrimer-Templated Nanocomposites. 1. Synthesis of Zerovalent Copper Nanoclusters [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 7355-7356.
- [202] M Zhao, L Sun, R M Crooks, Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 4877-4878.
- [203] M Zhao, R M Crooks, Homogeneous hydrogenation catalysis with monodisperse, dendrimer-encapsulated Pd and Pt nanoparticles [J], *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1999, 38: 364-366.
- [204] V Chechik, R M Crooks, Dendrimer-encapsulated Pd nanoparticles as fluorous phase-soluble catalysts [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 1243-1244.

- [205] M Zhao, R M Crooks, Dendrimer-encapsulated Pt nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis [J], *Adv. Mater.*, 1999, 11: 217.
- [206] M E Garcia, L A Baker, R M Crooks, Preparation and characterization of dendrimer-gold colloid nanocomposites [J], *Anal. Chem.* 1999, 71: 256-258.
- [207] K Esumi, A Suzuki, A Yamahira, et al, Role of poly(amidoamine) dendrimers for preparing nanoparticles of gold, platinum, and silver [J], *Langmuir*, 2000, 16: 2604-2608.
- [208] K Esumi, R Nakamura, A Suzuki, et al, Preparation of platinum nanoparticles in ethyl acetate in the presence of poly(amidoamine) dendrimers with a methyl ester terminal group [J], *Langmuir*, 2000, 16: 7842-7846.
- [209] K Esumi, T Hosoya, A Suzuki, et al, Preparation of hydrophobically modified poly(amidoamine) dendrimer-encapsulated gold nanoparticles in organic solvents [J], *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 229: 303-306.
- [210] W Wang, S Efrima, O Regev, Directing Oleate Stabilized Nanosized Silver Colloids into Organic Phases [J], *Langmuir*, 1998, 14: 602-610.
- [211] L M Liz-Marzan, I Lado-Tourino, Reduction and Stabilization of Silver Nanoparticles in Ethanol by Nonionic Surfactants [J], *Langmuir*, 1996, 12: 3585-3589.
- [212] S Chen, H Yao, K Kimura, Reversible Transference of Au Nanoparticles across the Water and Toluene Interface: A Langmuir Type Adsorption Mechanism [J], *Langmuir*, 2001, 17: 733-739.
- [213] H Bönnemann, W Brijoux, R Brinkmann, et al, Formation of colloidal transition-metals in organic phases and their application in catalysis [J], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1991, 30: 1312-1314.
- [214] H Bönnemann, R Brinkmann, R Köppler, et al, A general approach to NR₄-circle-plus-stabilized metal colloids in organic phases [J], J. Richter, *Adv. Mater.*, 1992, 4 (12): 804-806.
- [215] H Bönnemann, W Brijoux, R Brinkmann, et al, Highly dispersed metal-clusters and colloids for the preparation of active liquid-phase hydrogenation catalysts [J], *J. Mol. Catal.*, 1992, 74: 323-333.
- [216] H H Huang, F Q Yan, Y M Kek, Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Copper Nanoparticles [J], et al, *Langmuir*, 1997, 13: 172-175.
- [217] C C Wang, D H Chen, T C Huang, Synthesis of palladium nanoparticles in water-in-oil microemulsions [J], *Colloids Surf.*, A2001, 189: 145-154.
- [218] H Ishizuka, T Tano, K Torigoe, et al, Preparation of monodispersed colloidal gold by reduction of AuCl₄-cationic surfactant complexes [J], *Colloids Surf.*, 1992, 63: 337-340.
- [219] K Esumi, N Sato, K Torigoe, et al, Size control of gold particles using surfactants [J], *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, 149 (1): 295-298.

- [220] D M Chernyshov, L M Bronstein, H Börner, et al, Synthesis and Induced Micellization of Pd-Containing Polystyrene-block-poly-m-vinyltriphenylphosphine Diblock Copolymers [J], *Chem. Mater.*, 2000, 12: 114-121.
- [221] M Antonietti, E Wenz, L Bronstein, et al, Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles [J], *Adv. Mater.*, 1995, 7 (12): 1000-1001.
- [222] M V Seregina, L M Bronstein, O A Platonova, et al, Preparation of Noble-Metal Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Catalytic Properties in Hydrogenation [J], *Chem. Mater.*, 1997, 9: 923-931.
- [223] S N Sidorov, L M Bronstein, P M Valetsky, et al, Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Medium by Polyethyleneoxide-Polyethyleneimine Block Copolymers [J], *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 212: 197-211.
- [224] S Klingelhöfer, W Heitz, A Greiner, et al, Preparation of Palladium Colloids in Block Copolymer Micelles and Their Use for the Catalysis of the Heck Reaction [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 10116-10120.
- [225] J Le Bars, U Specht, J S Bradley, et al, A Catalytic Probe of the Surface of Colloidal Palladium Particles Using Heck Coupling Reactions [J], *Langmuir*, 1999, 15: 7621-7625.
- [226] K Esumi, M Suzuki, T Tano, et al., Dispersion of uniformly sized palladium particles in organic-solvents [J], *Colloids Surf.*, 1991, 55: 9-14.
- [227] K Esumi, T Tano, K Meguro, Preparation of organo palladium particles from thermal decomposition of its organic complex in organic solvents [J], *Langmuir*, 1989, 5: 268-270.
- [228] S Mosseri, A Henglein, E Janata, Reduction of dicyanoaurate(I) in aqueous solution: formation of nonmetallic clusters and colloidal gold [J], *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 6791-6795.
- [229] A D Belapurkar, S Kapoor, S K Kulshrestha, et al, Radiolytic preparation and catalytic properties of platinum nanoparticles [J], *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36: 145-151.
- [230] B G Ershov, E Janatan, M Michaelis, et al, Reduction of aqueous copper(2+) by carbon dioxide(1-): first steps and the formation of colloidal copper [J], *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 8996-8999.
- [231] M Michaelis, A Henglein, Reduction of palladium (II) in aqueous solution: stabilization and reactions of an intermediate cluster and palladium colloid formation [J], *J. Phys. Chem.*, 1992, 96: 4719-4724.
- [232] K Torigoe, K Esumi, Preparation of colloidal gold by photoreduction of tetracyanoaurate(1-)-cationic surfactant complexes [J], *Langmuir*, 1992, 8: 59-63.
- [233] Y Zhou, C Y Wang, Y R Zhu, et al, A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature [J], *Chem.*

- Mater.*, 1999, 11: 2310-2312.
- [234] Y Yonezawa, T Sato, S Kuroda, et al, Photochemical formation of colloidal silver-peptizing action of acetone ketyl radical [J], *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87 (12): 1905-1910.
- [235] N Toshima, T Takahashi, H Hirai, Colloidal platinum protected by polymerized micelle-preparation and application to catalysis for photochemical hydrogen generation from water [J], *Chem. Lett.*, (1): 1986, 35-38.
- [236] S A Yeung, R Hobson, S Biggs, et al, Formation of gold sols using ultrasound [J], *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, (4): 378-379.
- [237] Y Nagata, Y Watanabe, S Fujita, et al, Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation [J], *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, (21): 1620-1622.
- [238] R A Caruso, M Ashokkumar, F Grieser, Sonochemical formation of colloidal platinum [J], *Colloids Surf., A* 2000, 169: 219-225.
- [239] T Fujimoto, S Terauchi, H Umehara, et al, Sonochemical Preparation of Single-Dispersion Metal Nanoparticles from Metal Salts [J], *Chem. Mater.*, 2001, 13: 1057-1060.
- [240] E Takagi, Y Mizukoshi, R Oshima, et al, Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt (II) ion [J], *Langmuir*, 1999, 15: 2733-2737.
- [241] K Okitsu, H Bandow, Y Maeda, et al, Sonochemical Preparation of Ultrafine Palladium Particles [J], *Chem. Mater.*, 1996, 8: 315-317.
- [242] J S Bradley, E W Hill, S Behal, et al, Preparation and characterization of organosols of monodispersed nanoscale palladium. Particle size effects in the binding geometry of adsorbed carbon monoxide [J], *Chem. Mater.*, 1992, 4: 1234-1239.
- [243] D De Caro, J S Bradley, Investigation of the surface structure of colloidal platinum by infrared spectroscopy of adsorbed CO [J], *New J. Chem.*, 1998, 22: 1267-1273.
- [244] A Duteil, R Queau, B Chaudret, et al, Preparation of organic solutions or solid films of small particles of ruthenium, palladium, and platinum from organometallic precursors in the presence of cellulose derivatives [J], *Chem. Mater.*, 1993, 5: 341-347.
- [245] J S Bradley, J M Millar, E W Hill, et al, Surface-chemistry on colloidal metals-spectroscopic study of adsorption of small molecules [J], *Faradays Discuss.*, 1991, 92: 255-268.
- [246] D De Caro, J S Bradley, Surface spectroscopic study of carbon monoxide adsorption on nanoscale nickel colloids prepared from a zerovalent organometallic precursor [J], *Langmuir*, 1997, 13: 3067-3069.
- [247] T Ould Ely, C Amiens, B Chaudret, et al, Synthesis of Nickel Nanoparticles. Influence of Aggregation Induced by Modification of Poly(vinylpyrrolidone) Chain Length on Their Magnetic Properties [J], *Chem. Mater.*, 1999, 11: 526-529.

- [248] D deCaro, V Agelou, A Duteil, et al, Preparation from organometallic precursors, characterization and some reactivity of copper and gold colloids sterically protected by nitrocellulose, polyvinylpyrrolidone or polydimethyl phenylene oxide [J], *New. J. Chem.*, 1995, 19: 1265-1274.
- [249] J Osuna, D De Caro, C Amiens, et al, Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Cobalt Nanoparticles from an Organometallic Precursor [J], *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 14571-14574.
- [250] M T Reetz, W Helbig, Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 7401-7402.
- [251] M T Reetz, S A Quaiser, A new method for the preparation of nanostructured metal-clusters [J], *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34 (20): 2240-2241.
- [252] 田昭武, 电化学研究方法[M], 科学出版社, 1984.
- [253] 周伟舫, 电化学测量[M], 上海科学技术出版社, 1985.
- [254] A J Bard, L R Faulkner 著, 谷林英等译, 电化学方法原理及应用[M], 化学工业出版社, 1988.
- [255] 查全性, 电极过程动力学[M], 科学出版社, 1987.
- [256] J Feinleib, Electroreflectance in metals [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1966, 16: 1200-1202.
- [257] P Fleischman, P J Hendra, A J McQuillian, Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J], *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26 (2): 163-166.
- [258] A Bewick, K Kunimatsu, B S Pons, Infrared-spectroscopy of the electrode-electrolyte interphase [J], *Electrochim Acta*, 1980, 25(4): 465-468.
- [259] R Parsons, D M Kolb and Lynch, Eds., Electronic and Molecular Structure of Electrode-Electrolyte Interfaces, Elsevier [M], 1983.
- [260] 田昭武, 电化学实验方法进展[M], 厦门大学出版社, 1988.
- [261] 林仲华, 叶思宁, 黄明东等, 电化学中的光学方法[M], 科学出版社, 1990.
- [262] H. D. Abruna, Eds., Electrochemical Interface: Modern technique for in-situ Interface Characterization [M], VCH. New York, 1991.
- [263] R Adzic, E Yeager, B D Cahan, Optical and electrochemical studies of underpotential deposition of lead on gold evaporated and single-crystals electrodes [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1974, 121: 474-484.
- [264] J Augustynski, L Balsenc in Modern Aspects of Electrochemistry [M], Edited by J O'M. Bookris, and B E Conway, 13, 1984, 253.
- [265] 孙世刚, 陈声培, 陈宝珠等, 固/液界面电化学体系与超高真空电子能谱双向转移及研究体系的建立及其对 Pt/Bi₂O₃ 电催化表面的研究[J], *高等学校化学学报*, 1995, 16(6): 952-954.
- [266] F T Wagner, in J Lipkowski and P N Ross (Eds.) Structure of Electrified Interfaces [M], VCH publishers, Inc. 1993.

- [267] S L Yao, X Gao, S C Chang, et al, Atomic-resolution scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy as combined in situ probes of electrochemical adlayer structure: carbon monoxide on rhodium (111) [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 6049-6056.
- [268] Z Q Tian, B Ren, B W Mao, Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications .1. Vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces [J], *J. Phys. Chem.* 1997, 101: 1338-1346.
- [269] T M Vess, D N Wertz, Spectroelectrochemistry using a movable electrode [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 313: 81-94.
- [270] C Gutierrez, J A Caram, B Beden, In situ spectroscopic study of the adsorption of carbon-monoxide on a polycrystalline ruthenium electrode by EMIRS and PMRS [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 305 (2): 289-299.
- [271] K Nishimura, K Kunimatsu, M Enyo, Electrocatalysis on Pd+Au alloy electrodes.3. IR spectroscopic on the surface species derived from CO and CH₃OH in NaOH solution [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 260 (1): 167-169.
- [272] P S Bagus, C J Nelin, W Muller, et al, Field-induced vibrational frequency-shifts of CO and CN chemisorbed on Cu (100) [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58 (6): 559-562.
- [273] K Kunimatsu, H Seki, W G Golden, et al, Electrode electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy [J], *Surf. Sci.*, 1985, 158: 596-608.
- [274] J G Love, A J McQuillan, Potential dependent FTIR spectra of carbon monoxide adsorbed at the platinum electrode/absolute methanol solution interface [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 274: 263-270.
- [275] K Kunimatsu, W G Golden, H Seki, et al, Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization modulated FT-IRRAS. 1. Carbon monoxide adsorbed in the double-layer potential region and its oxidation in acids [J], *Langmuir*, 1985, 1: 245-250.
- [276] K Kunimatsu, H Seki, W G Golden, et al, Carbon monoxide adsorption on a platinum electrode studied by polarization-modulated FT-IR reflection-absorption spectroscopy: II. Carbon monoxide adsorbed at a potential in the hydrogen region and its oxidation in acids [J], *Langmuir*, 1986, 2: 464-468.

第二章 实验

§ 2.1 试剂

硫酸 (Sulfuric Acid, H_2SO_4): 上海振兴化工二厂, 优级纯; 铁氰化钾 (Potassium ferricyanide, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$): 汕头光华化学厂, 分析纯; 亚铁氰化钾 (Potassium ferrocyanide, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$): 上海试剂一厂, 分析纯; 无水乙醇 (Ethyl alcohol absolute, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 上海振兴化工一厂, 分析纯; 氯化钾 (Potassium chloride, KCl): 广州化学试剂公司, 分析纯; 氢氧化钠 (Sodium hydroxide, NaOH): 广州化学试剂公司, 分析纯; 甲醇 (Methanol, CH_3OH): 上海化学试剂公司, 分析纯; 乙二醇 (Ethylene glycol, $(\text{CH}_2\text{OH})_2$): 上海化学试剂公司, 分析纯; 氯铂酸 (Chloroplatinic acid, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 上海化学试剂研究所, 分析纯; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) (Polyvinyl pyrrolidone): 上海化学试剂分装厂; 1,10-癸二硫醇 (1,10-Decanedithiol, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{SH}$): TCI 公司, 优级纯; Nafion®117 solution, Fluka 公司; 1,2-二氯乙烷 (1,2-Dichloroethane, $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$): 上海试剂一厂, 分析纯。高纯氮气 (N_2) (厦门制氧厂); 高纯一氧化碳 (CO) (北京氩普北分气体工业有限公司); 高纯氢气 (H_2) (厦门电化厂)。

溶液: 所有溶液均用 Mili-Q 超纯水配制。除特别说明外, 实验所用电解质溶液均为由优级纯硫酸配制的 0.1 M 硫酸溶液。

§ 2.2 电化学体系

§ 2.2.1 电极

工作电极: Pt 多晶圆盘电极, 玻碳电极及不同 Pt 纳米粒子修饰电极。

辅助电极: 铂黑电极 (1.2 cm × 1.2 cm)。参比电极: 饱和甘汞电极 (SCE)。本

论文中的所有电极电位均相对于该电极标度，实验在室温下进行。

§ 2.2.2 电化学实验

电化学实验在三电极玻璃电解池中进行，电解池的参比电极室通过液桥(双通活塞)与电解池主体连接，避免杂质离子(如饱和甘汞电极里的 K^+ , Cl^- 离子)扩散到电解池主体干扰测量结果；电解池设有两个进气通道，底部的通道用于通入除溶液中溶解氧的气体(如 N_2)或反应气体(如 CO)，顶部的通道则在测量过程中通入高纯 N_2 ，吹扫液面上的池体空间，防止大气中的杂质由电解池外部扩散进入，使测量在氮气气氛保护下进行。

电化学测量系统由计算机经 SC-11020 过程控制接口卡(北京方圆计算机公司)连接 XHD-II 型恒电位仪(厦门大学化学系)实现，经 AD 转换并记录的最高速率可达 $35 \mu s/\text{实验点}$ 。微分电容实验通过 EG&G 263A 型恒电位仪与 5210 锁相放大器连接进行。实验过程的控制、数据采集和软件用 Borland C++ 和汇编语言由本实验室自行编制，可以灵活地控制预处理及数据采集过程。

§ 2.3 电化学原位 FTIR 反射光谱实验

§ 2.3.1 红外反射电解池

原位 FTIR 反射光谱使用红外薄层电解池，其结构如图 2-1 所示。其设计与电化学实验电解池相似，不同之处是电解池池体底部是一块可透过红外光的 CaF_2 单晶圆片作为红外窗片，该窗片通过不锈钢底座与玻璃池体紧密结合，可以方便地拆卸、清洗。

§ 2.3.2 红外透射气体池

红外透射池示意图如图 2-2 所示。由两片 CaF_2 红外窗片形成的空腔可以

通入 N_2 或 CO 。样品均匀分散于窗片上，由光源发出的红外光可垂直通过样品，然后进入检测器从而得到样品的透射光谱。

in situ IR cell design

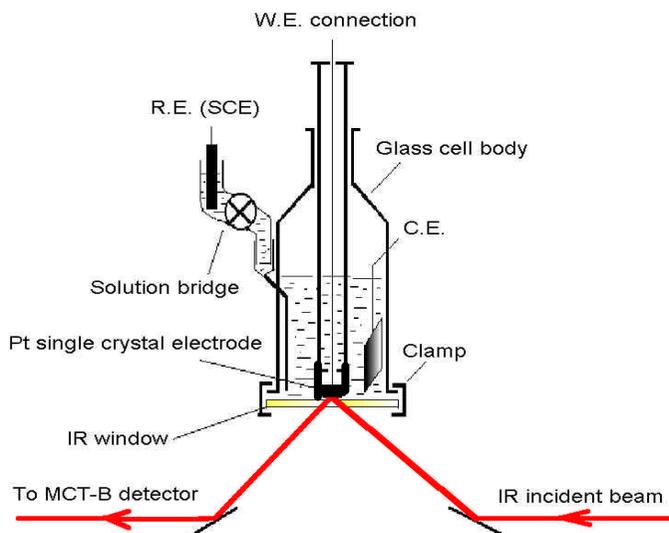


Fig. 2-1 *In situ* FTIR cell design

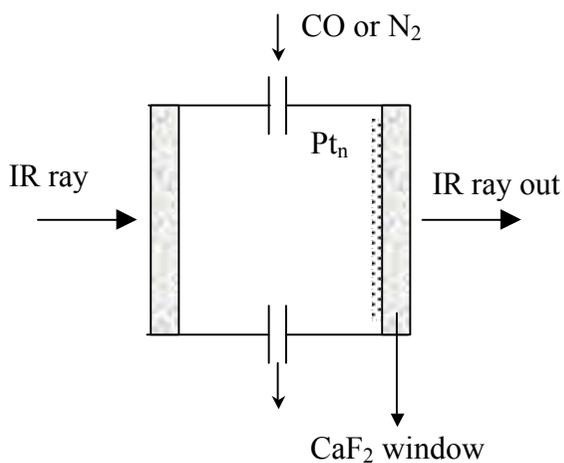


Fig. 2-2 Schematic structure of *in situ* transmission IR cell

§ 2.3.3 红外光谱仪

电化学原位红外反射光谱实验在配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 EverGlo™ 红外光源的 Nexus 870 傅立叶变换红外光谱仪上进行,实验过程中光学台内部由除去水汽和 CO₂ 的洁净空气吹扫。设计的红外光路如 Fig. 2-1 所示。通过自行研制的反射附件,红外电解池直立于样品室外部,样品室形成相对稳定的气氛,避免空气中水汽及 CO₂ 对光路的干扰,又方便实验操作。原位红外实验中的电极电位由 XHD-II 型恒电位仪控制,并通过自行设计的接口及软件使之与红外数据的采集保持同步。

§ 2.3.4 原位 FTIR 反射光谱

本论文所使用的是电位调制方法,即在两个电位(研究电位 E_s 和参考电位 E_r)分别采集单光束光谱 $R(E_s)$ 和 $R(E_r)$,结果谱图表示为电极反射率的相对变化,即:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_s) - R(E_r)}{R(E_r)} \quad (2-1)$$

$R(E_s)$ 及 $R(E_r)$ 实际上还包含红外光在窗片上直接反射的贡献 R_w ,因此更精确应表示为:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R(E_s) - R_w) - (R(E_r) - R_w)}{R(E_r) - R_w} = \frac{R(E_s) - R(E_r)}{R(E_r) - R_w} \quad (2-2)$$

对于 CaF₂ 窗片, R_w 通常可以忽略,图谱以式 2-1 表示,而对于反射率比较高的红外窗片如 ZnSe, Si 等, R_w 通常不可忽略。

根据 Fourier 变换红外光谱仪的工作原理, MCT-A 检测器记录的是干涉图,经累加平均并进行 Fourier 变换成为单光束光谱。谱图的信噪比与累加平均的干涉图的数目的平方根成正比,即 $S/N \propto \sqrt{n}$,为了得到较高的信噪比,

可以通过累加足够多的干涉图来实现。

本工作中主要采取如下检测方式：

1. 单次电位改变 FTIRS(SPAFTIRS)^[1] 及差减归一化界面 FTIRS(SNIFTIRS)^[2-3]

这是最常用的两种电化学原位 FTIR 光谱方法。SPAFTIRS 方法如图 2-3 所示,在参考电位 E_R 和研究电位 E_S 采集单光束光谱 $R(E_R)$ 和 $R(E_S)$,再按(2-1)式差减归一化即得到最后谱图：

类似地, SNIFTIRS 方法如图 2-4 所示,即把 SPAFTIRS 的采集过程重复 m 次,得到的最后谱图为：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\sum R(E_S) - \sum R(E_R)}{\sum R(E_R)} \quad (2-3)$$

SNIFTIRS 方法可以减少由于系统不够稳定引起的误差,因而比起 SPAFTIRS,累加相同数目干涉图得到的谱图有更好的信噪比。但 SNIFTIRS 只适合于可逆过程,如果电位从 E_R 阶跃到 E_S 后发生了不可逆过程,则不能使用 SNIFTIRS 方法。

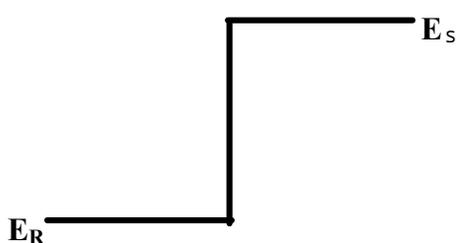


Fig. 2-3 SPA-FTIRS procedure

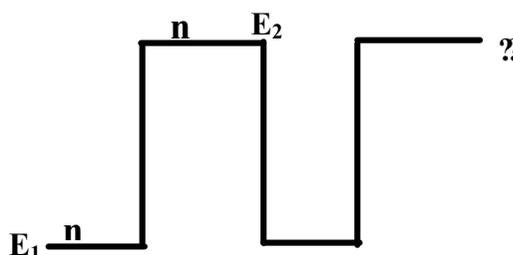


Fig. 2-4 SNI-FTIRS procedure

2、多步阶跃 FTIRS(MSFTIRS)^[4]

MS-FTIRS 光谱方法如图 2-5 所示,逐步改变研究电位 E_S^i ,并采集相应的单光束反射光谱 $R(E_S^i)$,最后将电位设定在参考电位 E_R ,并采集单光束光

谱 $R(E_R)$ ，经差减归一化得到一系列研究电位下的谱图，

$$\frac{\Delta R}{R}(E_S^i) = \frac{R(E_S^i) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-4)$$

利用 MSFTIRS 方法，单次实验可以得到较多的数据。特别是对于研究待测物种在某一区间内随电位改变的变化，MSFTIRS 方法比起 SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 方法有很大优越性。因为利用 SPAFTIR 和 SNIFTIR 要得到等效的数据，需进行多次实验，而且往往必须进行薄层的更新和电极的调整，这通常都引起电极表面状况和光路或多或少的变化。此外，SPAFTIRS 和 SNIFTIRS 方法得到的一般是双极峰，这对于确定峰位和峰面积带来了诸多不便，MSFTIRS 得到谱峰一般是单极峰，可以准确地确定峰位和峰面积，有利于进行定量分析。

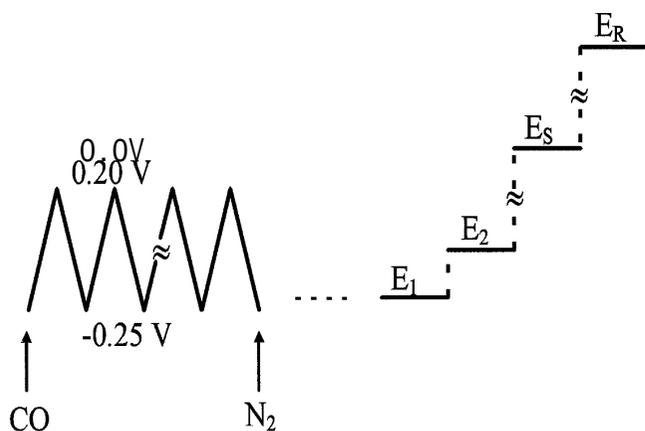


Fig. 2-5 MSFTIRS experimental procedure

§2.4 透射电子显微镜 (TEM)^[5]

§2.4.1 工作原理

透射电子显微镜在成像原理上与光学显微镜类似。它们的根本不同在于

光学显微镜以可见光作照明束，透射电子显微镜则以电子为照明束。在光学显微镜中将可见光聚焦成像的玻璃透镜，在电子显微镜中相应的为磁透镜。由于电子波长极短，同时与物质作用遵从布拉格（Bragg）方程，产生衍射现象，使得透射电镜自身在具有高的像分辨本领的同时兼有结构分析的功能。

图 2-6 是透射电子显微镜的光路原理示意图。由电子枪发出的电子，在阳极加速电压的作用下，经过聚光镜会聚为电子束照射样品。电子的穿透能力很弱，因此样品必须很薄（厚度与样品成份、加速电压等有关，一般约小于 200nm）。穿过样品的电子携带了样品本身的结构信息，经物镜、中间镜和投影镜的接力聚焦放大最终以图像或衍射谱（衍射花样）的形式显示于荧光屏上。

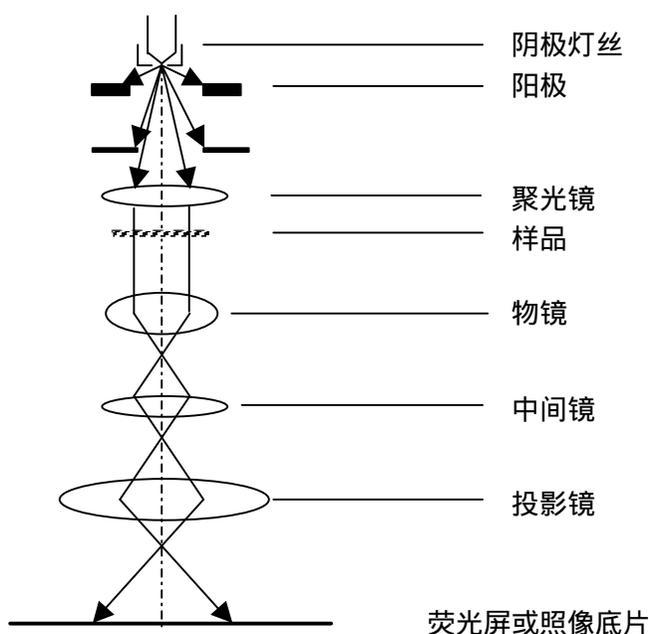


Fig.2-6 Diagram to illustrate the working principle of TEM

§2.4.2 TEM 仪器

本论文使用的是美国 JEOL 公司生产的 JEM-100CX² 透射电子显微镜 (TEM)。高分辨透射电镜 (HRTEM) 在 TECNAI F-30FEG 上进行。

§2.5 扫描电子显微镜(SEM)^[5]

§2.5.1 性能及基本原理

SEM 是对材料表面形貌以及尺寸进行表征的重要实验手段，它突破了光学显微镜由于可见光波长造成的分辨率限制，放大的倍率大大提高。能够为材料表面的研究提供直接的信息，而且扫描电子显微镜的景深比大。扫描的图像富有立体感，提供的表面信息全面，所观察的样品制备简单，可以观察样品不同面的情况。扫描电镜能显示各种图像的依据是电子与物质的相互作用。当高能入射电子束轰击样品表面时，电子与物质相互作用产生如下信息：二次电子、背散射电子、俄歇电子、X 射线、阴极荧光和透射电子、弹性散射电子及非弹性散射电子，SEM 最常用的是二次电子和背散射电子。

扫描电镜工作时，整个镜体要求高真空状态，即从电子枪到样品室的整个电子束通路要维持在 2×10^{-5} Pa 或更高的真空度。

如图 2-7，扫描电子显微镜的工作原理如下所述：电子束从电子枪即电子源中发射出来，其最小截面的直径为 d_0 ，对钨丝枪而言为 20-25 微米（场发射枪为 10-20 微米），这个小束斑经过三级或五级聚光镜进一步缩小几百倍，最后再经过物镜缩小并聚焦于样品的表面，这时的束斑的直径最小可以达到 3-6 nm。电子束打在样品的表面，产生如前所述的各种信号。信号由接收器取出，经过光电倍增器和电子放大器放大后，作为视频信号去调制高分辨显示器的亮度，因此显示器上的这一点的亮度与电子束照射在样品上的那一点的二次电子的发射强度相对应。由于样品上各点形貌各异，其二次电子的发射强度不同，因此在显示屏上对应点的亮度也不同，从而反映出表面形貌的不同。

§2.5.2 SEM 仪器

本论文 SEM 研究结果是在 LEO 1530 型扫描电子显微镜（LEO Electron

Microscopy Ltd , England) 上完成的。

§2.6 紫外可见光谱实验

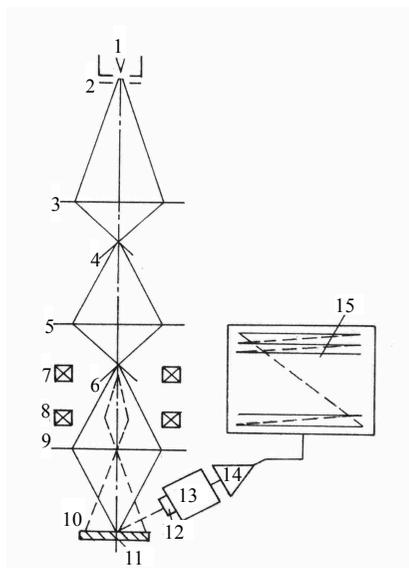
紫外可见光谱测量采用日本 Shimadzu UV-240 紫外可见光谱仪。

§2.7 X-射线粉末衍射 (XRD)

XRD 实验在 Rivaku DMAX/RC X-射线衍射仪上进行。

§2.8 X 射线光电子能谱测量(XPS)

本文 XPS 测量采用 PHI-Quantum2000 型 X 射线光电子能谱仪,以 MgK_{α} 射线为激发源,通过能为 50 eV,真空度优于 10^{-8} Pa。利用 Ar^{+} (射电压为 11.00 kV,射电流为 20mA)进行表面刻蚀,刻蚀深度大约 3nm/min。用标准 C 峰 (284.6eV)来校正谱图中的物理位移。



1. 电子枪；
2. 电子交叉斑；
3. 第一聚光镜；
4. 第一聚光镜形成的电子枪交叉斑缩小像；
5. 第二聚光镜；
6. 第二聚光镜形成的电子枪交叉斑缩小像；
- 7, 8. 扫描线圈；
9. 物镜；
10. 物镜在样品表面形成的电子枪交叉斑的最终缩小斑；
11. 样品；
12. 二次电子检测器；
13. 光电倍增管；
14. 前级电子放大器；

Fig.2-7 Diagram to illustrate the working principle of SEM.

参考文献:

- [1] D S Corrigan, L W H Legung, M J Weaver, Single potential-alteration surface infrared spectroscopy: examination of absorbed species involved in irreversible electrode reactions [J], *Anal. Chem.*, 1987, 59: 2252-2256.
- [2] S. Pons, T. Davion, A. Bewick, Vibrational spectroscopy of the electrode-electrolyte interface Part . Fourier transform infrared spectroscopy experimental considerations [J], *J. Electroanal., Chem.*, 1984, 160: 63-71.
- [3] S Pons, The use of Fourier transform infrared spectroscopy for in situ recording of species in the electrode- electrolyte solution interphase [J], *J. Electroana. Chem.*, 1983, 150: 495-504.
- [4] W F Lin, S G Sun, In situ FTIRS investigation of surface processes of Rh electrode-novel observation of twin adsorbates of carbon monoxide on rhodium electrode in acid solution [J], *Electrochimica Acta*, 1996, 41(6): 803-809.
- [5] 左演声, 陈文哲, 梁伟, 材料现代分析方法[M], 北京工业大学出版社, 2000.

第三章 Pt 金属纳米粒子的合成及其电化学和红外性能

在液相中通过还原金属盐来制备金属纳米粒子是目前化学法合成过渡金属纳米粒子最常用的方法之一。这种方法的优点是操作简单、合成的纳米粒子尺寸分布较窄、可以通过控制金属前驱体和稳定剂的比例、反应温度、溶液的 pH 值等实验条件合成不同尺寸和形状的纳米粒子。金属纳米粒子的合成基本上包含两个过程，首先是金属离子被还原剂还原为金属原子，即成核过程，然后是金属原子的生长过程，即金属原子聚集长大为纳米粒子。其中稳定剂在纳米粒子的制备过程中起到两个作用，一是控制金属原子的生长使得制备的金属粒子保持在纳米尺寸；二是对合成的纳米粒子起到稳定、分散作用，防止粒子的团聚。对纳米粒子形成过程的研究可以更清楚地理解影响纳米粒子形成的因素从而控制条件来合成尺寸、形状等可控的纳米粒子。

在过渡金属中，Pt 金属纳米粒子由于在电催化领域有很大的应用潜力而倍受瞩目。目前在一些燃料电池中就是用 Pt 或 Pt 的合金作为电催化剂。研究表明，与块体 Pt 材料相比，纳米尺度的 Pt 催化剂对某些化学反应的催化性能大大提高^[1-3]。由于电催化剂的活性极强地依赖于其表面结构，因此在很多研究工作中，以原子排列结构明确的 Pt 单晶电极为模型催化剂从微观层次来认识表面结构和电催化性能之间的联系规律^[4-8]。从而在原子和分子层次上对电催化剂表面进行设计和筛选提供指导。随着对纳米材料认识的深入。人们已经意识到具有纳米结构的催化剂可以大大提高原有催化剂的性能。在对电催化剂的研究中，以 CO 等简单分子作探针分子的电化学原位红外光谱可以提供分子水平上的信息，是表征电催化剂表面结构与性能的有力手段。

本章用化学还原法合成 Pt 纳米粒子，用紫外 - 可见光谱中氯铂酸根离子的吸收峰强度的变化，以及用透射电子显微镜表征的 Pt 纳米粒子粒径的变化来监测纳米粒子的形成过程。同时，把制备的 Pt 纳米粒子组装到多晶金基底

表面形成 Pt 纳米粒子电极，以 CO 为分子探针，用电化学循环伏安法和原位红外反射光谱来研究 Pt 纳米粒子电极的电化学和红外光学性能。

§ 3.1 Pt 纳米粒子合成

§ 3.1.1 Pt 纳米粒子制备^[9]

称取 31.08 mg(60 μmol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 19 mL H_2O 中。再加入 6.66 mg 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 81 mL 甲醇。该混合溶液在氮气气氛下缓慢升温，然后回流 3 小时，最后得到黑色的 Pt 金属胶体溶液。

§ 3.1.2 Pt 纳米粒子形成过程的紫外 - 可见光谱研究

以不加 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混和溶液（即 $\text{H}_2\text{O} + \text{PVP} + \text{CH}_3\text{OH}$ ）为参比溶液，上述反应混和物溶液的紫外 - 可见吸收光谱随化学反应时间的变化如图 3-1 所示。在刚开始回流时，在紫外 - 可见区有两个强的吸收峰，峰位分别为 262 nm 和 206 nm。这两个紫外 - 可见吸收谱峰是 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子中配体到金属的电荷迁移带吸收峰。随着反应时间的增加， $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的吸收峰强度逐渐减小，表示 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 开始被还原，Pt 纳米粒子开始形成。到 30 分钟左右， $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的吸收峰基本消失，同时还可以看到从紫外到可见区整个谱带的吸收强度增加，说明 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 在该实验条件下完全被还原成 Pt 纳米粒子。当反应进行到 180 分钟时的吸收谱和 30 分钟的吸收谱基本一致，因此在 30 分钟以后的加热回流反应主要是为了让还原反应更完全，纳米粒子生长更完整。在用微波方法合成 Pt 纳米粒子时，溶液的 UV-Vis 吸收光谱随微波辐照时间的变化与上述过程类似^[10]。在其它一些合成中也得到同样的结果^[3, 11-12]。

从溶液颜色的变化也可以看出 Pt 纳米粒子的形成过程。在反应开始时，溶液是浅黄色的，随着反应的进行，溶液的颜色逐渐加深，反应到 30 分钟时，溶液的颜色变为黑色，在随后的反应时间内基本看不出颜色的明显变化。该

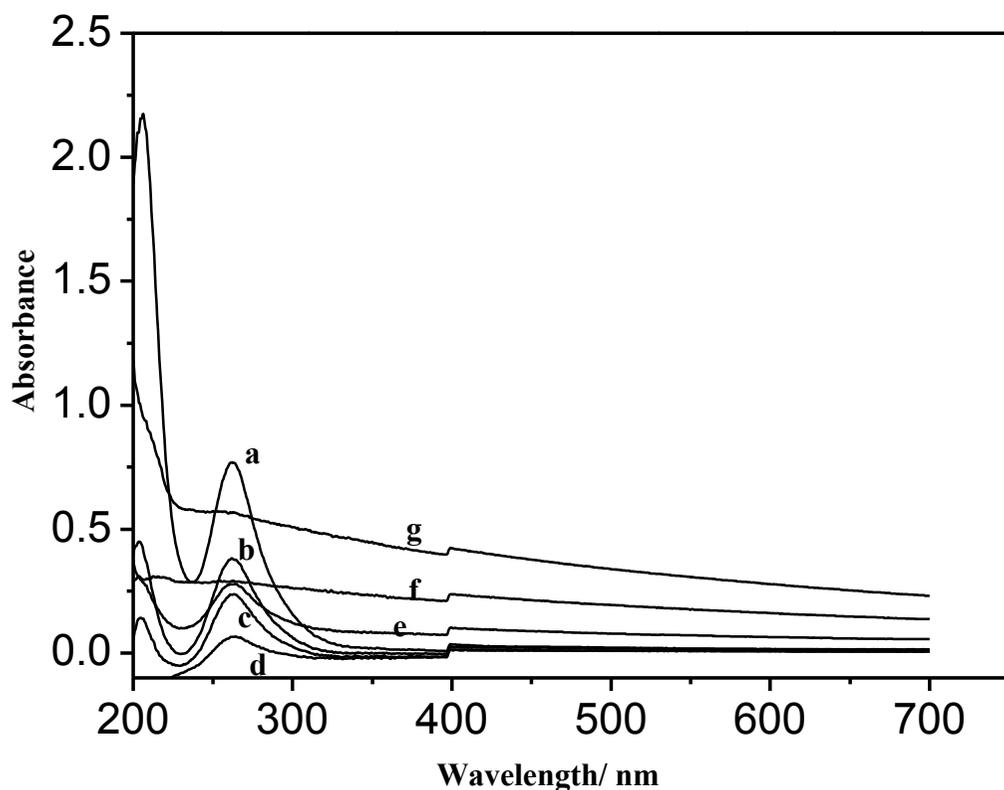
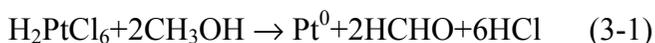


Fig. 3-1 UV- vis spectral change during the formation of PVP- Pt nanoparticles. (a) 0 min; (b) 5 min; (c) 10 min; (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 30 min; (g) 180 min

还原反应可由下式表示：



由 30 分钟和 180 分钟的吸收谱可以看到在紫外 - 可见光谱区间, Pt 纳米粒子没有明显的吸收峰, 而是随着波长减小吸收强度逐渐升高, 这和文献的报道一致^[11-12]。在反应进行的不同阶段, 测量了混合溶液的 pH 值, 所得结果如图 3-2 所示。空白参比溶液的 pH 值为 6.86, 反应混合物在回流前的 pH 值为 2.52,

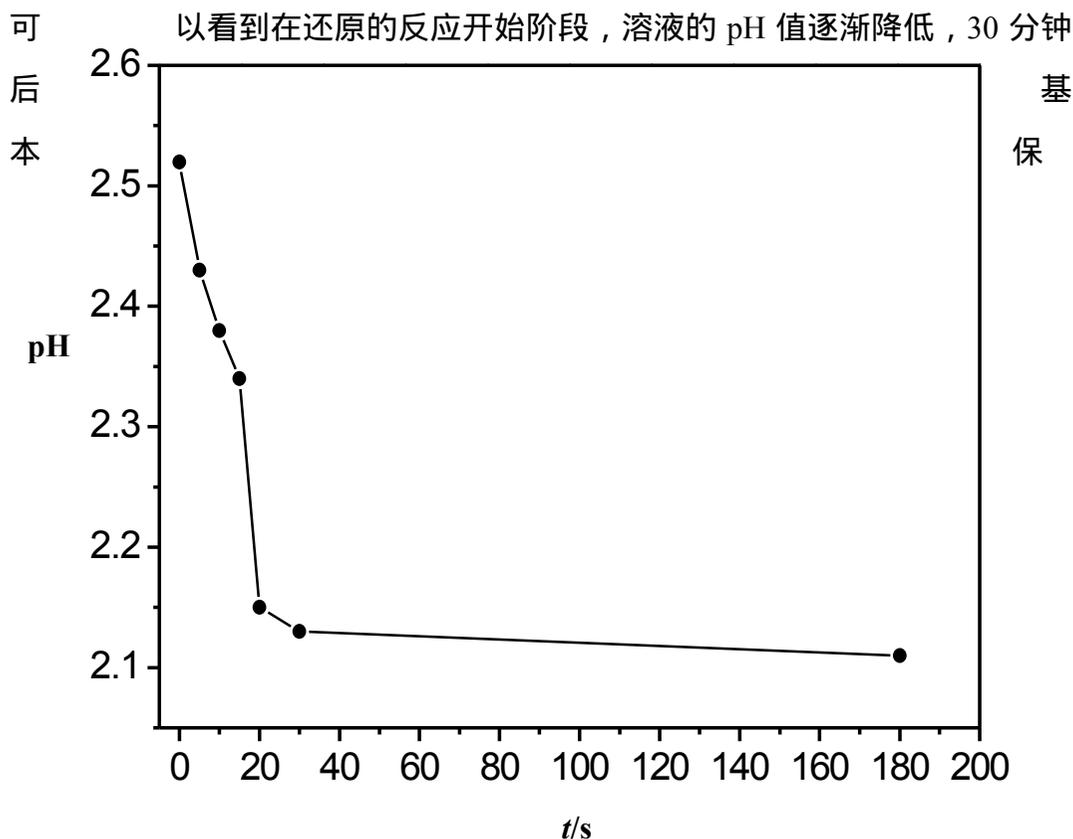


Fig. 3-2 pH Variation of solution during the formation of PVP- Pt nanoparticles

持在 2.13 不变，根据反应式 (1) 我们知道，在反应开始时，随着 H_2PtCl_6 逐渐被还原，生成的 HCl 逐渐增加，混合溶液的 pH 值会逐渐降低，30 分钟时，溶液中的 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 基本上全部被还原为 Pt 纳米粒子，在此后的加热回流反应中溶液的物种变化不大，因此 pH 值基本上保持不变。这和前面观察到的紫外 - 可见吸收谱的变化一致。

为了研究 PVP 在 Pt 纳米粒子形成过程中的作用，图 3-3 比较了 PVP 和

H_2PtCl_6 的混合溶液以及 H_2PtCl_6 溶液在紫外可见区吸收光谱的区别。由前面知道, PVP 和 H_2PtCl_6 混合溶液在加热回流前, 紫外 - 可见吸收谱中在 262 nm 有一吸收峰, 归结于 $[PtCl_6]^{2-}$ 离子中配体到金属的电荷转移跃迁。由图 3-3 可以看出, 当 H_2PtCl_6 溶液不含 PVP 时, 它的紫外 - 可见光谱吸收峰位于 257 nm, 比 PVP 和 H_2PtCl_6 混合溶液在紫外 - 可见区吸收峰的波长要低。PVP 的结构如下所示:

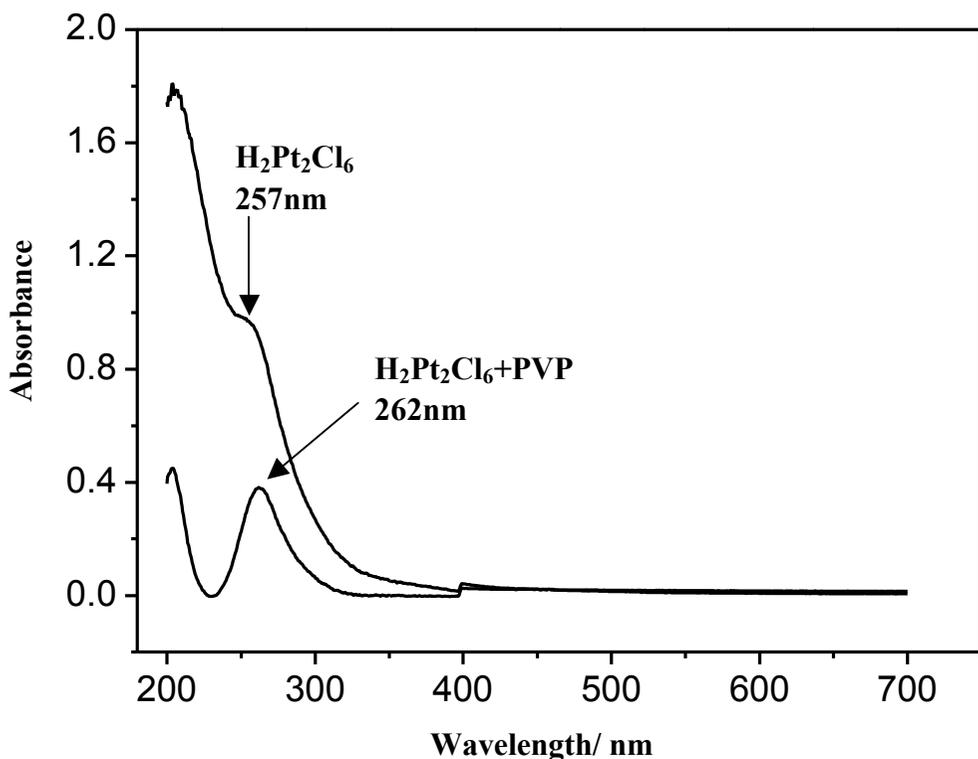
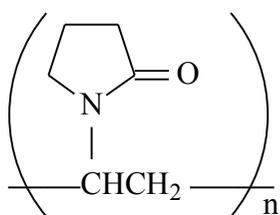


Fig. 3-3 Comparison of UV-vis spectra of $H_2Pt_2Cl_6$ and $H_2Pt_2Cl_6+PVP$

两个吸收峰位的差别来源于 PVP 中 N 或 O 原子与 Pt^{4+} 配位，N 和 O 能够提供比 Cl^- 更强的配位场，从而使 Pt 5d 轨道的配位场劈裂有轻微的增宽，因此其吸收波长发生红移。

§ 3.1.3 Pt 纳米粒子形成过程的 TEM 表征

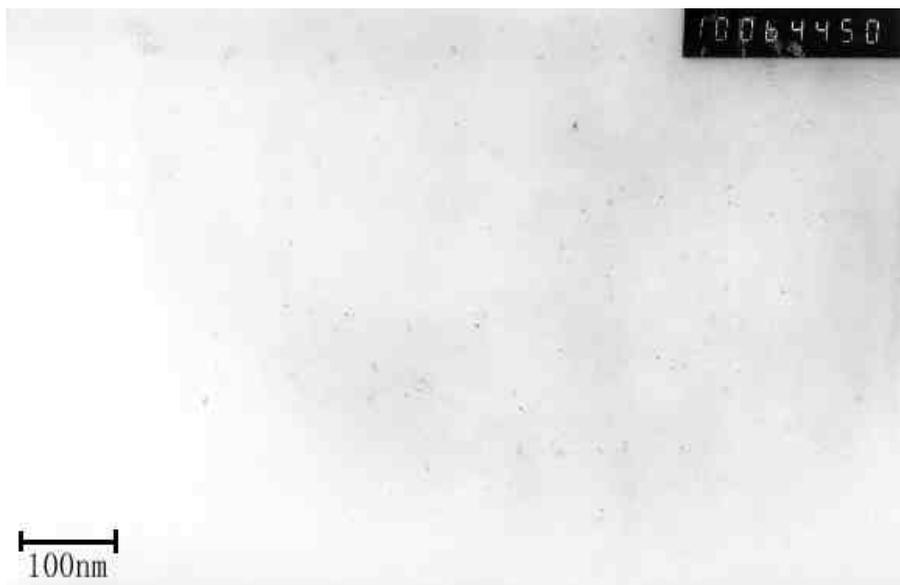
除了以上用紫外 - 可见光谱法对 Pt 纳米粒子合成过程进行研究外，通过透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米粒子形貌和大小在反应过程中的变化，可以更直接地研究纳米粒子的形成过程。在 Pt 纳米粒子的合成过程中，在不同的反应时间取出反应溶液进行 TEM 表征。样品经超声分散处理后，均匀地分布在铜网上，溶剂挥发后即可进行 TEM 分析。图 3-4 (a)~(h) 分别是反应时间为 10、15、20、30 和 180 分钟时胶体溶液的 TEM 图像和电子衍射图。可以看出，在溶液加热回流前 10 分钟，基本上没有纳米粒子生成；15 分钟时有少量的纳米粒子开始形成，在 20 分钟之前可以看作是 Pt 纳米粒子的成核过程，到 30 分钟时，纳米粒子基本生长完全，180 分钟时的 TEM 图像和 30 分钟时的基本相同。由电子衍射图可以看到，在反应进行到 20 分钟时，样品 TEM 电子衍射图的衍射环比较模糊，也比较弥散；当反应进行到 30 分钟时，衍射环已经逐渐清晰，衍射环数目增多，表示 Pt 纳米粒子逐渐长大；到 180 分钟反应进行完全时衍射环已非常清晰，分别对应于 Pt 的 $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$ 和 $\{222\}$ 晶面。TEM 图像和电子衍射图显示合成的 Pt 纳米粒子为多晶。由图 3-4 (g) 测量得到所合成的纳米粒子平均尺寸为 7.5 nm。

由上面结果我们可以总结出 PVP 稳定的 Pt 纳米粒子的形成过程如下：首先 PVP 通过 N 或 O 原子与 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子形成配合物，同时伴随着 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 离子中部分 Cl^- 离子的消除。在加热回流 10~20 分钟内， Pt^{4+} 离子开始被还原为 Pt^0 原子，Pt 纳米粒子开始成核。在随后的 10 分钟内， Pt^{4+} 离子还原伴随着 Pt 纳米粒子核的长大，与 Pt 配位的 Cl^- 离子完全被消除。在 30 分钟以后的反应时

间内，形成的 Pt 纳米粒子逐渐生长完整，同时，PVP 通过 N 或 O 原子与 Pt 纳米粒子表面的部分 Pt 原子配位，从而使合成的纳米粒子能够稳定存在。由此，我们知道，由 H_2PtCl_6 还原制备 Pt 纳米粒子时，反应主要是在开始阶段（前 30 分钟）进行的，成核阶段对最终合成的 Pt 纳米粒子的尺寸起到非常关键作用，当所用还原剂的还原性比较强、还原速率比较大时，成核速率就会很快，在成核初期就会形成大量的晶核，这样制备的纳米粒子粒径小并且具有较小的尺寸分布。同时，由前面我们知道，PVP 的稳定分散作用是通过 N 和 O 原子与 Pt 纳米粒子表面的部分 Pt 原子配位来实现的，因此 PVP 的用量对 Pt 纳米粒子的生长会产生影响，当 PVP 的用量较大时，也会使纳米粒子的直径减小。相反，PVP 的用量较少时，生成的晶核较少，在此晶核的基础上生成的纳米粒子较大。因此在制备 Pt 纳米粒子时，通过改变一些实验条件可以有效地控制所合成粒子的大小。例如，使用还原性较强的还原剂，增加还原剂的浓度，加热时较快地升温，以及增加稳定剂的用量等都有利于尺寸较小的纳米粒子的合成。

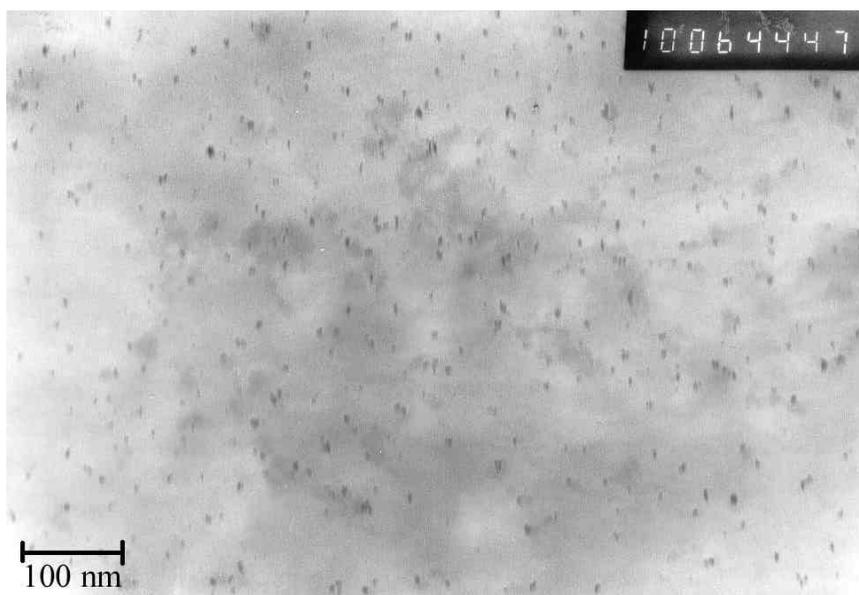


(a) refluxing time: 10 min



(b) refluxing time: 15 min

Fig. 3-4 TEM images and electron diffraction micrograph of the PVP stabilized Pt nanoparticles with increasing the refluxing times. The refluxing times are indicated for each figure.

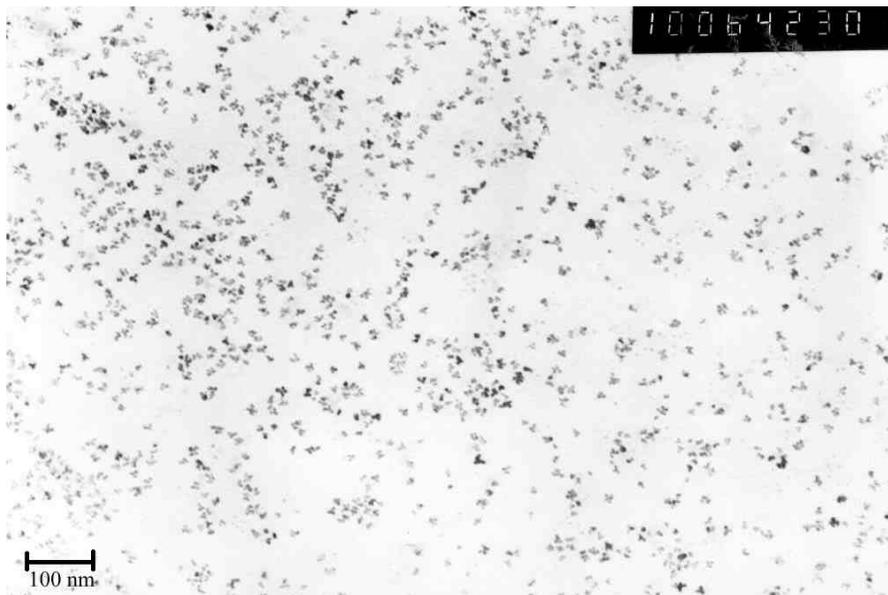


(c)



(d)

Fig. 3-4 (c)-(d) refluxing time: 20 min

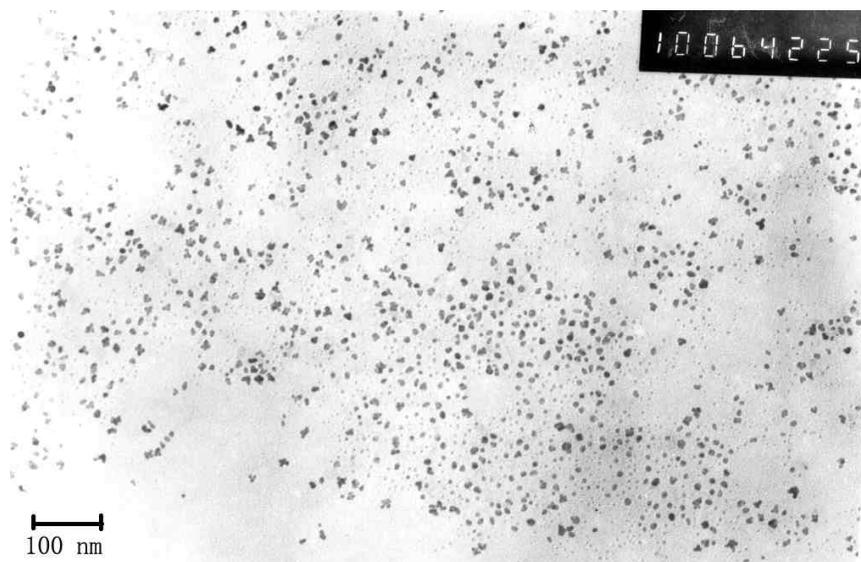


(e)

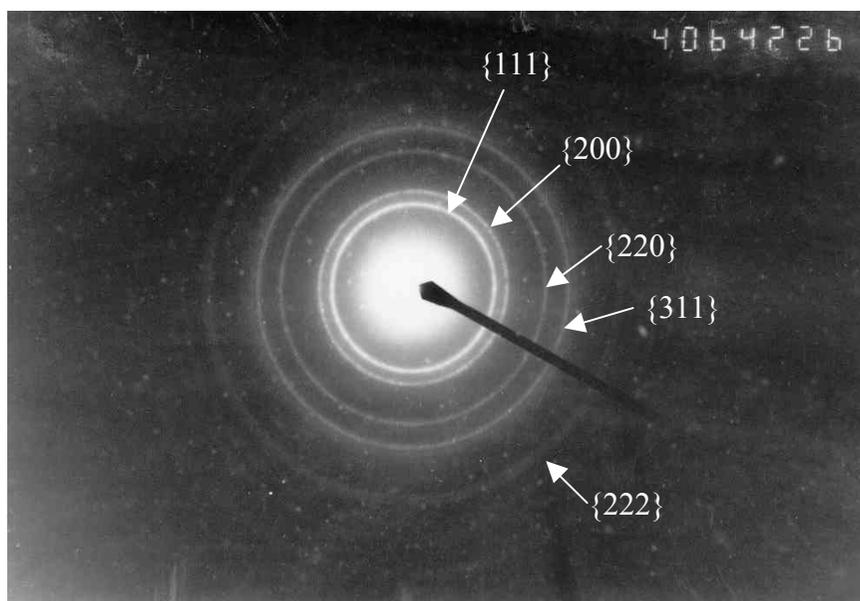


(f)

Fig. 3-4 (e)-(f) refluxing time: 30 min



(g)



(h)

Fig. 3-4 (g)-(h) refluxing time: 180 min

§ 3.2 Pt 纳米粒子电极的制备及其循环伏安特性

§ 3.2.1 Pt 纳米粒子电极的制备

圆盘多晶金电极表面依次用 5~0.5 μm 的 Al_2O_3 粉末仔细研磨,用超声波水浴除去表面研磨杂质,用超纯水冲洗干净后烘干。PVC,即聚氯乙烯,为多孔材料,具有一定的透水和透气性,常作为修饰电极的成膜剂,在溶液中由于离子在电场作用下在孔道中移动而导电。Pt 纳米粒子(2.5 nm)均匀分散于处理好的金基底表面后,用 PVC 将其紧密地固定在表面上制成工作电极,记为 nm-Pt_n/Au,薄膜厚度为几个微米。

§ 3.2.2 电化学循环伏安(CV)研究

循环伏安法是研究 Pt 纳米粒子电化学性质的重要手段之一。通过电极的 CV 曲线可以很清楚的了解 Pt 纳米粒子的电化学行为。在以下的电化学实验前,先在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解质溶液中通入高纯 N_2 15 分钟以除去溶液中的 O_2 ,然后在 $-0.25 \text{ V}\sim 1.4 \text{ V}$ 电位区间对电极进行多周扫描处理干净电极表面。图 3-5 为实验所用的金基底在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解质溶液中的 CV 曲线。可以看到在 $-0.3 \text{ V}\sim 0.66 \text{ V}$ 比较宽的电位范围内为 Au 电极的双层充电区间,在此区间没有明显的电流峰出现,因此不会干扰 Pt 纳米粒子在此电位范围内的 CV 电流峰。在正向扫描过程中,当电位高于 1.0 V 左右时出现 Au 的氧化电流峰;相应地在负向电位扫描中,在 0.83 V 有 Au 氧化物的还原电流峰。用此 Au 电极作基底制备的 nm-Pt_n/Au 电极在记录 CV 前,首先处理干净电极表面,然后把电位控制在 $-0.25 \text{ V}\sim 0 \text{ V}$,在对电极进行循环扫描的同时通入 CO 20 分钟,当 CO 在电极表面吸附达到饱和后,通 N_2 除尽溶液中的 CO,记录的 CV 曲线如图 3-6 中实线所示。比较第一周和第二周电位扫描的 CV 曲线,可以看到吸附态 CO (CO_{ad}) 抑制了 -0.25 V 至 0.05 V 区间氢在 Pt_n 上的吸、脱附过程,其氧化给出位于 0.70 V 和 0.87 V 附近的两个电流峰。因为 CO_{ad} 在第一周电

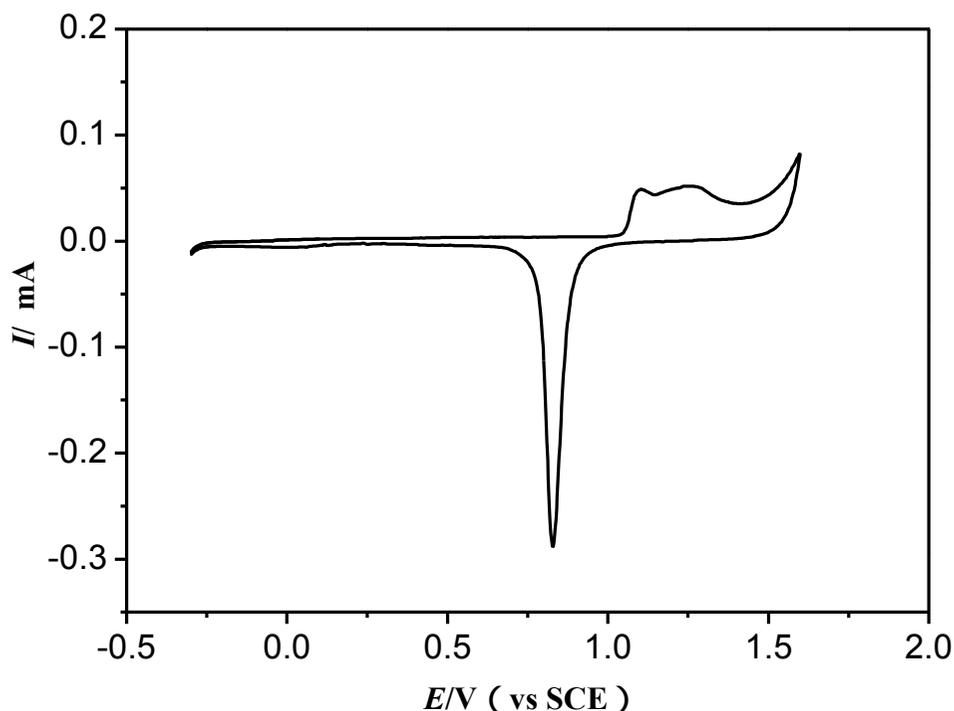


Fig. 3-5 Cyclic voltammograms of bulk Au electrode in 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1} .

位扫描中被完全氧化，因此第二周的 CV 曲线即给出 nm-Pt_n/Au 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的 CV 特征，可观察到在 -0.25 至 0.05 V 区间氢吸、脱附电流，以及正向电位扫描中 0.5 V 附近 nm-Pt_n/Au 氧化电流峰和负向电位扫描时 0.4 V 附近相应的还原电流峰。电位高于 1.1 V 时出现 Au 的氧化电流和负向电位扫描中位于 0.94 V 的对应 Au 氧化物的还原电流峰。图 3-6 中虚线为溶液中含有 CO 的 CV 曲线，可观察到当电位高于 0.05 V，溶液中 CO 的氧化即可进行，给出的氧化电流变化特征与实线第一周 CV 曲线类似，但电流明显增加。为了比较 Pt 纳米粒子电极与本体 Pt 电极电化学性质上的差异，图 3-7 示出了本体 Pt 电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 电解质溶液中的 CV 曲线，其中第一周为本体 Pt 电极上饱和吸附单层 CO 的 CV 曲线，可以看到在 0.55 V 处有 CO 的氧化峰；当吸附态的 CO 被氧化后，会看到在 -0.08 V 和 -0.19 V 附近有一对明

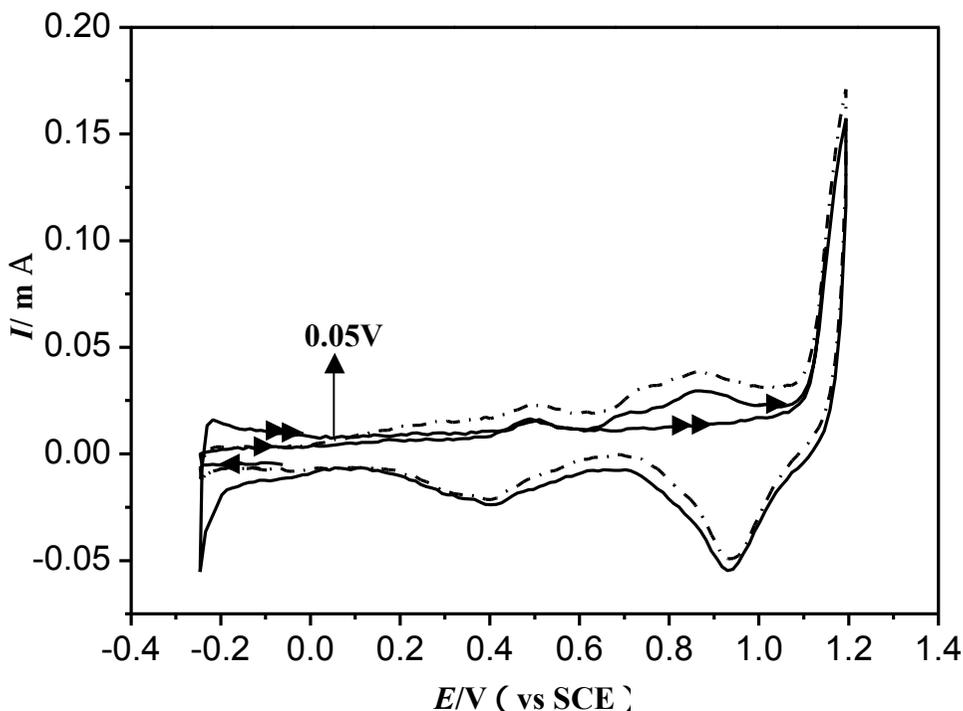


Fig. 3-6 Cyclic voltammograms of Pt nanoparticles assembled on gold in 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1} . The solid lines represent the first two potential cycles for CO monolayer on the electrode and the dash-dot line represents the potential cycle of the nm-Ptn/Au electrode in 0.5 M H_2SO_4 saturated with CO.

显的氢吸脱附峰。通过比较图 3-6 和图 3-7 可以看到 Pt 纳米粒子电极的 CV 曲线基本上表现出本体 Pt 金属在 H_2SO_4 溶液中的电化学特征。但是，我们也可以发现吸附在两种电极上 CO 的氧化行为有所不同。首先吸附在 Pt 纳米粒子电极上的 CO 氧化电流峰比较宽；同时氧化电位比较高。这些实验结果与文献相关研究结果是一致的^[13-14]。CO 氧化峰较宽与吸附在 Pt 纳米粒子上的吸附状态较多有关，与本体 Pt 表面比较均匀不同，在几个纳米的 Pt 微粒表面，由于其表面原子的比例较大，Pt 可能的表面位比较多，导致 CO 的吸附状态比在本体 Pt 上的要复杂，从而使其氧化峰变宽。这个结果可由后面的原位红

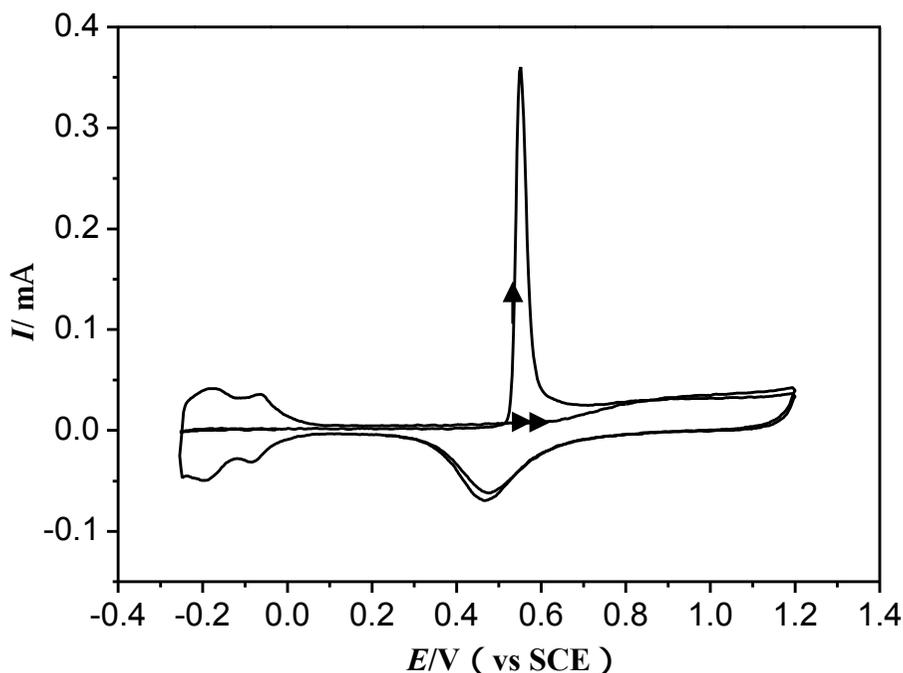


Fig. 3-7 Cyclic voltammograms of bulk Pt electrode in 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 50 mV s^{-1} . The first cycle represents the measured currents for a CO monolayer on bulk Pt electrode and the second cycle represents the currents in a subsequent cycle after electro-oxidation of CO.

外光谱实验得到验证。首先在红外光谱中，检测到了三种吸附态的 CO (，桥式和孪生态)，而在本体 Pt 电极上只能检测到 CO，桥式 CO 由于强度太小而很难观测到红外吸收信号。另外在 Pt 纳米粒子电极的红外光谱中 CO 谱峰显著加宽，半峰宽比本体 Pt 电极上的要大 4 倍左右，这些结果同样表现出在 Pt 纳米粒子上存在多种 CO 吸附态。Pt 纳米粒子电极上较高 CO 氧化电位与纳米粒子的尺寸效应或表面效应有关。在电化学研究中，CO 和溶液中的含氧物种共吸附在 Pt 电极表面，一般认为这种含氧物种为 OH，因此 CO 主要通过吸附在电极表面的 OH 提供氧原子进行氧化。在纳米粒子上含氧物种的吸附

是一个很复杂的过程，一种可能性是在 Pt 纳米粒子表面上的 CO 吸附层比在本体 Pt 上更致密，从而导致 OH 不能有效吸附在电极表面，或者造成 OH 在 Pt_n 上吸附的能量更高，结果会使 Pt_n 上 CO_{ad} 的氧化电位提高。另外，从红外光谱的结果可以看到，与吸附在本体 Pt 上相比，吸附在 Pt 纳米粒子电极上的 CO 振动频率较低，这表示 CO 与 Pt_n 有更强的相互作用， $d-\pi^*$ 反馈更强，从而导致 CO 氧化电位的提高。应该指出，导致吸附在 Pt 纳米粒子表面和本体 Pt 电极上 CO 电化学性质差异的原因仍然是一个有待研究的问题。

§ 3.3 Pt 纳米粒子电极的电化学原位 FTIR 反射光谱研究

在电化学原位 FTIR 反射光谱研究中，由于固/液界面溶剂分子特别是水分子对红外大量吸收，同时电极表面吸附物种（这里为 CO）量少，用常规红外反射光谱方法几乎检测不到吸附物种的红外吸收，因此电化学原位红外反射光谱常采用电位差谱。即在保持其他条件不变的情况下，仅改变电极电位在两个数值间变化，从而获得两个电位下红外反射单光束光谱之差。在本研究中，选取 CO 稳定吸附于电极表面的电位为研究电位 E_s ，在参考电位 E_R 下，CO 完全氧化为 CO_2 ，从而在差谱中给出吸附态 CO 的信息。采用多步电位阶跃 (MSFTIRS) 方法，首先往红外电解池中通入 CO，同时控制电位在 -0.25~0.00 V 区间（CO 可稳定吸附在电极表面）循环扫描，直至 CO 在电极表面的吸附达到饱和，然后通入 N_2 气除去溶液中的 CO，最后调整电极与红外窗片间的平行配合使红外光反射强度最大。分别于研究电位 E_s 和参考电位 E_R 下采集单光束光谱 $R(E_s)$ 、 $R(E_R)$ ，结果光谱表示为 $R/R=[R(E_s)-R(E_R)]/R(E_R)$ 。每个单光束光谱都由 400 张干涉图累加而成，光谱分辨率为 16 cm^{-1} 。实验开始前通高纯氮气 20 min 以除去溶液中的氧。

红外光谱的采集过程如下：首先在 CO_{ad} 稳定的研究电位 E_s （从 -0.225 V

逐步升高到-0.075 V) 采集一系列单光束光谱, 最后在 CO_{ad} 完全氧化的参考电位 E_{R} (1.00 V) 下采集参考单光束光谱, 得到的结果光谱示于图 3-8 中。可观察到有三个负向单极谱峰, 分别位于 2050 cm^{-1} 、 1980 cm^{-1} 及 1820 cm^{-1} 附近。根据文献^[15-16], CO 在本体 Pt 电极表面吸附主要生成吸附态 (CO_{L}) 和少量桥式吸附态 (CO_{B}) 物种, 分别在 2070 和 1860 cm^{-1} 附近给出红外吸收峰。与此对照, 图 3-8 光谱中的 1980 和 1820 cm^{-1} 附近的谱峰可分别指认为 CO_{L} 和 CO_{B} 的红外吸收, 与吸附在本体 Pt 电极上的光谱特征相比, 可知吸附在 Pt 纳米粒子上的 CO_{L} 和 CO_{B} 的红外吸收被显著增强。由于 CO 的吸附抑制氢在 Pt 电极上的吸附, 从 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中本体 Pt 和 nm-Pt_n/Au 电极 CV 曲线积分得到氢吸脱附电量 Q_{H} 正比于 CO 在两种电极表面饱和吸附的量, 因此 nm-Pt_n/Au 电极上吸附态 CO 红外吸收增强因子 Δ_{IR} 可由下式计算:

$$\Delta_{\text{IR}} = \frac{\frac{A_{\text{CO}_{\text{ad}}}^{\text{Pt}_n}}{Q_{\text{H}}^{\text{Pt}_n}}}{\frac{A_{\text{CO}_{\text{ad}}}^{\text{Pt}}}{Q_{\text{H}}^{\text{Pt}}}} = \frac{A_{\text{CO}_{\text{ad}}}^{\text{Pt}_n}}{Q_{\text{H}}^{\text{Pt}_n}} \cdot \frac{Q_{\text{H}}^{\text{Pt}}}{A_{\text{CO}_{\text{ad}}}^{\text{Pt}}} \quad (3-2)$$

其中 Q_{H}^{Pt} 和 $Q_{\text{H}}^{\text{Pt}_n}$ 分别为本体 Pt 和 nm-Pt_n/Au 电极表面的氢吸脱附电量, $A_{\text{CO}_{\text{ad}}}^{\text{Pt}}$ 和 $A_{\text{CO}_{\text{ad}}}^{\text{Pt}_n}$ 分别为两电极上吸附态 CO 红外谱峰的积分强度。由此计算出 Δ_{IR} 为 48。在本体 Pt 电极上可测得 CO_{L} 谱峰的半峰宽为 13 cm^{-1} , 而在 nm-Pt_n/Au 电极上 CO_{L} 的半峰宽增加到 61 cm^{-1} 。光谱中位于 2050 cm^{-1} 附近的谱峰可初步指认为纳米 Pt 粒子上孪生吸附态 CO (CO_{T}) 的红外吸收。孪生态 CO 有对称和反对称两种振动模式, 它的红外吸收通常给出一对红外峰, 两个谱峰相差约 70 cm^{-1} ^[17]。在图 3-8 光谱中 CO_{T} 的另一位于较低波数的谱峰可能与 CO_{L} 峰部分重叠, 这也可能是导致位于 1980 cm^{-1} 附近的谱峰半峰宽显著增加的一

个原因。为了进一步显示 CO 吸附在 Pt 纳米粒子上的红外特性，我们分别对 nm-Pt_n/Au 表面无 CO 吸附和 Au 表面只有 PVC 膜 (PVC/Au) 进行了原位红外光谱研究，结果分别示于图 3-9 和图 3-10。从图 3-9 可以看到当 nm-Pt_n/Au 上无 CO 吸附时，可观察到非常微弱的 CO_L 谱峰，归因于在制备 Pt 纳米粒子时产生的少量吸附于 Pt 纳米粒子上 CO 的红外吸收。图 3-10 显示在 PVC/Au 电极上没有 CO 吸附产生的红外吸收峰，因此 PVC 对 Pt 纳米粒子的 CO 红外吸收结果不会产生影响。

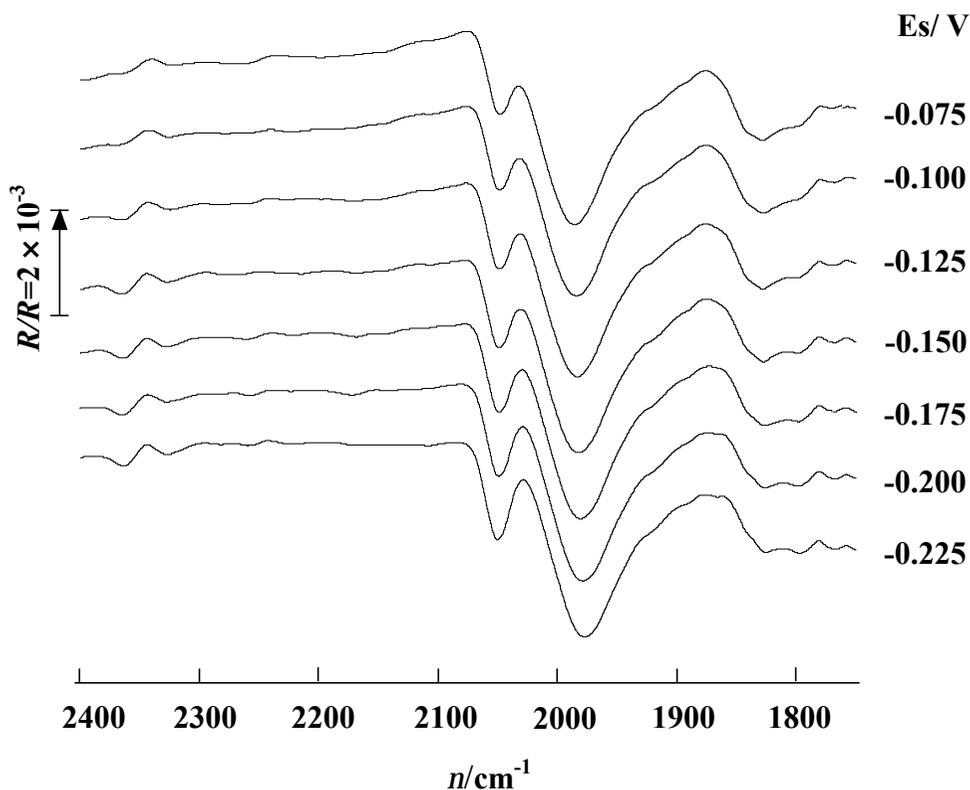


Fig. 3-8 In situ MS-FTIR reflection spectra of CO adsorbed on nm-Pt_n/Au electrode in 0.5 M H₂SO₄, $E_r = 1.00\text{V}$, E_s indicated for each spectrum.

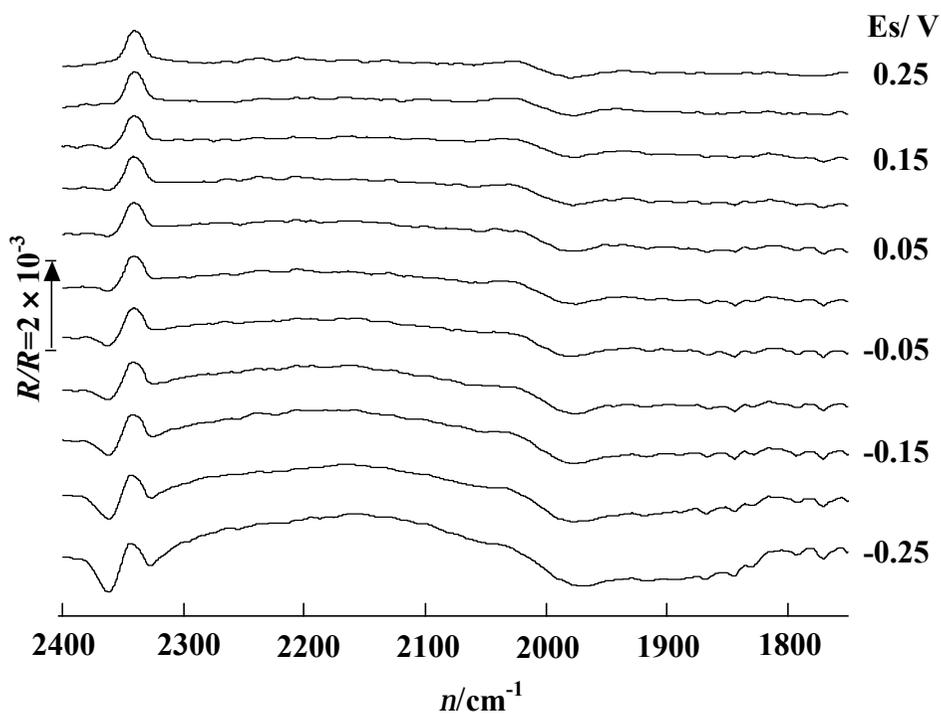


Fig. 3-9 In situ MS-FTIR reflection spectra with no CO adsorbed on nm-Pt_n/ Au electrode in 0.5 M H₂SO₄, $E_r = 1.00\text{V}$, E_s indicated for each spectrum.

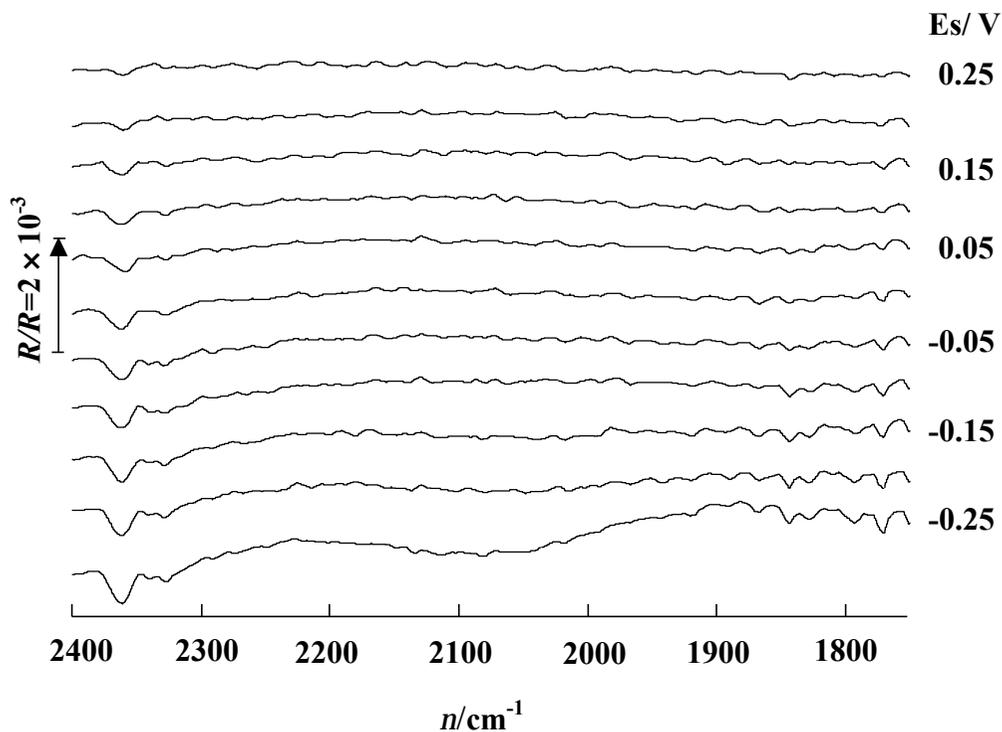


Fig. 3-10 In situ MS-FTIR reflection spectra with of CO adsorbed on PVC/ Au electrode in 0.5 M H_2SO_4 , $E_r = 1.00\text{V}$, E_s indicated for each spectrum.

由图 3-8 可以测得随着 E_s 从 -0.225 V 逐步升高, CO_T 、 CO_L 、 CO_B 三个谱峰的峰位都会发生移动。图 3-11 分别为 CO 的线型、桥式和孪生三种吸附态的红外吸收峰位随 E_s 的变化, 可以看到三者都呈线性变化。从图中拟合直线的斜率得到 Stark 系数, CO_L 和 CO_B 分别为 $55 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (本体 Pt 上为 $30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$) 和 $24 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$, 而 CO_T 给出负的 Stark 系数, 为 $-6.9 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 。另外, CO_T 、 CO_L 、 CO_B 三个谱峰的强度也随着 E_s 的升高而发生变化, 图 3-12 给出了三种吸附态 CO 红外吸收强度随 E_s 的变化。和孪生态 CO 的红外吸收强度随 E_s 的升高而线性降低, 而桥式 CO 的强度随 E_s 升高线性增加。三者的强度变化表明在 nm-Pt_n/Au 上, CO 的三种吸附模式会随 E_s 的变化而发生转化, 即 CO_T 和 CO_L 向 CO_B 转化。在 Pt 纳米粒子电极上 CO 谱峰显著变宽的原因可能有两个。一是合成的 Pt 纳米粒子有一定的粒径分布, 在不同粒径的纳米粒子上, CO 的振动频率不同, 因此各种 CO 振动吸收叠加后会产生谱峰加宽的结果。另外, 由于纳米尺度效应, 与本体 Pt 表面相比, 纳米粒子本身的比表面较大, 因此可吸附 CO 的表面位较多, 在单晶 Pt 上, 主要以平台位为主, 而在尺寸较小(<5nm)的 Pt 纳米粒子中, 边缘位和顶点位大量增加, CO 吸附在这些不同的表面位上会给出不同的振动频率, 这些频率相互叠加同样会导致结果光谱谱峰的增宽。

以上这些结果与 CO 在本体 Pt 电极上吸附的红外特征显著不同, 显示了 Pt 纳米粒子的特殊性质。

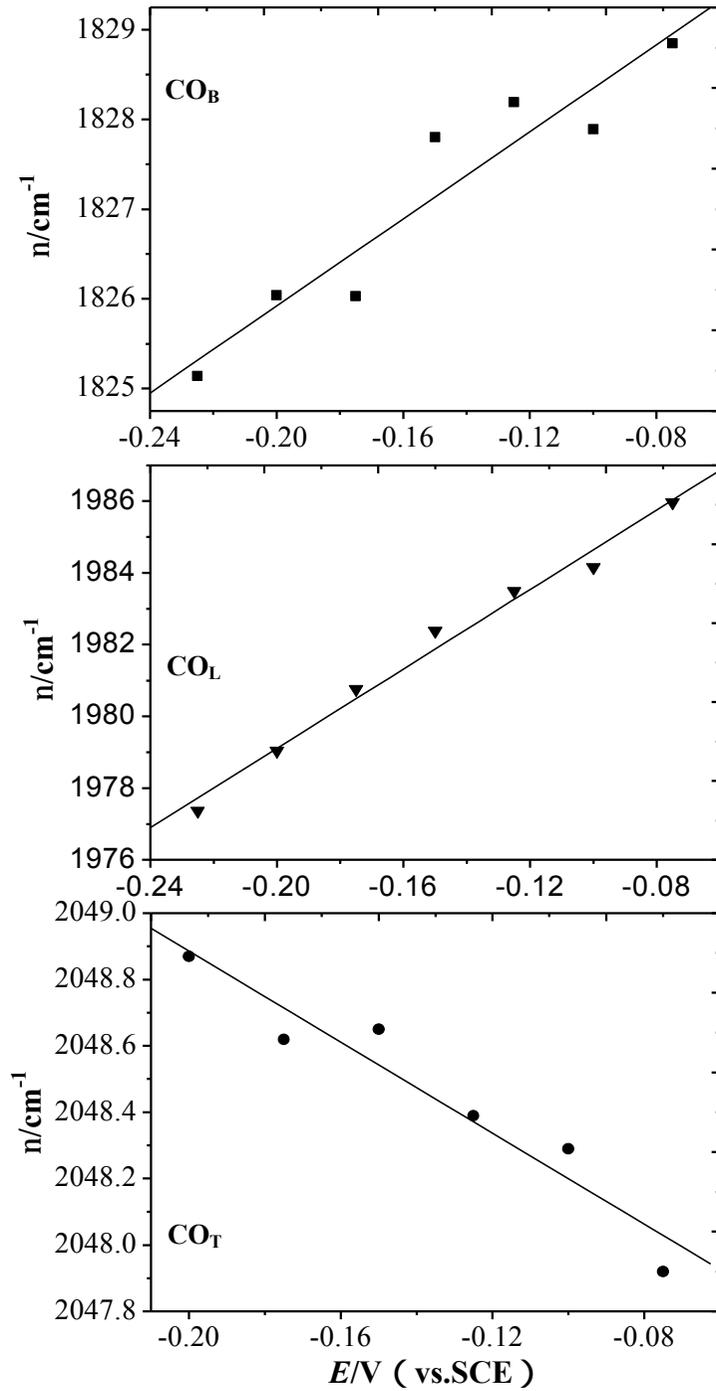


Fig. 3-11 Variation of the vibrational peak frequency (s_{CO}) with potential for CO adsorbed on nm-Pt_n/Au electrode.

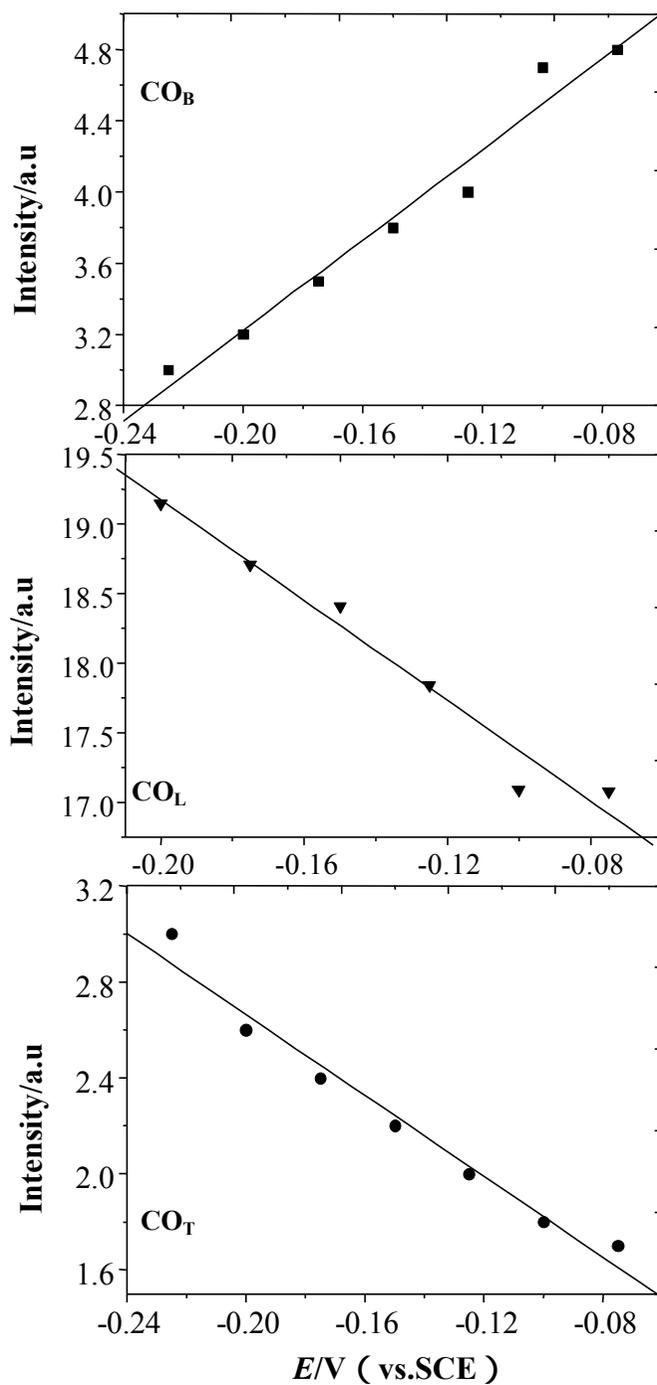


Fig. 3-12 Variation of the vibrational peak intensity with potential for CO adsorbed on nm-Pt_n/Au electrode.

本章小结

本章用化学还原法制备了 Pt 金属纳米粒子，用紫外 - 可见光谱、TEM 对 Pt 金属纳米粒子形成过程进行了研究；用电化学循环伏安对其电化学性质进行了研究。同时，以 CO 为分子探针，用原位红外光谱研究了 Pt 纳米粒子的红外性能。得到的主要结论如下：

(1) 用化学还原法制备了 Pt 纳米粒子，平均粒径为 7.5 nm。用 UV-vis 谱对甲醇还原 H_2PtCl_6 制备 Pt 纳米粒子的过程进行了研究，结果表明，还原生成 Pt 纳米粒子的反应主要是在加热回流的开始阶段，因此，在前 30 分钟内对反应条件的控制将影响最终得到的纳米粒子形貌和大小。

(2) 用 TEM 对 Pt 纳米粒子的形貌和大小在合成过程中随时间的变化进行了研究。在反应的前 10 分钟内，基本上没有纳米粒子生成，在反应进行到 15 分钟时开始有少量的纳米粒子形成，在 20 分钟之前可以看作是 Pt 纳米粒子的成核过程，到 30 分钟时，纳米粒子基本生长完全，180 分钟时的 TEM 图像和 30 分钟时的基本相同。TEM 的结果与紫外 - 可见光谱的研究结果一致。

(3) 用循环伏安研究了 Au 基底上载 Pt 纳米粒子电极的电化学性质，其 CV 曲线表现出了 Pt 金属的电化学特征。但是 CO 在 Pt 纳米粒子电极上的氧化特征与其在本体 Pt 电极上有所不同。首先，它在 Pt 纳米粒子电极上的氧化峰较宽，表现出 CO 在 Pt 纳米粒子上有较多的吸附态。其次，CO 在 Pt 纳米粒子电极上的氧化电位较高，比在本体铂上要高 200 mV 左右。这与纳米粒子的表面效应和小尺寸效应有关。

(4) 通过原位 FTIR 反射光谱首次观察到吸附在 Pt 纳米粒子上的孪生态 CO 物种，以及线型 CO 和孪生态 CO 向桥式 CO 的转化过程。研究发现在 Pt 纳米粒子电极上，吸附态 CO 有显著的增强红外吸收，计算得到其红外吸收增强因子为 48；半峰宽明显增加， CO_L 谱峰的半峰宽增加 4 倍，达到 61cm^{-1} ；

CO_L 的 Stark 系数从本体 Pt 电极上的 30 cm⁻¹V⁻¹ 增到 55 cm⁻¹V⁻¹。

这些结果表明 Pt 纳米粒子的性质与本体 Pt 的性质有很大的差异,表现出 Pt 纳米粒子的一些特殊性能。这些性能上的差异主要是由纳米粒子的尺寸效应引起的。纳米粒子微观结构上的变化,使得纳米粒子表面的原子和电子行为与本体相比有很大差别,最终会对纳米粒子的红外光学特性产生很大影响。

参考文献:

- [1] W Y Yu, H F Liu, Q Tao, Modification of metal cations to metal clusters in liquid medium [J], *Chem. Commun.* 1996,1773-1774.
- [2] W Y Yu, H F Liu, M H Liu, et al, Selective hydrogenation of citronellal to citronellol over polymer-stabilized noble metal colloids [J], *Reactive & Functional Polymers*, 2000, 44: 21-29.
- [3] C W Chen, T Takezako, K Yamamoto, et al, Poly(N-vinylisobutyramide)-stabilized platinum nanoparticles: synthesis and temperature-responsive behavior in aqueous solution [J], *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000, 169: 107-116.
- [4] S G Sun, D F Yang, Z W Tian, In situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of n-propanol and isopropanol at a platinum electrode [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 289: 177-189.
- [5] S G Sun, A C Chen, T S Huang, et al, Electrocatalytic properties of Pt (111)、 Pt (332)、 Pt (331) and Pt (100) single crystal electrode towards ethylene glycol oxidation in sulphuric

- acid solutions [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 340: 213-226.
- [6] N H Li, S G Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of the electrooxidation of C-4 alcohol on a platinum electrode in acid solutions Part I. Reaction mechanism of 1-butanol oxidation [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 436: 65-72.
- [7] N H Li, S G Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of electrooxidation of C-4 alcohols on platinum electrodes in acid solutions - Part II. reaction mechanism of 1,3-butanediol oxidation [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 448: 5-15.
- [8] S G Sun, Y Y Yang, Studies of kinetics of HCOOH oxidation on Pt(100), Pt(110), Pt(111), Pt(510) and Pt(911) single crystal electrodes [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467: 121-131.
- [9] W Chen, Y X Jiang, S G Sun, CO adsorption on electrode of Pt nanoparticles investigated by cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy [J], *Chinese Sci. Bull.*, 2003, 48, 135-139.
- [10] W X Tu, H F Liu et al. Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal clusters by microwave irradiation [J], *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2207-2211.
- [11] T Teranishi, M. Hosoe, T Tanaka, et al., Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition [J], *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 3818-3827.
- [12] A Henglein, M Giersig, Reduction of Pt(II) by H₂: Effects of Citrate and NaOH and Reaction Mechanism [J], *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 6767-6772.
- [13] K A Friedrich, F Henglein, U Stimming, et al., Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy - Particle structure and catalytic activity [J], *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998, 134: 193-206.
- [14] K A Friedrich, F Henglein, U Stimming, et al., Size dependence of the CO monolayer oxidation on nanosized Pt particles supported on gold [J], *Electrochimica Acta*, 2000, 45,

3283-3293.

- [15] K Kunimatsu, H Seki, W G Golden, et al. Electrode/ electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy [J], *Surface Science*, 1985,158(1-3), 596-608.
- [16] B Beden, A Bewick, C Lamy, A study by electrochemically modulated infrared reflectance spectroscopy of the electrosorption of formic acid at a platinum electrode [J], *J Electroanal Chem*, 1983, 148(1), 147-160.
- [17] W F Lin, S G Sun., In situ FTIRS investigations of surface processes of Rh Electrode--novel observation of geminal adsorbates of carbon monoxide on Rh electrode in acid solution [J], *Electrochimica Acta*, 1996, 41(6), 803-809.

第四章 Pt 金属纳米粒子自组装及其电化学和红外性能

近年来，随着纳米科技的发展，人们已经掌握了多种制备纳米粒子的方法和技术。纳米粒子制备技术的提高为量子点激光器、单电子处理器、高密度磁性存储材料、高性能彩色复印等技术的开发和应用带来了希望^[1-3]。与此同时，纳米电子学、纳米生物学等领域的发展要求各种电子器件及生物器件的尺寸微小化，集成度也越来越高，元件的尺寸最终将发展到纳米尺度。而纳米粒子是构筑纳米结构体系的重要物质结构单元，将在纳米器件发展中占有重要的地位。但是，由纳米粒子到可应用的器件必然涉及纳米粒子的组装问题，因此如何将纳米结构单元大规模集成将是纳米器件发展的关键因素之一，同时也是纳米粒子重要的应用领域之一^[4-10]。

常用的纳米组装技术包括 LB 膜技术、自组装(self-assembly)技术、模板组装技术等。其中化学自组装技术是一种被广泛应用且行之有效的纳米组装方法^[11-14]。它的基本原理是利用活性剂分子的反应基（头基）与基片表面物质自动产生键合作用形成紧密排列的二维有序单分子膜，活性剂分子的另一端的功能性尾基和金属、半导体、导电聚合物、DNA 等纳米粒子结合从而形成纳米组装体系。在研究中，一般有两种自组装方式，应用最广的是先把活性剂分子自组装到基底上，然后把需要的纳米粒子组装上去^[15-18]；另一种是在合成纳米粒子时，使纳米粒子与活性剂分子结合，然后再把带有活性基团的活性剂分子组装到基底上^[19-22]。这种纳米组装体系除了保持纳米粒子的特殊性能外，还由于规则排列的纳米粒子间的耦合作用可能使得纳米组装体系具有一些特殊的性质。自组装膜和 LB 膜虽然都是吸附在基底上的二维有序膜，但是它们的最大区别是自组装膜属于化学吸附，而 LB 膜属于物理吸附。表面活性剂在基底表面的化学吸附是一个放热过程，从热力学角度来看有利于膜的形成，分子将尽可能多地与基底键合，尽可能达到最紧密排列并且比

LB 膜更稳定。目前,自组装的研究内容主要集中在以下几个方面:有机硅烷吸附在硅、二氧化硅以及玻璃表面的组装^[23-24];烷基硫醇或烷基二硫醇在金、银、铜表面的组装^[25-26];羧酸在银、铜、铝表面的组装^[27-28];羟肟酸在金属氧化物表面的组装^[29];硫醇在砷化镓表面的组装^[30];醇和胺在铂表面的组装^[31]等。在这些体系中,烷基硫醇在金表面的自组装是研究最广泛和最深入的体系。

近年来,利用双功能团分子把纳米粒子组装到表面引起了人们的极大兴趣。由于长链巯基化合物在 Au 表面形成的自组装膜具有良好的稳定性、有序性和致密性,在分子电子器件、分子生物学、材料学等领域具有广泛的应用前景,是金属纳米粒子的自组装研究中非常重要的连接载体之一。烷基双硫醇链的两端具有活性的-SH,利用-SH 与 Au 较强的相互作用把双硫醇组装到 Au 基底上后,利用另一端的-SH 与半导体、金属等纳米粒子作用而组装到单分子膜上^[32-39]。在金属纳米粒子自组装方面,目前的研究主要集中在 Au、Ag 等币族金属,而其它金属的组装研究的比较少^[40]。

本章用化学还原方法合成了金属 Pt 纳米粒子,利用烷基二硫醇作为连接载体把 Pt 纳米粒子自组装到金基底上,用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 为氧化还原电对作为探针以及用 XPS、AFM 对该组装过程的电化学特征、表面组成和表面形貌进行了研究;同时,用电化学和原位红外光谱等方法对该自组装体系的电化学和红外光谱性质进行研究。

§ 4.1 Pt 纳米粒子自组装过程的电化学循环伏安表征

按照第三章的方法合成了 Pt 纳米粒子，分布比较均匀，平均粒径为 2.5 nm。圆盘多晶金电极表面经过研磨，超声及电化学扫描等表面的清洁处理后，首先在 50 mM 的 1, 10-癸二硫醇的甲苯溶液中组装足够时间以使 Au 电极表面形成足够致密的二硫醇单层膜，组装完成后用甲苯和水先后冲洗电极。然后把修饰有二硫醇单层膜的金电极浸入 Pt 胶体溶液组装 24 小时，把组装好的电极取出后用超纯水冲洗并晾干。由此可得到铂纳米粒子自组装电极。自组装过程示意图如图 4-1 所示。

为了比较 1, 10-癸二硫醇以及 Pt 纳米粒子组装过程中电极表面电化学性质的变化，用 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 为氧化还原电对对电极组装二硫醇和 Pt 纳米粒子前后的电子传导能力进行了研究。为了确定组装 1, 10-癸二硫醇饱和单层所需要的时间，我们研究了二硫醇组装电极在 1 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 的 KCl 溶液中的 CV 曲线随组装时间的变化。由图 4-2 可以看到，在刚开始组装的两个小时内，CV 曲线的变化比较明显，说明组装速率比较快。其后组装速率变慢，在 20 个小时后基本不变。图 4-3 分别为裸金电极(Au)、组装二硫醇后的电极 (Au/SS) 和组装 Pt 纳米粒子电极 (Au/SS/Pt_n) 在 1 mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 的 KCl 溶液中的 CV 曲线。在裸金电极上可以看到 Fe^{3+} 和 Fe^{4+} 离子对的可逆氧化还原峰。当金表面组装一层二硫醇后，氧化还原峰几乎完全消失，表明组装的二硫醇单层膜对 Au 基底和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 之间的异相电子传递过程有很大的阻碍作用。当二硫醇单层膜上再组装 Pt_n 后消失的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 的氧化还原峰又重新出现，但和裸金的 CV 相比，峰电位差 $E_p(E_{pa}-E_{pc})$ 变大，由原来的 70 mV 变为 660 mV，表明组装 Pt 纳米粒子电极的电荷传递反应的可逆性较裸金电极的大大降低，这仍然是由于电极和 Pt 纳米粒子之间组装的二硫醇单层膜对电子传递的阻碍作用造成的。对于自组装单层膜电极上的电子传递，一般认为有三种途径^[41]。对于短链的硫醇分子，由于溶液物种比较容易渗透入单层

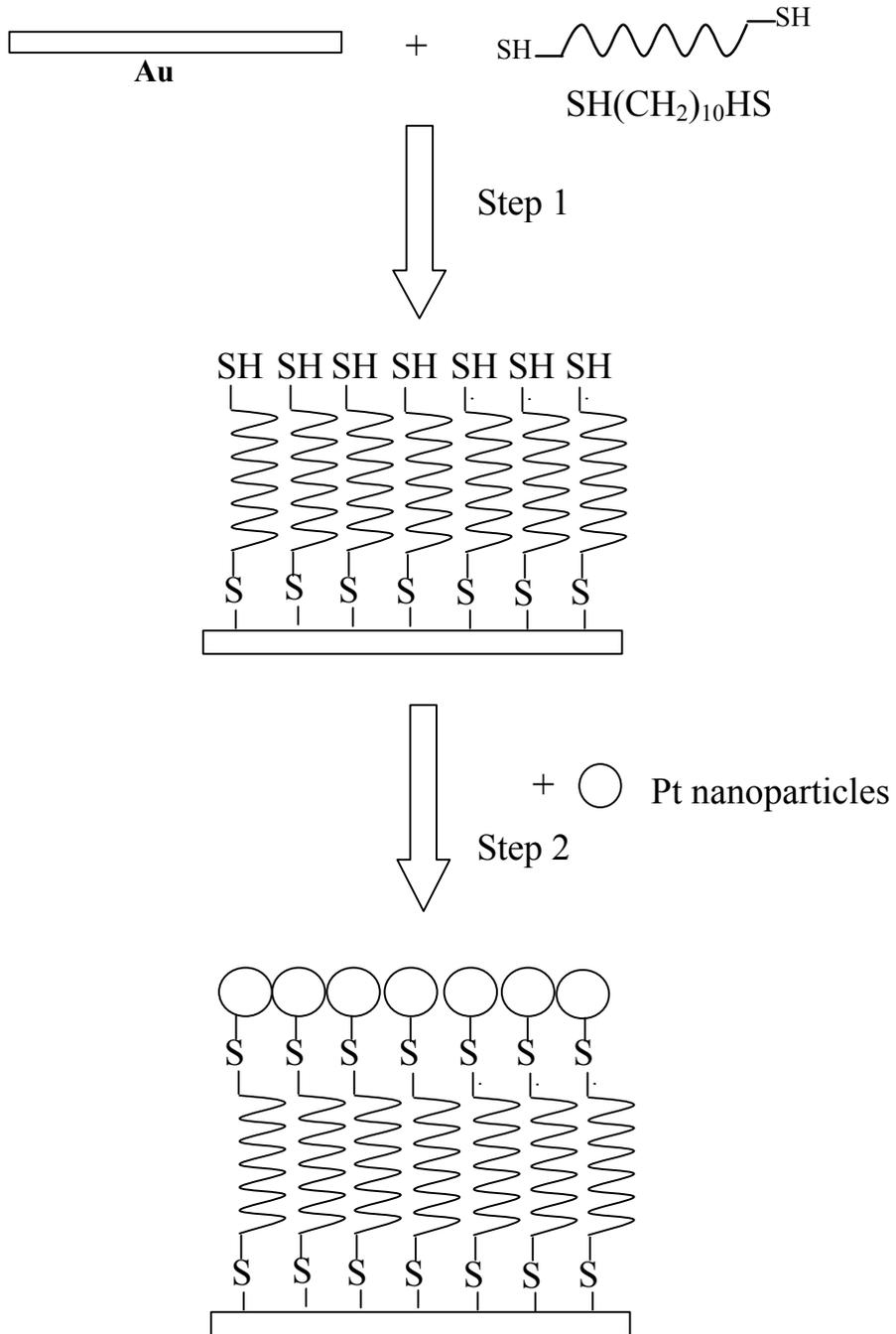


Fig. 4-1 The scheme of self-assembly monolayer of 1,10-decanedithiol on Au substrate and following with the self-assembly of Pt nanoparticles

膜,因此电活性物种可以通过渗透作用通过硫醇单层膜达到金属 Au 电极表面进行电子传递。对于组装有缺陷的单层膜,电活性物种可以扩散到组装电极的缺陷处进行电子传递。而对于长链烷基硫醇并且组装致密的组装电极,主要是通过量子隧穿效应传递电子。本文 Pt 纳米粒子电极的电化学循环伏安行为与文献报道的其它金属纳米粒子在自组装绝缘膜上的伏安行为相同,电子传递是通过隧穿效应机理进行的,即金基底上的电子在一定电位下隧穿绝缘的二硫醇单层膜,进入 Pt 纳米粒子的空轨道,然后再由 Pt_n 传递给溶液中的 Fe³⁺/Fe⁴⁺ 氧化还原对。

为了更直接地观察双硫醇和 Pt 纳米粒子在 Au 上的组装结果,对组装前后的电极在 0.1 M H₂SO₄ 溶液中进行了循环伏安表征。图 4-4 中三条 CV 曲线分别是裸 Au 电极、Au/SS 和 Au/SS/Pt_n 电极的表征结果。我们可以看到当 Au 电极上组装二硫醇单层膜后,Au 在正向电位扫描过程中 1.0 V 以上的氧化电流峰和负向电位扫描过程中 0.85 V 附近 Au 氧化物的还原电流峰明显降低。当 Pt 纳米粒子组装到二硫醇单层膜上以后,CV 曲线有了很大变化。首先,裸金电极和 Au/SS 电极的 CV 曲线在 -0.25 ~ 0.1 V 电位区间没有明显的氧化还原电流峰存在,当 nm-Pt 组装后出现了明显的电流峰,分别在 -0.05 和 -0.19 V 附近给出 Pt 上两对氢的吸脱附电流峰。另外,在正向电位扫描中的高电位区间电流明显增大,这是由于 Pt 的氧化所致,相应地在负向电位扫描中,位于 0.38 V 附近有 Pt 氧化物的还原峰。同时,我们还可以看到负向电位扫描中,位于 0.85 V 附近 Au 氧化物的还原峰进一步降低。同时也可以说明正向的氧化电流增大主要是 Pt 纳米粒子的氧化产生的。循环伏安曲线的变化很清楚地表明了 1, 10-癸二硫醇以及 Pt 纳米粒子有效地组装到了 Au 表面上。

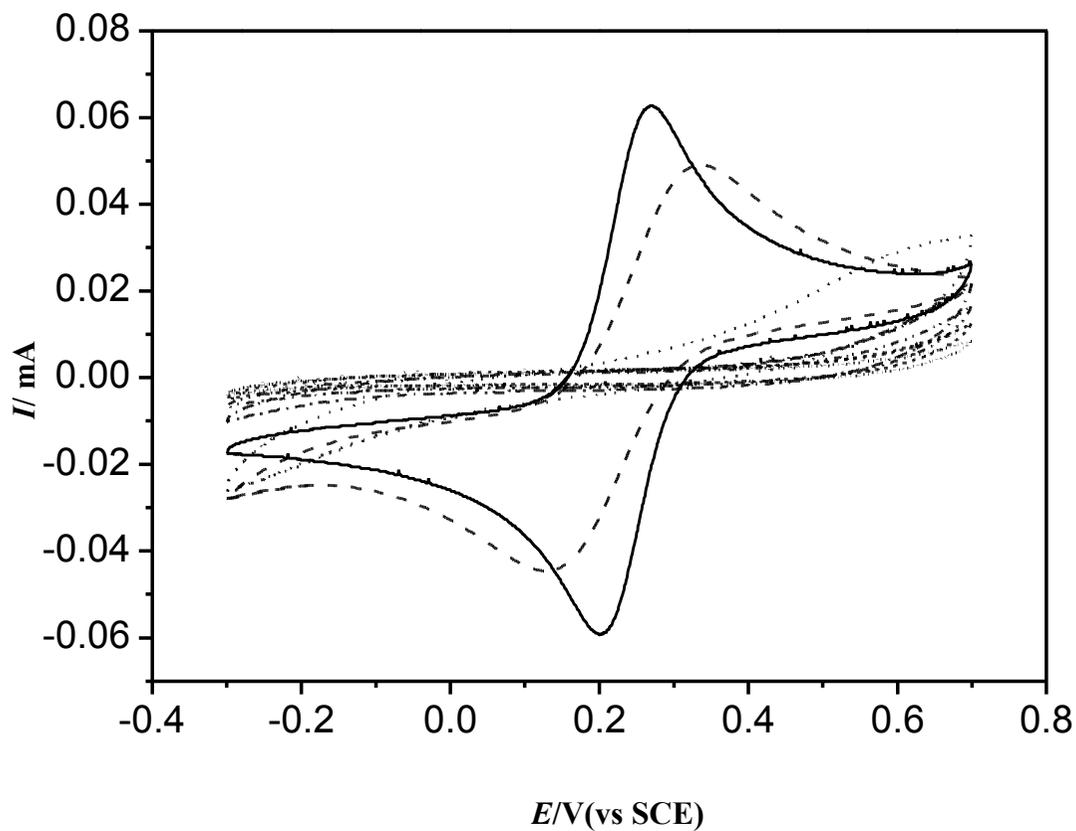


Fig. 4-2 CV curves variation with the assembly time of 1,10-Decanedithiol self-assembly on Au electrode in 1mmol/L $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ at a scan rate of 50 mV s^{-1} .

———— bare Au; - - - - - 1h; 2h;
- - - - - 9h; - · - · - · 20h; - - - - - 32h;
- - - - - 43h

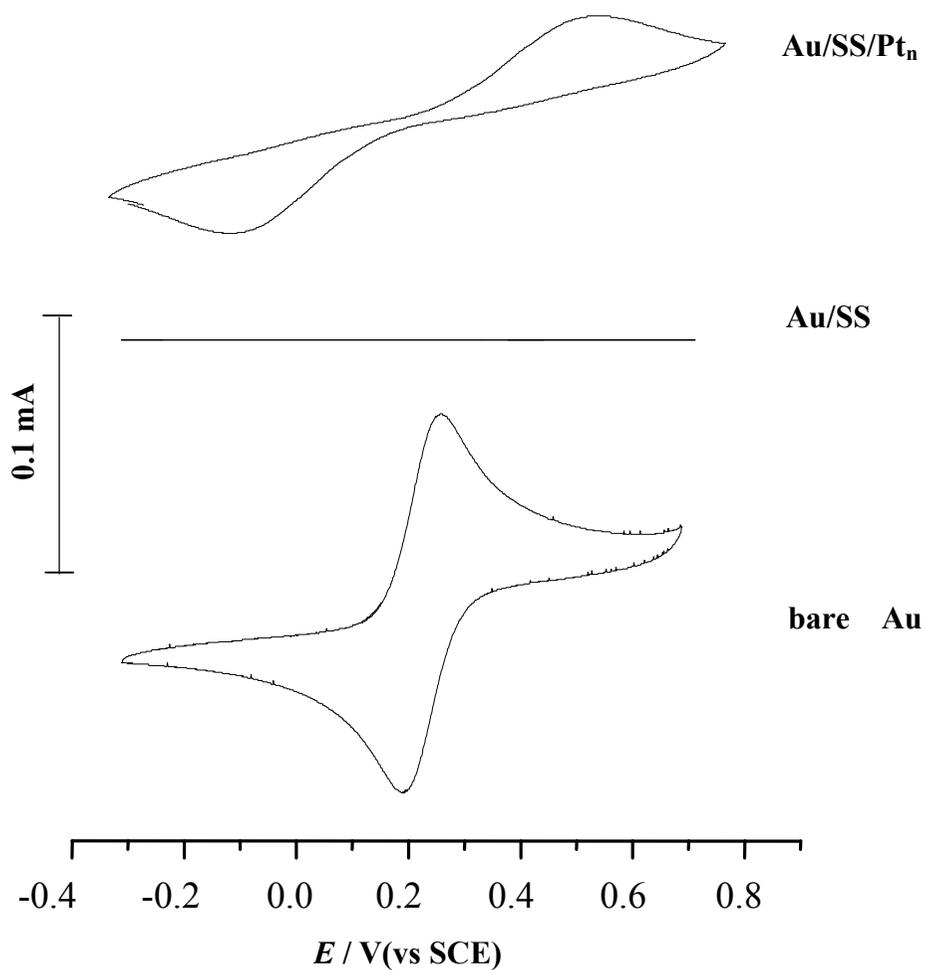


Fig. 4-3 CV curves of the $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ redox probe at bare Au, dithiol monolayer (Au/SS) and Pt nanoparticles assembled film (Au/SS/Pt_n) respectively. electrolyte: 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ /1M KCl, scan rate: 50mV s^{-1}

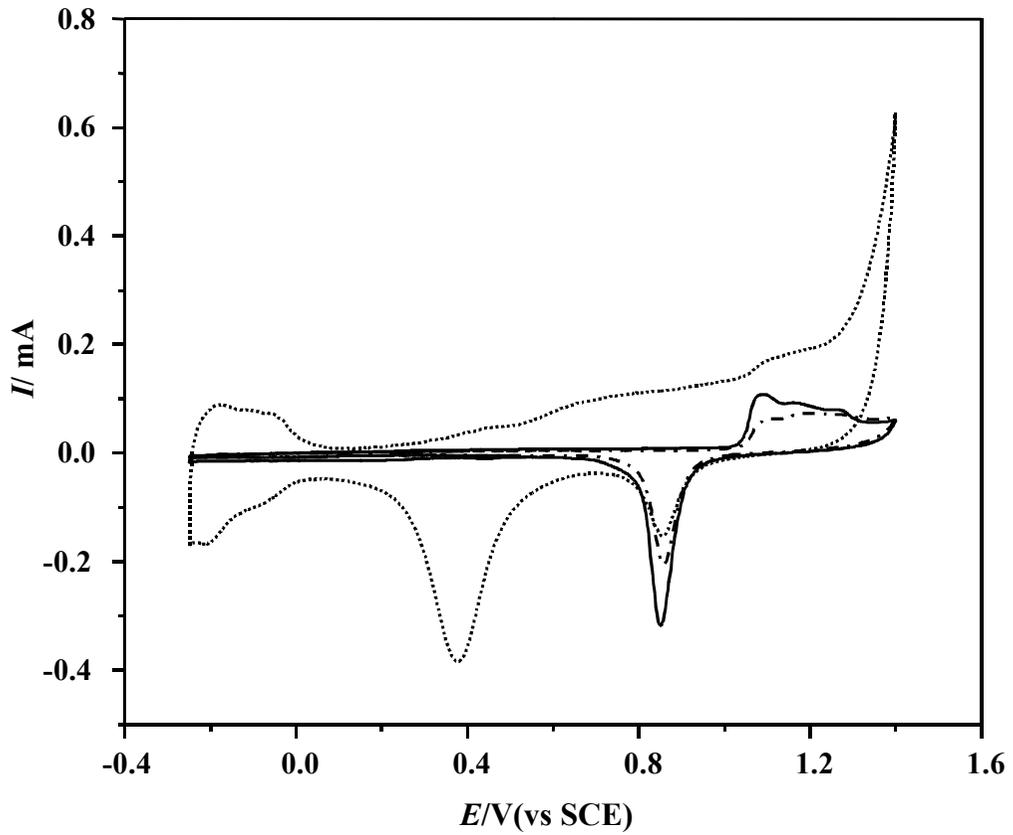


Fig. 4-4 CV curves of bare Au electrode (————), Au electrode self- assembled with dithiol monolayer (-----) and followed self-assembled with Pt nanoparticles (.....) in 0.1 M H₂SO₄, scan rate: 50mV s⁻¹

§ 4.2 Pt 纳米粒子自组装过程的表面形貌研究

扫描隧道显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 是近年来发展起来的强有力的表面形貌分析工具, 它们具有原子级别的高分辨能力。STM 和 AFM 也是硫醇自组装膜研究中常用的表面分析手段。用 STM 观测硫醇自组装膜时, 对于 STM 针尖所在的位置有不同的解释, 有人认为针尖必须深入自组装膜中与基底相连的 S 原子接触从而获得所需要的隧道电流^[42], 另有人认为针尖没有和膜表面接触^[43], 还有人认为针尖最可能位于单层膜的浅表位置^[44]。而用 AFM 表征时一般认为观测到的是硫醇的尾基。由于硫醇单层膜的非导电性, 我们在用 STM 对硫醇的自组装膜进行表面扫描时发现针尖容易刮擦表面发生撞针情况, 但是 AFM 不受样品导电性的影响, 因此本章我们利用 AFM 研究了 Au (111) 上 1, 10-癸二硫醇和 Pt 纳米粒子自组装膜的表面形貌。

Au (111) 电极首先在 0.5 M H₂SO₄ 中进行电化学处理干净, 然后用水冲洗后在 1 M HCl 中浸泡 3 min, 最后用大量超纯水冲洗电极表面除去可能存在的 Cl⁻ 离子。电极表面处理干净后按照前述方法分别进行双硫醇和 Pt 纳米粒子的自组装。

图 4-5(a)给出了 Au(111) 150 nm×150 nm 的 STM 图像。可以清晰看到 Au(111)的单晶面及其台阶。图 4-5(b)为 Au (111) 单晶球电极在 1, 10-癸二硫醇溶液中组装 24 小时后的二维 AFM 图象, 观察范围为 150 nm×150 nm。可以看出, 与通常在 Au(111)上观测到的有规则排列的 Au 原子台阶面相比, 组装双硫醇后, 原有单原子 Au 的台阶面被有机分子膜所覆盖。同时, 可以看到单分子膜的表面有针孔或小孔洞产生, 由剖面图 4-5(c)可测得孔洞的最大深度为 1.1 nm。这种缺陷在 Au (111) 表面上是观测不到的。人们在用 STM 研究 Au (111) 面上烷基硫醇组装膜时也经常发现这种缺陷的存在。对于烷基硫醇自组装过程中这些坑状缺陷的形成有多种解释。一种观点认为缺陷位是单层膜中没有烷基硫醇组装或其堆积比较松弛的区域^[45]; 另外一种解释认为

这些缺陷是金基底表面层中的空位组成的二维岛，因为测得坑的深度与单原子 Au 台阶的高度相当^[46]。这种空位岛模型得到了很多 STM 研究的证实。目前，这种 Au 空位岛形成的原因尚不清楚。一种解释是在自组装过程中溶液中的硫醇对金刻蚀造成的；还有人认为由于 S-Au 较强的化学键使得 Au 容易迁移，当 Au 原子迁移之后 S 直接同下一层的 Au 键合，从而出现坑。而 Poirier 认为在组装过程中，表面上过剩的 Au 原子在被 Au(111) 面上的人字形结构重构时留下的空位。当观察范围缩小到 $6\text{ nm}\times 6\text{ nm}$ (图 4-6 所示)时，可以看到，在没有组装缺陷的区域，硫醇自组装膜非常平整，膜的最大高度不超过 0.6 nm 。

图 4-7(a)和(b)分别为 Pt_n 组装到双硫醇单层膜上以后的二维和三维 AFM 图像，观察范围为 $800\text{ nm}\times 800\text{ nm}$ 。与 Au(111)以及 Au(111)表面组装双硫醇单层膜的 AFM 图像(图 4-5 和图 4-6)相比有明显的变化，可以看到紧密排列的金属粒子。微粒大小比较均匀。把观察范围缩小到 $300\text{ nm}\times 300\text{ nm}$ (图 4-8 所示)时，可以清楚看到 Pt 纳米粒子，但是粒子为椭圆形，根据平面尺寸，得到的粒径大小约为 15 nm 左右，与 TEM 测得的 Pt 纳米粒子尺寸有一定偏差，一方面与 AFM 的针尖有关，由 AFM 测量过程中边缘效应引起，另一方面可能是由纳米粒子的重叠以及微粒形状有些变形造成的。但是，由图 4-8 (a)可以看出在垂直表面方向上，自组装的 Pt 纳米粒子单层膜的最大粗糙度为 5 nm 。由 4-8(a)中的剖面图可测得粒子的高度约为 2.3 nm ，与 TEM 结果相近。

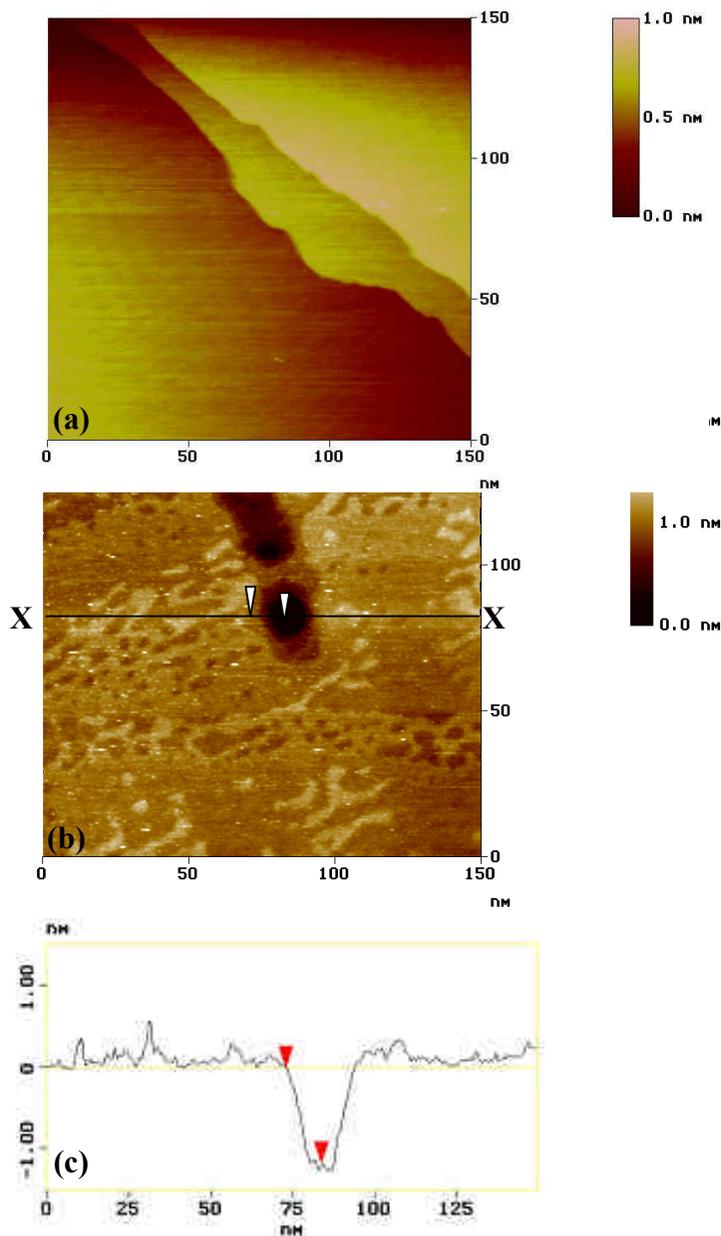
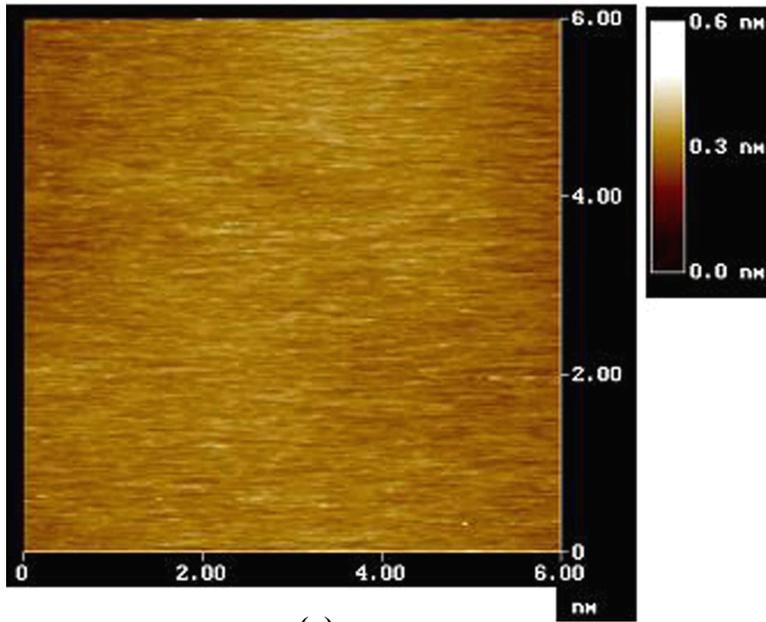
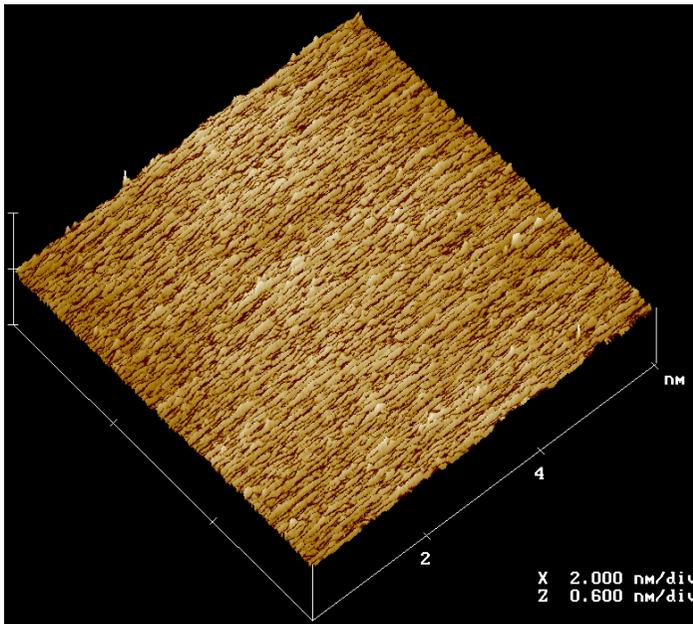


Fig. 4-5 (a) STM image of Au (111) surface; (b) AFM image of 1,10-Decanedithiol thin film self-assembled on Au (111) surface with scan size of $150 \times 150 \text{ nm}^2$. Tapping mode; Scan rate: 5.232 Hz; (c) the height profile along with the X-X section in (b).



(a)



(b)

Fig. 4-6 AFM image of a 1,10-Decanedithiol thin film self-assembled on Au(111) surface. (a) 2-dimensional surface structure and (b) 3-dimensional surface structure with scan size of $6 \times 6 \text{ nm}^2$. Tapping mode; Scan rate: 10.46 Hz.

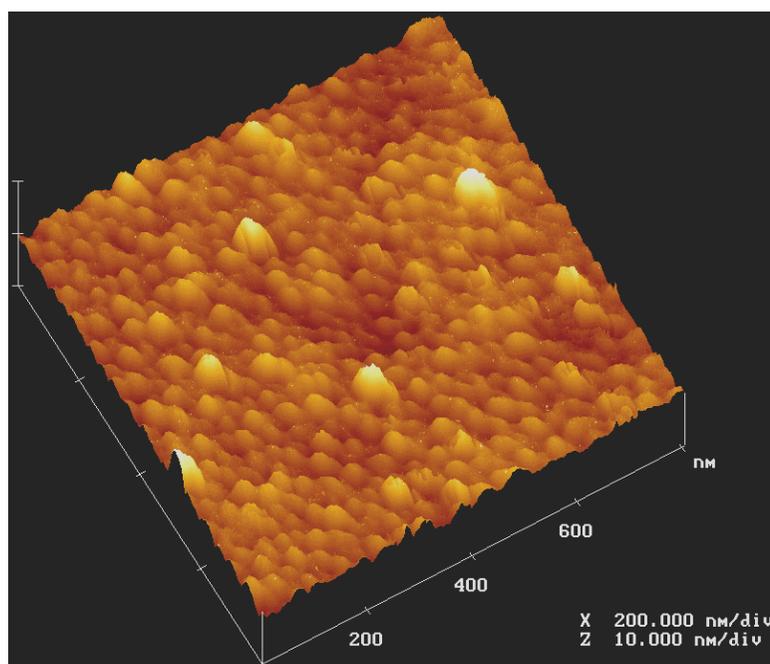
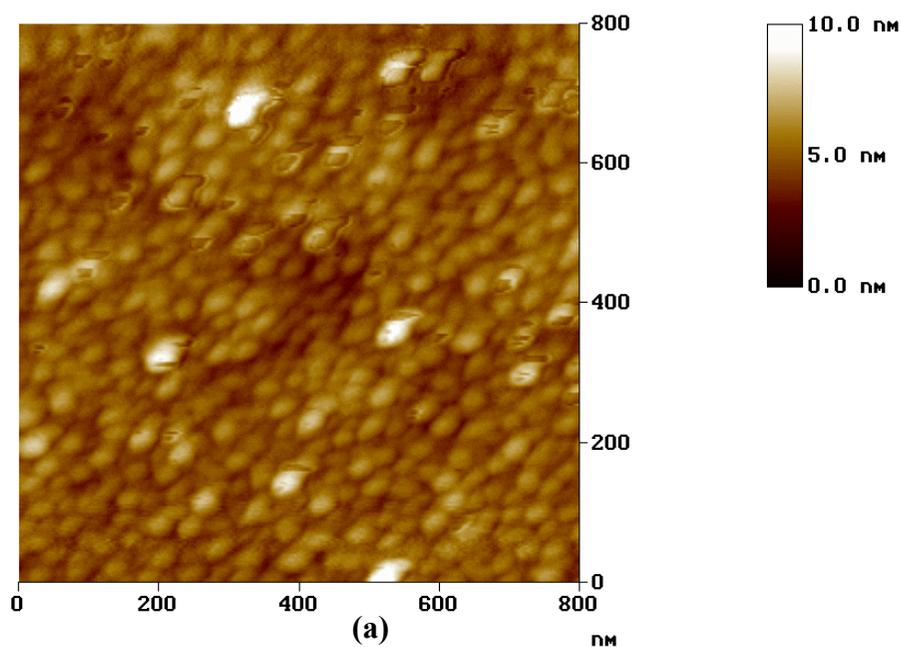
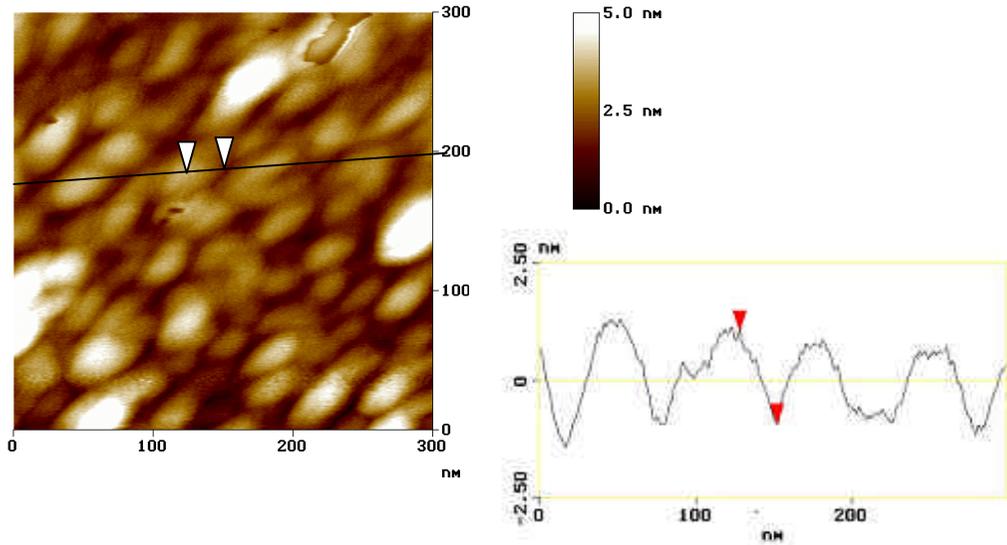
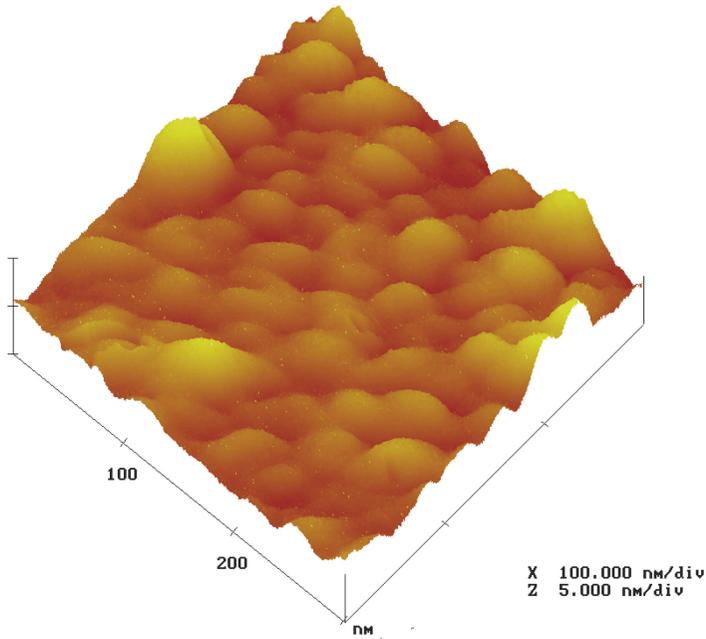


Fig. 4-7 AFM image of Pt nanoparticles self-assembled on Au(111) surface with the cross-linker of 1,10-Decanedithiol.. (a) 2-dimensional surface structure and (b) 3-dimensional surface structure with scan size of $800 \times 800 \text{ nm}^2$. Tapping mode; Scan rate: 1.786 Hz,.



(a)



(b)

Fig. 4-8 AFM image of Pt nanoparticles self-assembled on Au(111) surface with the cross-linker of 1,10-Decanedithiol.. (a) 2-dimensional surface structure and (b) 3-dimensional surface structure with scan size of $300 \times 300 \text{ nm}^2$. Tapping mode; Scan rate: 1.98 Hz,.

§ 4.3 Pt 纳米粒子自组装膜的 XPS 研究

XPS, 即 X - 射线光电子能谱 (X-ray Photoelectron Spectroscopy), 是目前被广泛应用的表面分析技术之一, 主要用于表面成分和化学态的分析。由于各种元素的电子结合能是一定的, 不同元素同一能级的电子结合能不同, 因此可以从 X 光电子能谱鉴别表面上有何种元素的原子。在相同 $h\nu$ 能量下, 同一元素会有不同能量的光电子, 在谱图上表现为不同的谱峰, 一般用主峰 (强度最大又易识别的峰) 进行表面成分的分析。XPS 的优点是判断化学态的性能好, 检测时对样品的损害小, 易于识谱, 理论数据较完整等。图 4-9 为 Pt 纳米粒子自组装膜的 XPS 全谱。可以看到除了归属于基底 Au 的 4f 电子结合能谱峰外, 还出现了 C 的 1s、S 的 2p 以及 Pt 的 4f 电子结合能谱峰, 它们分别是自组装在 Au 基底上的 1, 10-癸二硫醇和 Pt 纳米粒子中相应元素的谱峰。图 4-10 (a)-(d) 给出了 C 的 1s、Au 的 4f、S 的 2p 和 Pt 的 4f 电子局部 XPS 谱图。测得 C 1s 的电子结合能谱峰位于 285.4 eV, C 1s 的标准 XPS 电子结合能为 284.5eV。由于导电性不好的样品发射光电子后, 样品表面有过剩电荷, 它使得光电子的动能减少导致 XPS 谱图整体向低动能方向移动。为了精确测量光电子的动能, 常用 C 1s 的光电子峰来校正这种带电效应造成的误差。在本文的组装体系中, 硫醇本身是不导电的, 因此会产生这种误差。经过校正后得到 S 2p 峰位于 163.1 eV, 属于硫醇盐中 S 2 p_{1/2} 的电子结合能谱峰^[32]。证明了二硫醇已经以 Au - SS - Pt_n 的形式存在。Pt 元素的电子结合能谱峰位于 70.67 eV 和 73.92 eV, 能量差 $\Delta = 0.25$ eV。此双峰分别是 Pt 的 4f 7/2 和 4f 5/2 的谱峰。根据标准 XPS 谱图可以判断为零价态的 Pt。这不仅说明 Pt 纳米粒子有效组装到了 Au 基底上, 同时也证明了我们所合成的纳米粒子是零价态的 Pt 金属微粒。

通过 XPS 谱可以清楚地表明 1, 10-癸二硫醇和 Pt 纳米粒子有效地组装到了 Au 基底上。

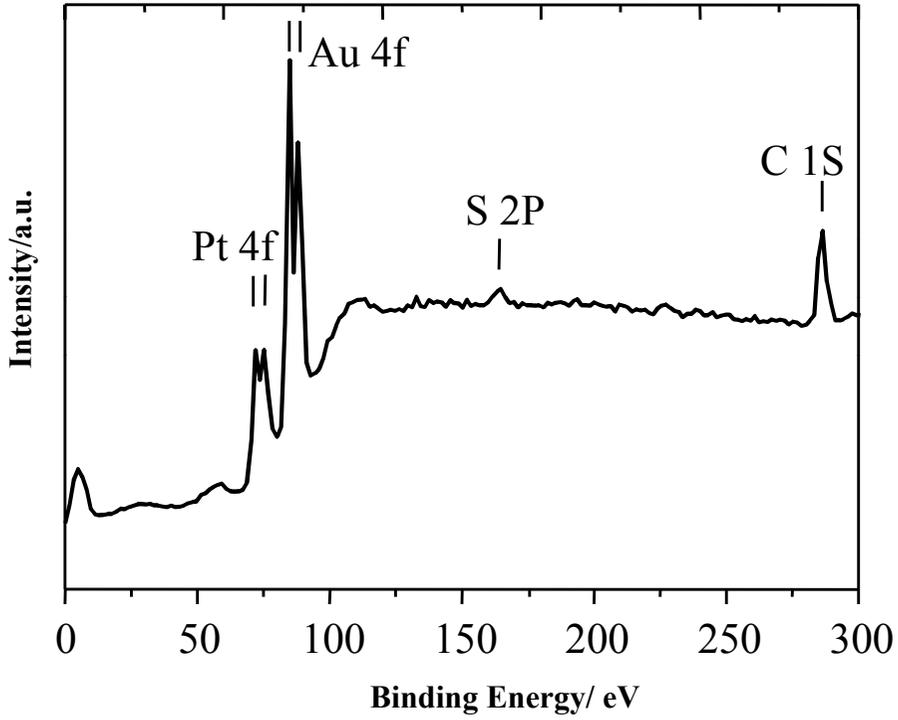


Fig. 4-9 Wide-scan X-ray photoelectron spectra of the Au/SS/Pt_n self-assembly film

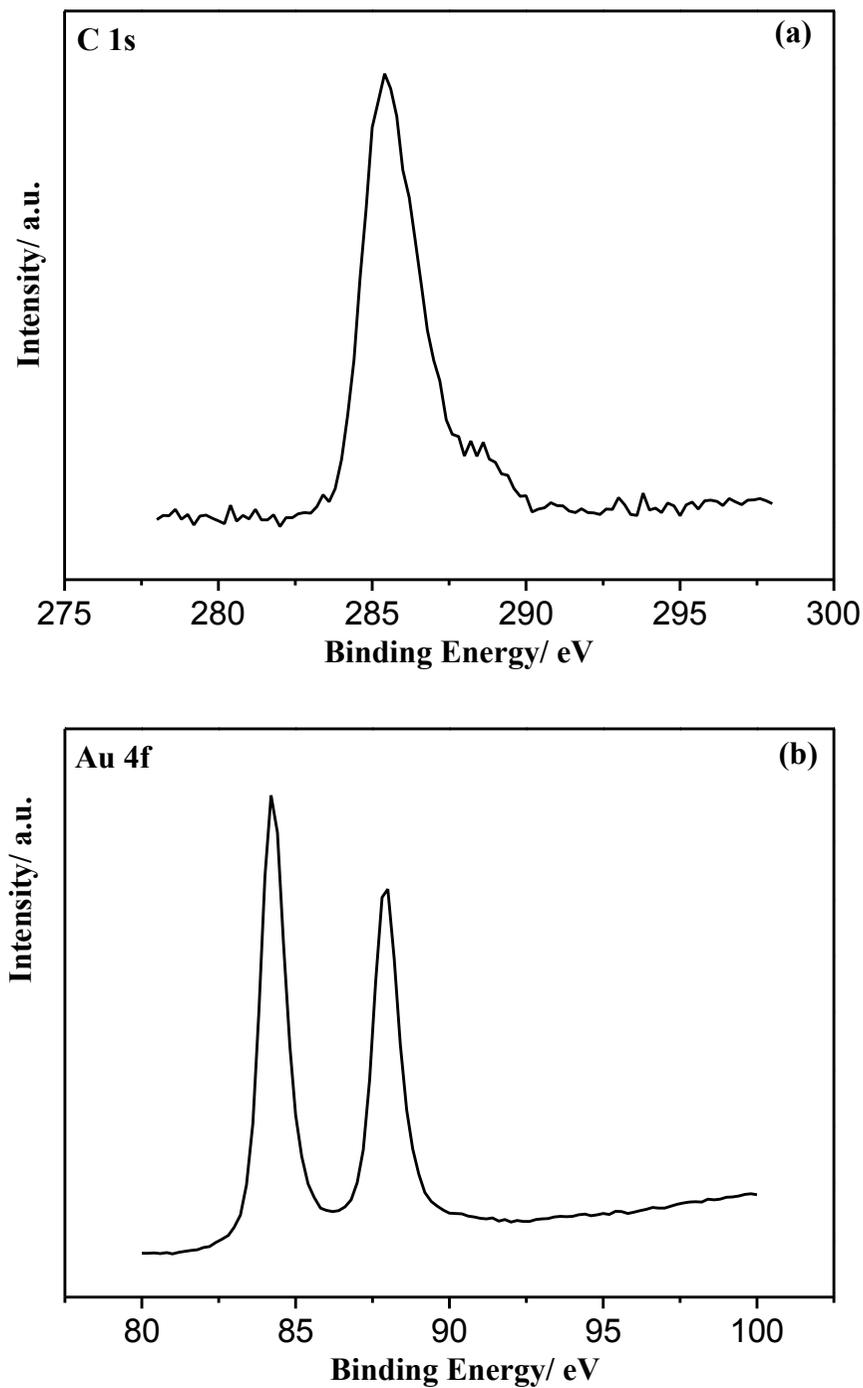


Fig. 4-10 Narrow-scan X-ray photoelectron spectra of C 1s (a), Au 4f (b), S 2p (c) and Pt 4f (d) of Au/SS/Pt_n self-assembly film.

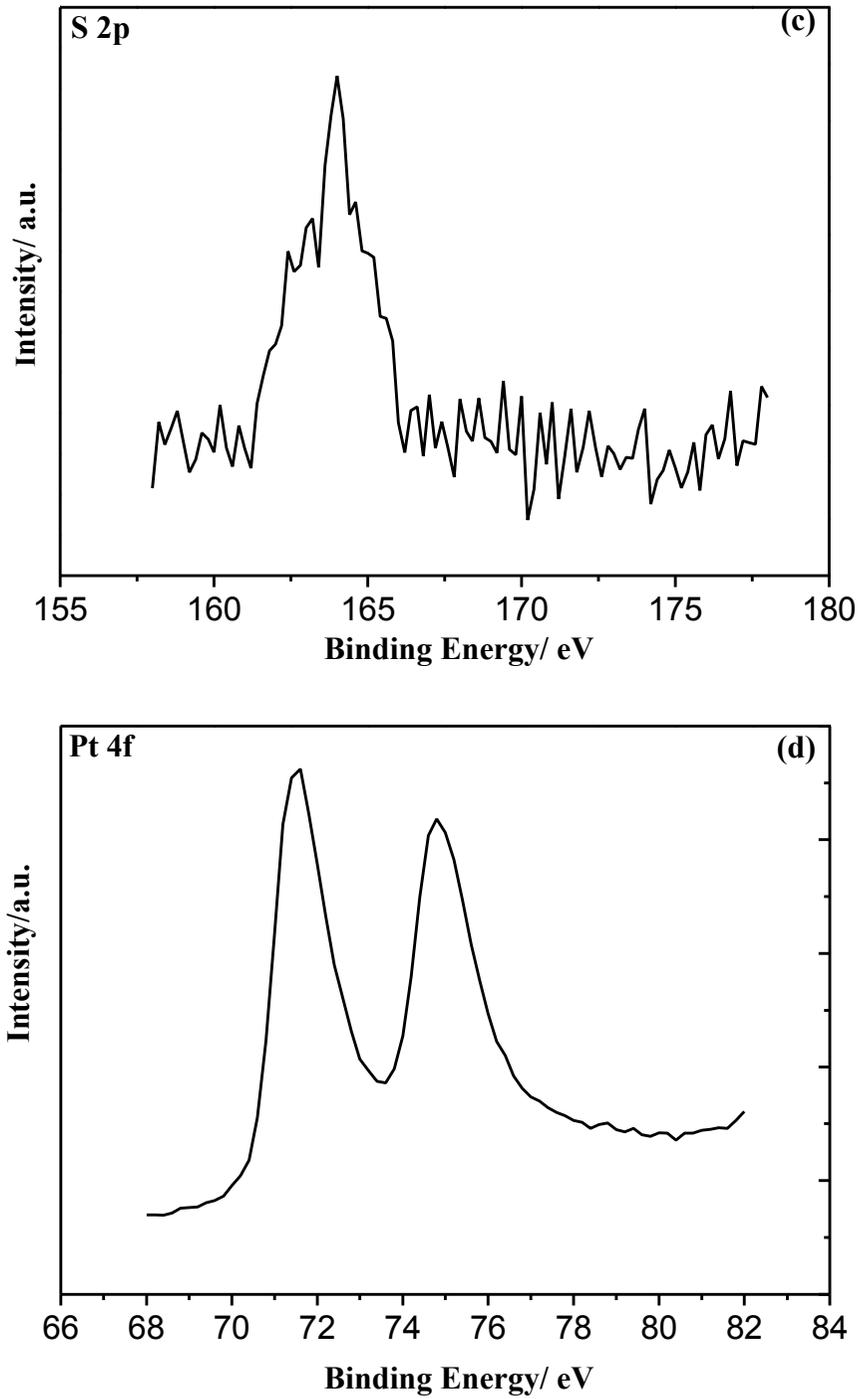


Fig. 4-10 (c) ~ (d)

§ 4.4 Pt 纳米粒子自组装膜的原位 FTIR 反射光谱研究

§ 4.4.1 CO 在 Au/SS-Pt_n 组装电极上氧化的 CV 研究

1,10-癸二硫醇和 Pt 纳米粒子组装到多晶 Au 电极表面后,首先在 0.1 M H₂SO₄ 溶液中通入 N₂ 15 分钟除去溶液中的氧,然后在 -0.25 V~1.2 V 电位区间对组装电极进行多周循环扫描以清洁组装电极表面。等 CV 曲线稳定后把电位控制在 -0.25 V~0.0 V,同时往溶液中通入 CO 对电极进行循环扫描约 20 分钟,当 CO 在电极表面吸附达到饱和后,通入高纯 N₂ 除尽溶液中的 CO,使得 CO 仅仅以吸附态的形式存在。0.1 M H₂SO₄ 电解质溶液中组装电极以及单层吸附 CO 在 Au/SS-Pt_n 组装电极上氧化的 CV 曲线如图 4-11 所示。可以看到与 CO 吸附在本体 Pt 电极上的电化学行为相似,当 CO 饱和吸附于电极表面时,Pt 在-0.25 V 至 0.05 V 区间的氢吸脱附电流峰明显被抑制。在四周的 CV 正向扫描中,吸附态 CO 除了在 0.68 V 给出其较窄的氧化电流峰外,在 0.91 V 附近还存在一较宽的氧化电流峰。与第三章中 CO 在 Pt 纳米粒子上的 CV 结果是一致的,即 CO 在 Pt 纳米粒子组装电极上同样表现出了不同于本体 Pt 电极的电化学特征,一是 CO 在组装电极上的氧化电流峰比较宽,二是 CO 的氧化电位较高。这些不同于本体 Pt 电极的 CV 结果同样是由于 Pt 纳米粒子吸附状态多以及它的尺寸效应和表面效应引起的(参见第三章)。在负向电位扫描过程中,在 0.34 V 附近给出了组装的 Pt 纳米粒子氧化物种的还原电流峰。由于 Pt 纳米粒子上吸附态的 CO 经过四周 CV 扫描后已被完全氧化,因此在第二周扫描时可以很明显地观察到原来被 CO 抑制的氢吸、脱附电流峰,同时,在 0.68 V 及 0.91 V 附近已没有 CO 的氧化峰出现。CV 结果证明 Pt 纳米粒子有效地组装到了 Au 基底上,这种组装方法是行之有效的。同时, CV 结果也说明了纳米尺度上的 Pt 微粒表现出了不同于本体金属 Pt 的一些特殊电化学性质。

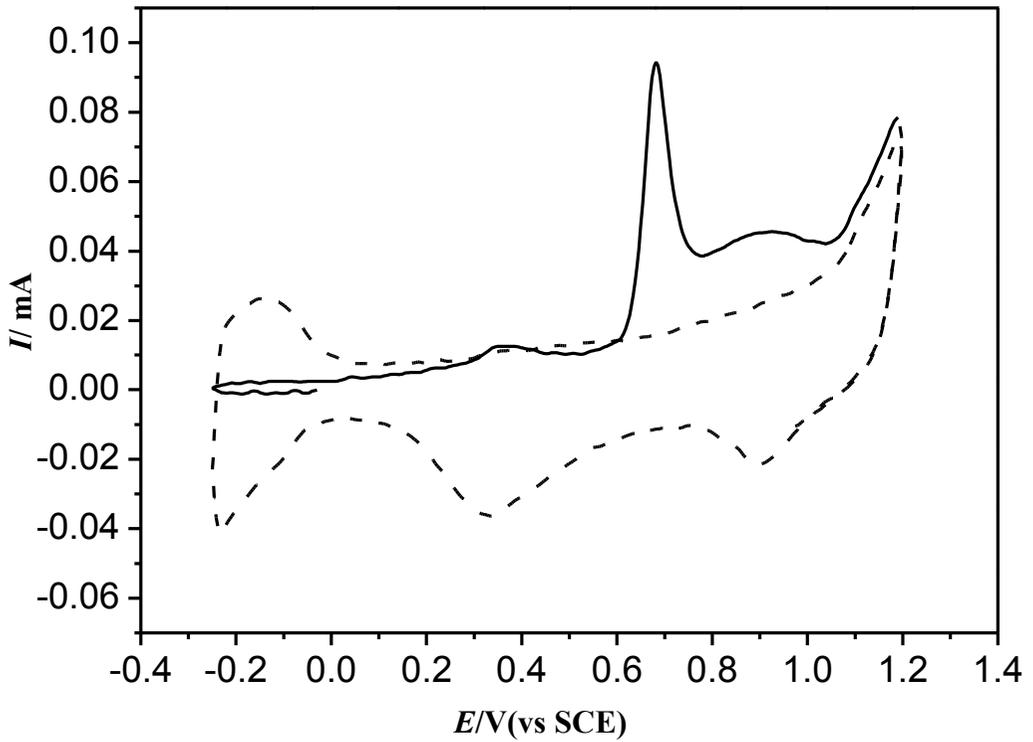


Fig. 4-11 Cyclic voltammograms of Au/SS-Pt_n electrode (dashed line) and the oxidation of adsorbed CO on Au/SS-Pt_n (solid line) in 0.1 M H₂SO₄, sweep rate 50mV s⁻¹.

§ 4.4.2 CO 在 Au/SS-Pt_n 组装电极上 SNIFTIRS 研究结果

从图 4-11 中 CO 在 Au/SS-Pt_n 组装电极上氧化的电化学循环伏安曲线上观察到, 在氢的吸脱附电位区间 (- 0.25 V ~ 0.10 V) CO 能够稳定吸附在电极表面。由此在 SNIFTIRS 研究中将 E_1 和 E_2 分别设定为 - 0.25 V 和 0.00 V , 可以确保 CO 在这两个电位下能够稳定吸附在 Au/SS-Pt_n 组装电极表面。由于 CO 在 E_1 和 E_2 之间可以稳定吸附于电极表面, 因此在 E_1 和 E_2 两个电位下采集的单光束光谱经过差减归一化就可以得到 SNIFTIRS 结果光谱。

图 4-12 给出 CO 吸附在 Au/SS-Pt_n 组装电极上的 SNIFTIRS 光谱特征。可以观察到两个明显的吸收谱峰。其中, 位于 2048 cm^{-1} 左右的红外谱峰对应于在 Au/SS-Pt_n 电极上 CO_L 的红外吸收, 而位于 1878 cm^{-1} 左右的红外谱峰对应于在 Au/SS-Pt_n 电极上 CO_B 的红外吸收。同时, 我们注意到 CO_L 和 CO_B 的红外吸收均给出负向单极形状的谱峰。在通常情况下, 由于 CO 吸附在 Pt 族金属电极上的 Stark 系数一般在 $30 \sim 46\text{ cm}^{-1}\text{ V}^{-1}$, 稳定吸附的 CO 在 E_1 和 E_2 两个电位的红外吸收谱峰部分重叠, 差谱得到的 SNIFTIRS 谱图一般应为一双极峰。当 $E = |E_2 - E_1|$ 较小时, 两个电位下的 CO 吸收峰重叠程度大, 得到的双极峰强度小; E 增大时, 两个电位下的 CO 吸收峰重叠程度减小, 得到的双极峰强度增大。贡辉在 Pt 等纳米结构薄膜微电极阵列的红外性能研究中也发现了 SNIFTIRS 谱峰形状为负向单极的情况^[47], 并且经过总结认为纳米结构薄膜微电极阵列的 SNIFTIRS 谱峰形状和 MSFTIR 谱峰形状具有对应关系, 即, 当 MSFTIR 谱图中 CO_{ad} 为红外双极谱峰形状时, SNIFTIRS 谱峰就会得到负向的单极峰^[47]。由后面 Au/SS-Pt_n 组装电极的 MSFTIRS 光谱(图 4-13) 可以看到, 在 Au/SS-Pt_n 电极上存在线型、桥式和孪生态三种 CO 的吸附模式, 由于在 Pt 纳米粒子上 CO 的谱峰比较宽, 这三个谱峰几乎相互连接在一起, 在整体谱峰形状上呈现双极峰的特征。因此, 在 SNIFTIRS 研究中, 当两个电位下 (即 E_1 和 E_2) 的单光束光谱进行差减时, 三种吸附态的双极谱峰会相

互重叠从而导致 SNIFTIRS 结果光谱的谱峰变形,这可能是 SNIFTIRS 光谱产生单极负向谱峰的原因。

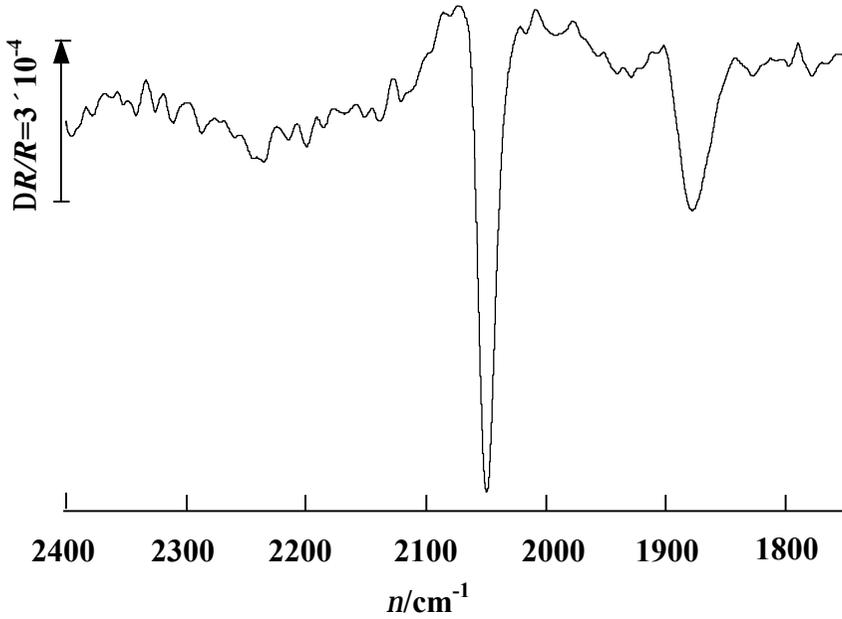


Fig. 4-12 SNIFTIR spectrum of CO adsorbed on Au/SS-Pt_n electrode, E₁= - 0.25 V and E₂= 0.00 V; 0.1 M H₂SO₄.

§ 4.4.3 Au/SS-Pt_n 组装电极上 CO 吸附的 MSFTIRS 研究结果

在多步电位阶跃 (MS-FTIRS) 研究中, 首先往红外电解池中通入 CO, 同时控制电位在 -0.25~0.00 V 区间 (CO 可稳定吸附在电极表面) 循环扫描, 直至 CO 在电极表面的吸附达到饱和, 然后通入 N₂ 气除去溶液中的 CO, 最后调整电极与红外窗片间的平行配合使红外光反射强度最大。首先在 CO_{ad} 稳定的研究电位 E_S (从 -0.25 V 逐步升高到 -0.05 V) 采集一系列单光束光谱, 最后在 CO_{ad} 完全氧化的参考电位 E_R (1.00V) 下采集参考单光束光谱, 图 4-13 为 Au/SS-Pt_n 组装电极的电化学原位红外反射结果光谱。可观察到有三个负向 CO 吸收谱峰, 分别位于 2100、2030 及 1845 cm⁻¹ 附近。通常 CO 在本体 Pt 电极表面吸附主要生成线型吸附态 (CO_L) 和少量的桥式吸附态 (CO_B) 物种, 分别在 2070 和 1860cm⁻¹ 附近给出红外吸收峰。与此对照, 图 4-13 光谱中的 2030 和 1845 cm⁻¹ 附近的谱峰可分别指认为 CO_L 和 CO_B 的红外吸收, 与吸附在本体 Pt 电极上的光谱特征相比, 吸附在 Au/SS-Pt_n 电极上的 CO_L 和 CO_B 红外吸收显著增强。而位于 2100cm⁻¹ 附近的谱峰可初步指认为纳米 Pt 粒子上孪生吸附态 CO (CO_T) 的红外吸收。由以上实验结果给出 Pt 纳米微粒自组装电极及其吸附 CO 的结构模型如图 4-14 所示。图 4-15 为 Au/SS-Pt_n 电极上 CO 红外吸收谱峰的峰位随电位的变化, Stark 系数为 25.5 cm⁻¹ V⁻¹, 稍小于本体 Pt 电极上 CO_L 的 Stark 系数, 这可能是由 Pt 纳米粒子与金基底之间的双硫醇造成的, 由于硫醇分子不导电, 因此组装的 Pt 纳米微粒受金基底电位的影响变小, 从而引起 Pt_n 上 CO_{ad} 的 Stark 系数减小。

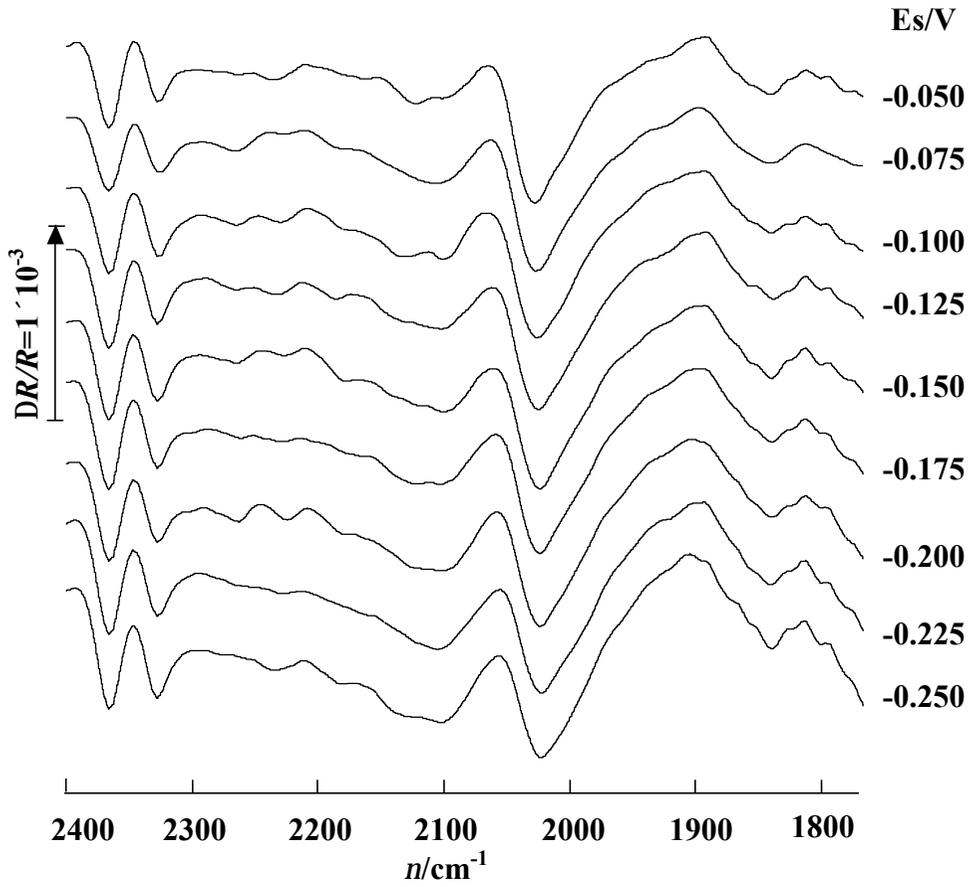


Fig. 4-13 *in situ* FTIR spectra of CO adsorbed on Au/SS-Pt_n electrode in 0.1M H₂SO₄, $E_R=0.9\text{V}$, E_S is indicated for each spectrum.

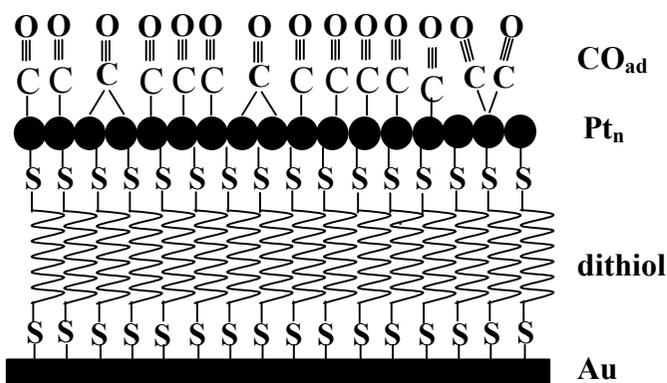


Fig. 4-14 Scheme of CO adsorbed on Au/SS-Pt_n

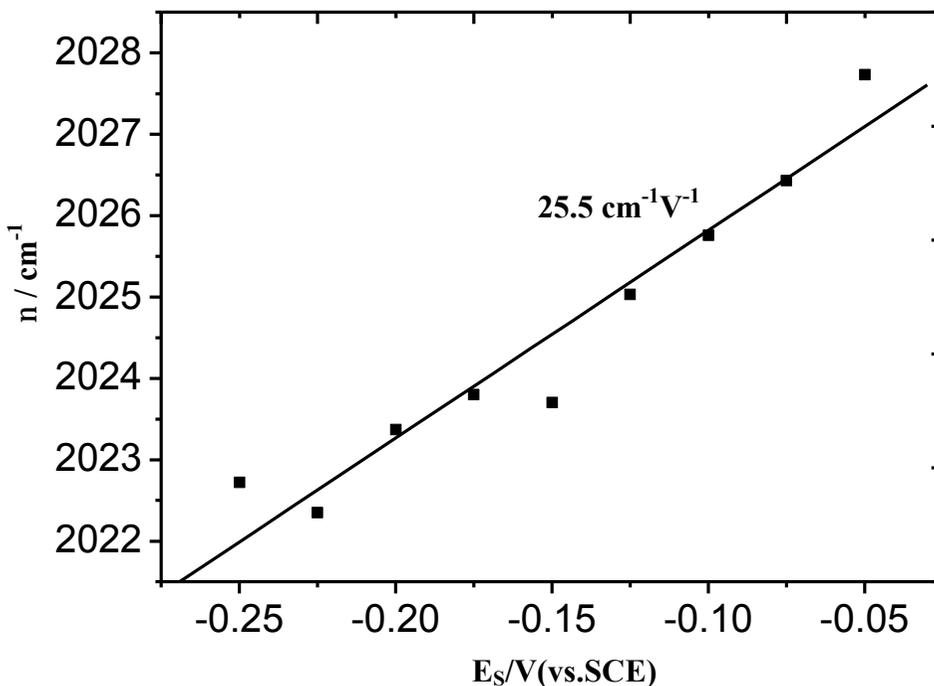


Fig. 4-15 Dependence of the vibrational frequency on potential for linearly adsorbed CO on Au electrode self-assembled with 1,2-Decanedithiol and followed with Pt nanoparticles

本章小结

本章利用 1, 10-癸二硫醇作为连接载体, 通过自组装方法把合成的 Pt 纳米粒子组装到 Au 基底上。用电化学循环伏安、AFM、XPS 等表征了硫醇和 Pt 纳米粒子的组装过程。对该组装体系的电化学和原位红外性质进行了研究, 主要结论如下:

1. 在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 溶液中对自组装过程进行了电化学循环伏安表征, 结果表明 Au 基底上组装二硫醇单层膜后, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 原有的氧化还原峰基本消失, 说明二硫醇单层膜对 Au 基底和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 之间的异相电子传递过程有很大的阻碍作用。当组装 Pt 纳米粒子后, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 的氧化还原峰又重新出现, 但是与裸金电极的 CV 曲线相比, 峰电流减小, 峰电位差变大。说明组装金属微粒后, 由于隧穿效应使得电子的传递能力有所提高。

2. 在 0.1 M H_2SO_4 溶液中对自组装电极进行了循环伏安表征。结果显示, 当 Au 基底上组装 Pt 纳米粒子后, CV 曲线中明显出现了 Pt 的特征氢吸脱附电流以及 Pt 的氧化及其氧化物的还原电流峰。在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 和 H_2SO_4 溶液中的 CV 表征说明通过本文的自组装方法可以有效地对 Pt 纳米粒子进行组装。

3. 用 AFM 对 Au (111) 上组装的二硫醇单层膜和 Pt 纳米粒子的表面形貌进行了表征。结果显示, 自组装的二硫醇单层膜的表面具有常见的针孔或小孔洞缺陷; 当 Pt 纳米粒子组装后, 电极表面形貌明显发生变化, 可以明显看到表面有紧密排列的 Pt 纳米粒子。

4. 用 XPS 对组装电极的表面进行了元素成分和化学态的分析。XPS 分别检测到了 C 的 1s、Au 的 4f、S 的 2p 和 Pt 的 4f 电子结合能谱峰。同时也证明了二硫醇是以盐的形式存在, 而 Pt 元素是以零价态存在。XPS 结果不仅说明了二硫醇和 Pt 纳米粒子有效组装到了 Au 基底上, 同时也证明了我们所合成的 Pt 纳米粒子是原子态的 Pt 金属。

5. 对 CO 在 Au/SS-Pt_n 组装电极上的氧化特性进行了 CV 研究。吸附态 CO 在 Au/SS-Pt_n 电极上除了在 0.68 V 给出较窄的氧化电流峰外,在 0.91 V 附近还存在一较宽的氧化电流峰。CV 结果表明 CO 在 Pt 纳米粒子组装电极上表现出了不同于本体 Pt 电极的电化学特征,一是 CO 在组装电极上的氧化电流峰比较宽,二是 CO 的氧化电位较高。这些不同于本体 Pt 电极的 CV 结果是由 Pt 纳米粒子吸附状态多以及它的尺寸效应和表面效应引起的。

6. 以 CO 为分子探针,用 SNIFTIRS 和 MSFTIRS 对组装电极进行了原位红外光谱研究。SNIFTIRS 研究中,CO_L 和 CO_B 的红外吸收均给出负向单极形状的谱峰。在 MSFTIRS 研究中,在 2100、2030 及 1845 cm⁻¹ 分别给出了 CO_T、CO_L 和 CO_B 的吸收谱峰。

参考文献：

- [1] R F Service, Materials Science: Small Clusters Hit the Big Time [J], *Science*, 1996, 271: 920-922.
- [2] A P Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots [J], *Science*, 1996, 271: 933-937.
- [3] 李彦,施祖进,周锡煌等,纳米团簇的超分子自组装[J],*化学进展*, 11(2): 148-152.
- [4] A P Alivisatos, Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals [J], *J. Phys Chem.*, 1996, 100: 13226-13239.
- [5] D L Klein, R. Roth, A K L Kim, et al. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal [J], *Nature*, 1997, 389: 699-701.
- [6] T Sato, H Ahmed, D Brown, et al. Single electron transistor using a molecularly linked gold colloidal particle chain [J], *J. Appl. Phys.* 1997, 82: 696-701.
- [7] R S Ingram, M J Hostetler, R W Murray, et al, 28 kDa Alkanethiolate-Protected Au Clusters Give Analogous Solution Electrochemistry and STM Coulomb Staircases [J], *J.*

- Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 9279-9280.
- [8] A P Alivisatos, K P Johnsson, X Peng, et al, Organization of 'nanocrystal molecules' using DNA [J], *Nature*, 1996, 382: 609-611.
- [9] R C Mucic, J L Storhoff, C A Mirkin, et al, DNA-Directed Synthesis of Binary Nanoparticle Network Materials [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 12674-12675.
- [10] Z L Wang, Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices [J], *Adv. Mater.*, 1998, 10: 13.
- [11] M J Hostetler, R J Murray, Colloids and self-assembled monolayers [J], *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 1997, 2: 42-50.
- [12] M J Hostetler, J E Wingate, C J Zhong, et al, Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm: Core and monolayer properties as a function of core size [J], *Langmuir*, 1998, 14: 17-30.
- [13] M Brust, D Bethell, C J Kiely, et al, Self-Assembled Gold Nanoparticle Thin Films with Nonmetallic Optical and Electronic Properties [J], *Langmuir*, 1998, 14: 5425-5429.
- [14] J V Zoval, P R Biernacki, R M Penner, Implementation of Electrochemically Synthesized Silver Nanocrystallites for the Preferential SERS Enhancement of Defect Modes on Thermally Etched Graphite Surfaces [J], *Anal. Chem.*, 1996, 68: 1585-1592.
- [15] S L Horswell, I A O'Neil, D J Schiffrin, Potential Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy of Pt-Diisocyanide Nanostructured Electrodes [J], *J. Phys. Chem. B.*, 2001, 105: 941-947.
- [16] D Bethell, M Brust, D J Schiffrin, et al, From monolayers to nanostructured materials: an organic chemist's view of self-assembly [J], *J Electroanal. Chem.* 1996, 409: 137-143.
- [17] M D Musick, C D Keating, M E Keefe, et al, Stepwise Construction of Conductive Au Colloid Multilayers from Solution [J], *Chem. Mater.*, 1997, 9: 1499-1501.
- [18] R G Freeman, K C Garbar, K J Allison, et al, Self-assembled metal colloid monolayers –

- an approach to SERS substrates *Science*, 1995, 267(5204): 1629-1632.
- [19] K V Sarathy, G Raina, R T Yadav, et al, Thiol-Derivatized Nanocrystalline Arrays of Gold, Silver, and Platinum [J], *J. Phys Chem.*, 1997, 101: 9876-9880.
- [20] K V Sarathy, G U Kulkarni, C N R Rao, A novel method of preparing thiol-derivatised nanoparticles of gold, platinum and silver forming superstructures [J], *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1997, 537-538.
- [21] C J Kiely, J Fink, M Brust, et al, Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters [J], *Nature* 1998, 396: 444-446.
- [22] C N R Rao, G U Kulkarni, A Govindaraj, et al, Metal nanoparticles, nanowires, and carbon nanotubes [J], *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72 (1-2): 21-33.
- [23] D Q Li, B I Swanson, J M Robinson, Porphyrin based self-assembled monolayer thin films: synthesis and characterization [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 6975-6980.
- [24] J Sagiv, Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102: 92-98.
- [25] P E Laibinis, G M Whitesides, D L Allara, et al., Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 7152.
- [26] L H Guo, J S Facci, G McLendon, et al., Effect of Gold Topography and Surface Pretreatment on the Self-Assembly of Alkanethiol Monolayers [J], *Langmuir*, 1994, 10: 4588-4593.
- [27] M G Samant, C A Brown, J G Gordon, An epitaxial organic film. The self-assembled monolayer of docosanoic acid on silver (111) [J], *Langmuir*, 1993, 9: 1082-1085.
- [28] D Q Li, B I Swanson, J M Robinson, et al., Porphyrin based self-assembled monolayer thin films: synthesis and characterization [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115: 6975-6980.
- [29] J P Folkers, C B Gorman, P E Laibinis, et al., Self-Assembled Monolayers of Long-Chain

- Hydroxamic Acids on the Native Oxide of Metals [J], *Langmuir*, 1995, 11: 813-824.
- [30] C W Sheen, J X Shi, J Martensson, et al., A new class of organized self-assembled monolayers: alkane thiols on gallium arsenide(100) [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 1514-1515.
- [31] E B Troughton, Monolayer films prepared by the spontaneous self-assembly of symmetrical and unsymmetrical dialkyl sulfides from solution onto gold substrates: structure, properties, and reactivity of constituent functional groups [J], *Langmuir*, 1988, 4: 365.
- [32] T Nakanishi, B Ohtani, K Uosaki, Fabrication and Characterization of CdS-Nanoparticle Mono- and Multilayers on a Self-Assembled Monolayer of Alkanedithiols on Gold [J], *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 1571-1577.
- [33] V L Colvin, A N Goldstein, A P Alivisatos, Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114: 5221-5230.
- [34] J E B Katari, V L Colvin, A P Alivisatos, X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface [J], *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 4109-4117.
- [35] S Ogawa, F R F Fan, A J Bard, *J. Phys. Chem.*, Scanning Tunneling Microscopy, Tunneling Spectroscopy, and Photoelectrochemistry of a Film of Q-CdS Particles Incorporated in a Self-Assembled Monolayer on a Gold Surface [J], 1995, 99: 11182-11189.
- [36] S Ogawa, K Hu, F.-R F Fan, et al, Photoelectrochemistry of Films of Quantum Size Lead Sulfide Particles Incorporated in Self-Assembled Monolayers on Gold [J], *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 5707-5711.
- [37] K Bandyopadhyay, K Vijayamohan, Formation of Microcrystalline Zirconia Using the

- Functionalized Interface of a Self-Assembled Monolayer of Dithiol on Polycrystalline Gold at Room Temperature [J], *Langmuir*, 1998, 14: 6924-6929.
- [38] T Nakanishi, B Ohtani, K Uosaki, et al, Layer-by-layer self-assembly of composite films of CdS nanoparticle and alkanedithiol on gold: an X-ray photoelectron spectroscopic characterization [J], *Chem. Phys. Lett.* 1997, 278: 233-237.
- [39] T Ohgi, H Y Sheng, H Nejob, Au particle deposition onto self-assembled monolayers of thiol and dithiol molecules [J], *Appl. Surf. Sci.*, 1998, 130-132: 919-924.
- [40] K V Sarathy, P J Thomas, G U Kulkarni, et al, Superlattices of Metal and Metal-Semiconductor Quantum Dots Obtained by Layer-by-Layer Deposition of Nanoparticle Arrays [J], *J. Phys Chem. B*, 1999, 103: 399-401.
- [41] M D Potter, T B Bright, D L Allara, et al, Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of n-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared spectroscopy, and electrochemistry [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 3559-3568.
- [42] C Schwenberger, J A M Sondag-Huethorst, J Jorritsma, et al, What Are the "Holes" in Self-Assembled Monolayers of Alkanethiols on Gold? [J], *Langmuir*, 1994, 10: 611-614.
- [43] G E Poirier, M J Tarlov, H E Rushmeier, Two-Dimensional Liquid Phase and the $\sqrt{3}$ Phase of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) [J], *Langmuir*, 1994, 10: 3383-3386.
- [44] T Takami, E Delamarche, B Michel, et al, Recognition of Individual Tail Groups in Self-Assembled Monolayers [J], *Langmuir*, 1995, 11: 3876-3881.
- [45] Y T Kim, A J Bard, Imaging and etching of self-assembled n-octadecanethiol layers on gold with the scanning tunneling microscope [J], *Langmuir*, 1992, 8: 1096-1102.
- [46] K Edinger, A Götzhäuser, K Demota, et al, Formation of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on gold: a scanning tunneling microscopy study on the modification of

substrate morphology [J], *Langmuir*, 1993, 9: 4-8.

[47] 贡辉, 厦门大学博士学位毕业论文[D], 2003.

第五章 Pt 纳米粒子聚集状态及其特殊红外性能

纳米粒子具有较大的比表面积，表面原子数、表面能。同时具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应以及宏观量子隧道效应等从而导致纳米粒子的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于常规的粒子，表现出一些特殊的性能。纳米粒子的一个重要特征是其尺寸与物理的特征量相差不多，当纳米粒子尺寸与超导相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当时，小颗粒的量子尺寸效应十分显著。同时，纳米粒子大的比表面使其处于表面位的原子、电子与其内部的原子、电子行为有很大差别。这种量子尺寸效应和表面对纳米粒子的光学性能影响很大，甚至使纳米粒子具有不同于宏观大块物体的一些新的光学特性^[1]。在金属纳米粒子研究方面，人们主要把精力用于单分散和稳定性好以及形状、尺寸可控的纳米粒子制备、表征及其性能研究和应用^[3-9]。主要是由于纳米粒子的物理性质会随其粒径和形状的改变而发生变化。例如，许多金属纳米粒子会产生大块金属所没有的很强且较宽的吸收带，这主要是由于在光激发下纳米粒子的表面等离子体共振产生的^[2]。实验结果表明，这种等离子体共振吸收峰的强度和峰宽会随粒子的大小和形状而发生变化。同时，在电催化研究中也发现，纳米粒子的尺寸和形状是影响其催化性能的主要参数。但是，近年来的一些研究表明，团聚态的金属纳米粒子在光学性质方面和单分散的金属纳米粒子有很大差别^[10-14]。例如 Au 的胶体溶液，由于单分散 Au 纳米粒子的等离子体共振产生对绿光的吸收，从而使得 Au 的胶体溶液通常呈现为红色；而 Au 纳米粒子的团聚体由于吸收和散射的波长范围很宽从而呈现紫色。与单分散 Au 纳米粒子在紫外、可见区的吸收光谱相比，团聚态 Au 纳米粒子的吸收谱峰具有强度减小，峰位发生红移，并且谱峰变宽等特征(如图 5-1 所示)^[10]。

在金属纳米结构材料的红外光学性质研究方面，Sun 研究小组在 1996 年首次在纳米 Pt 薄膜 Pt/GC 电极上发现了异常红外效应—AIREs (Abnormal IR Effects)^[15]。即，当 CO 以及 SCN⁻、POPD 等分子吸附在这种金属纳米结构薄膜上时，与吸附在相应的本体金属电极上相比，其红外特征会表现出以下三方面的变化：(1) CO 的红外吸收谱峰强度增强；(2) 红外吸收谱峰方向发生倒反；(3) 吸收谱峰的半峰宽增大。在随后的研究中，又分别在以 GC 为基底的其它铂族金属 Pd、Ru、Rh 以及 Ni 等纳米薄膜上观察到了这种异常效应^[16-24]。此研究工作也引起了国际电化学界同行的广泛兴趣，其他研究小组也跟踪报道了一些相关的研究结果，在以 GC 为基底通过电沉积方法制备的金属 Ir 和 Os 纳米结构薄膜上也发现了 AIREs^[25-26]。由于以上这些研究结果都是在 GC 这种具有低反射率的基底上得到的，因此也有人将这种异常的红外效应归因于 GC 较低的光学反射性能所引起。为了研究这个问题，本研究小组研究了用界面电场快速扰动法在 Pt 微电极表面诱导形成的岛状纳米结构薄膜和电化学循环伏安法在 Pt 电极表面沉积制备的纳米金属薄膜 (Ru、Ni 等) 的红外性质，结果表明，这些纳米结构表面体系也同样具有 AIREs，证明了在高反射率的基底上同样存在 AIREs^[27-29]。以上这些研究结果表明，AIREs 是纳米结构薄膜的一种普遍光学效应。通过对产生 AIREs 表面体系的结构进行深入研究，发现产生异常红外效应的表面体系均为岛状、层状等纳米结构，因此 AIREs 可归结为一种纳米效应，主要取决于纳米薄膜的组成、结构和厚度。应该指出的是 AIREs 是一种不同于表面增强红外吸收 (SEIRA) 的新现象。20 世纪 80 年代初，Hartstein 等^[30]发现吸附在真空蒸镀形成的金或银岛状沉积层表面的某些特殊分子，如对硝基苯甲酸 (PNBA) 的红外吸收可增强两到三个数量级，这种红外增强现象被称为 SEIRA。通常在具有岛状结构的铂族金属 (主要是 Au 和 Ag) 上能够产生 SEIRA^[31-32]。与表面增强红外吸收相比较，异常红外效应最显著的特征就是吸附物种的红外谱峰方向发

生倒反。对 AIREs 的本质的认识仍处于探索之中。

本章制备了分散态和团聚态的 Pt 纳米粒子，用 CO 为探针分子，在固|液和固|气界面用原位 FTIR 研究了它们的红外光谱。同时，我们首次用红外透射光谱的方式对不同聚集态的 Pt 纳米粒子红外光学性质进行了研究。红外反射和红外透射光谱的结果显示，Pt 纳米粒子的不同聚集状态对其红外光学性能有很大的影响，当用 CO 作为分子探针时，分散态的 Pt 纳米粒子具有增强红外吸收，而团聚态的 Pt 纳米粒子表现出异常红外效应。

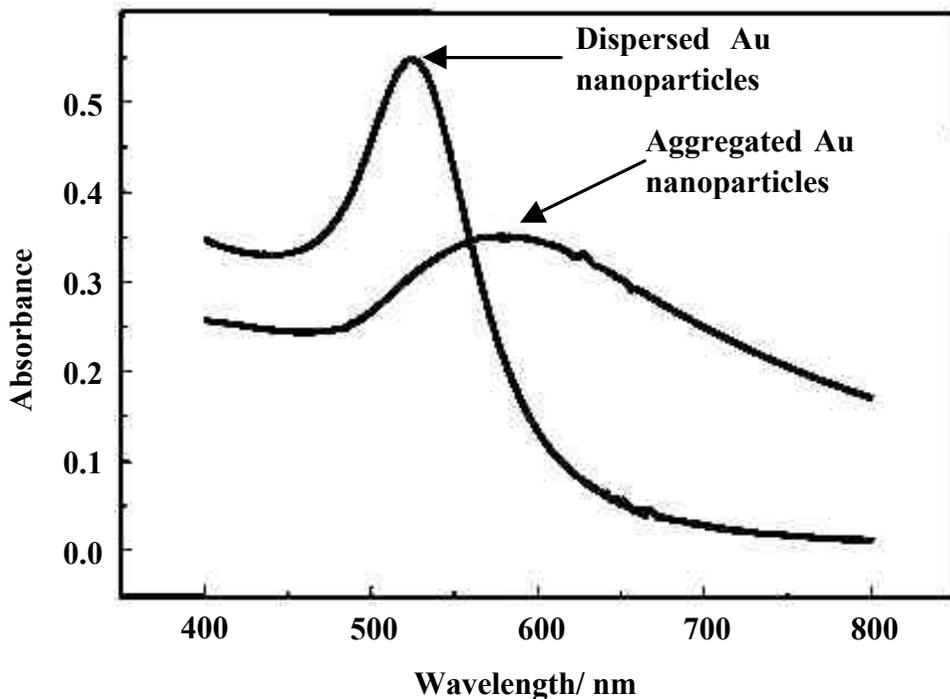


Fig. 5-1 Comparison of UV-vis spectra of dispersed Au nanoparticles and aggregated Au nanoparticles. (Details of the preparative procedure of dispersed and aggregated Au nanoparticles are in ref. 10.

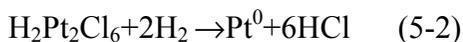
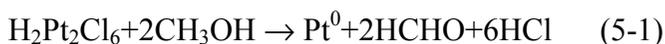
§ 5.1 分散态和团聚态 Pt 纳米粒子制备和表征

分散态的 Pt 纳米粒子 (记为 Pt_n) 按照第三章所述方法进行制备。即用甲醇做还原剂, 用 PVP 作稳定剂, 加热回流 3 个小时后即可制备出分散态的 Pt 纳米粒子。图 5-2 为 Pt 纳米粒子的 TEM 图像。可以看到, 制备出的 Pt 纳米粒子呈球形, 尺寸分布非常均匀。图 5-3 给出了所制备 Pt 纳米粒子的尺寸分布图。从图中可以看出, 纳米粒子的尺寸要分布主在 2~5 nm 范围, 平均尺寸为 3.4 nm。高分辨电镜 (HRTEM) 可以对分散态 Pt 纳米粒子的形貌进行进一步的认识。图 5-4 为 Pt_n 不同放大倍数的 HRTEM 照片。由图 5-4 (a) 可以看到粒子分散性好, 尺寸分布均匀。由图 5-4 (b) 可以观察到 Pt 纳米粒子单晶清晰的晶格条纹, 相邻晶格条纹的间距为 2.26 nm, 对应于 Pt 的 (111) 晶面间距。说明分散态的 Pt 纳米粒子是具有一定生长方向的单晶颗粒。图 5-4 (b) 中插图为 Pt_n 的选区电子衍射图, 衍射斑点对应的 d 值分别有 0.226 和 0.196 nm, 和 Pt 的 (111) 和 (200) 晶面间距相吻合。图 5-5 为 10 万倍的 Pt 纳米粒子 SEM 图像。也可以看到 Pt 纳米粒子的球形均匀分布, 与 TEM 表征结果一致。

由于不同的有机配体或聚合物对金属的亲合力不同, 在金属纳米粒子的合成中, 利用这种差异选择不同的稳定剂和还原剂不仅可以控制金属的还原速率, 还可以控制金属原子的凝聚速率。因此通过选择稳定剂和还原剂的种类和比例能够有效地调控金属纳米粒子的尺寸和形状。由前几章的实验可知, 用 PVP 作稳定剂时能够得到具有很好分散性的 Pt 纳米粒子。当改用 Nafion 和 H_2 分别作稳定剂和还原剂时制备的 Pt 纳米粒子呈现团聚态, 这可能是由于 Nafion 对金属 Pt 的亲合力比 PVP 要小从而导致 Pt 胶体粒子团聚在一起。图 5-6 为团聚态 Pt 纳米粒子 (记为 Pt_n^{ag}) 的 TEM 图像, 团聚体的平均尺寸为 400 nm 左右。可以看到制备出的 Pt 纳米粒子为团聚状态, 而每一个 Pt_n^{ag} 是由很多仅有数个纳米大小的 Pt 纳米粒子组成的。图 5-7 (a)~(d) 分别为 Pt_n^{ag} 的 HRTEM 图像。由图 5-7 (a) 中单个团聚态的 Pt 纳米粒子以及图 5-7 (b) 中团聚

态粒子的边缘图像可以很清楚地看出，团聚粒子是由小的纳米粒子组成。而由图 5-7 (c)可以清晰地看到组成团聚体的纳米粒子晶格条纹，每个纳米粒子的相邻晶格条纹的间距对应于 Pt 的(111)晶面。当放大倍数继续增加时可以清晰地观察到纳米粒子中 Pt 原子的规则排列(图 5-7 (d)所示)。图 5-8(a)和(b)分别为 Pt_n^{ag} 的 SEM 图像，可以更立体地看到该团聚体的聚集形状。由图 5-8(b)很清楚地看到组成一个团聚体的细小 Pt 纳米粒子。这些结果表明团聚态的 Pt 纳米粒子具有一定的结构，是由较小的 Pt 纳米单晶微粒组成。

这两种制备 Pt 纳米粒子的方法可以分别用式 5-1 和式 5-2 表示：



除了以上用 TEM、HRTEM 和 SEM 对分散态和团聚态 Pt 纳米粒子的形貌和结构进行研究外，还用 XRD 对它们的晶体结构进行了表征。图 5-9(a)、(b)和(c)分别为 Pt_n 、 Pt_n^{ag} 以及标准 Pt (JCPDS NO.04-0802)的 XRD 谱图。可以看到， Pt_n 和 Pt_n^{ag} 的衍射峰与标准谱图相吻合。在三个样品的谱图中分别在 39.7、46.2、67.5、81.6 和 85.7° 处有衍射峰，相对应于 Pt 面心立方的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面。与标准谱图相比， Pt_n 和 Pt_n^{ag} 的衍射峰明显加宽，表现出纳米粒子衍射线宽化的特征。分散态的 Pt 纳米粒子与其团聚态相比，宽化程度更明显。 Pt_n^{ag} 的 XRD 谱图说明它是由小的 Pt 纳米晶粒组成。这些结果与 TEM 和 HRTEM 的表征结果一致。通过计算各个晶面衍射峰强度，得到(200)、(220)、(311)和(222)晶面衍射峰强度与(111)晶面衍射峰强度的比值分别为 0.35、0.27、0.3、0.08，均低于标准谱图中相应的比值（分别为 0.53、0.31、0.33、0.12）。此结果说明本实验合成的 Pt 纳米粒子富含(111)晶面，这与 HRTEM 图中观测到 Pt 纳米粒子单晶以(111)晶面为主一致。

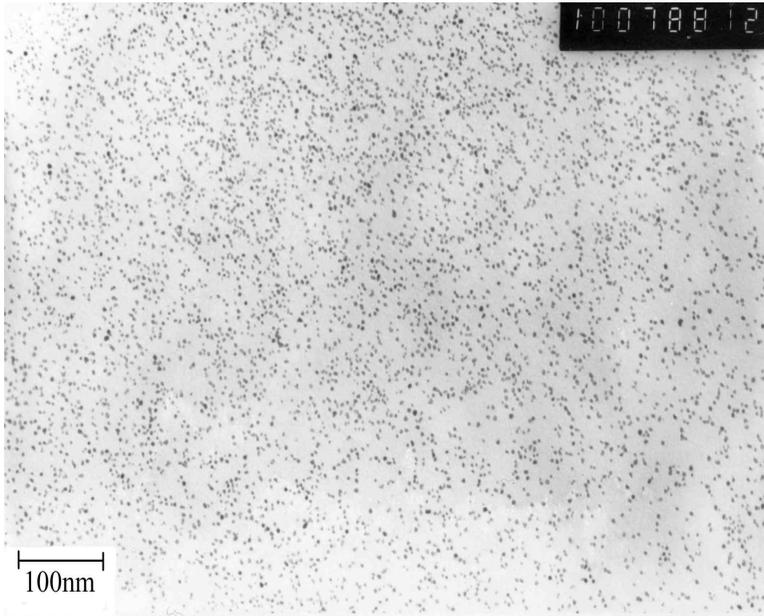


Fig. 5-2 TEM patterns of monodispersed Pt nanoparticles

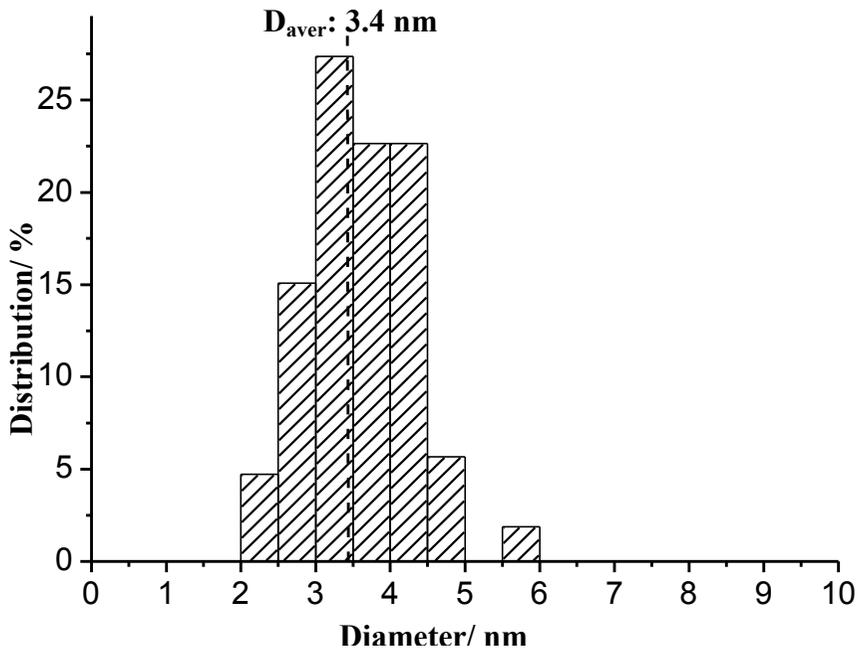
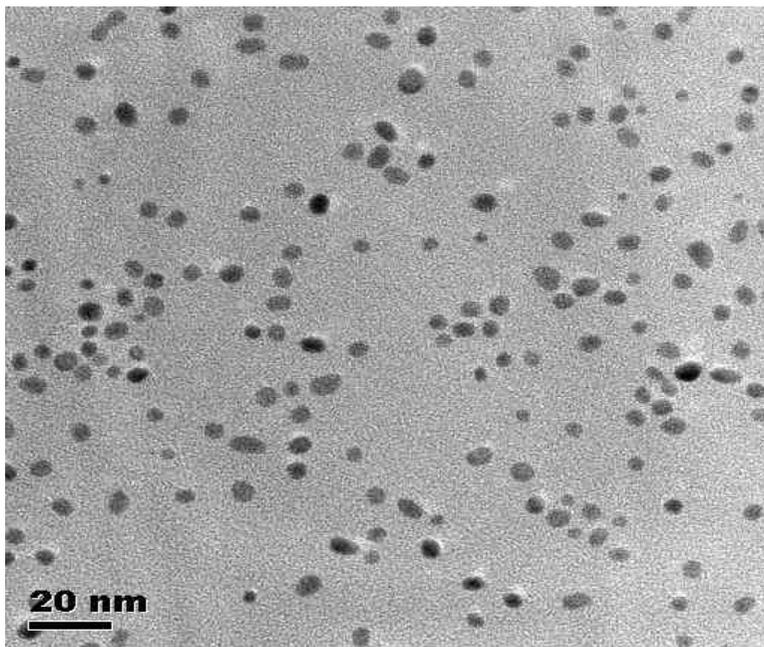
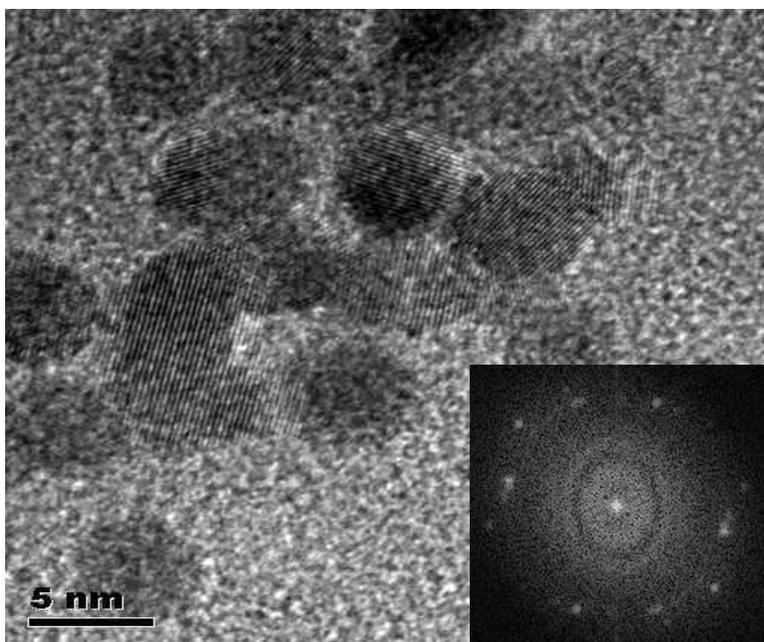


Fig. 5-3 Distribution of size of Pt nanoparticles obtained by TEM images.



(a)



(b)

Fig. 5-4 HRTEM images and ED pattern of (the inset) monodispersed Pt nanoparticles (Pt_n)

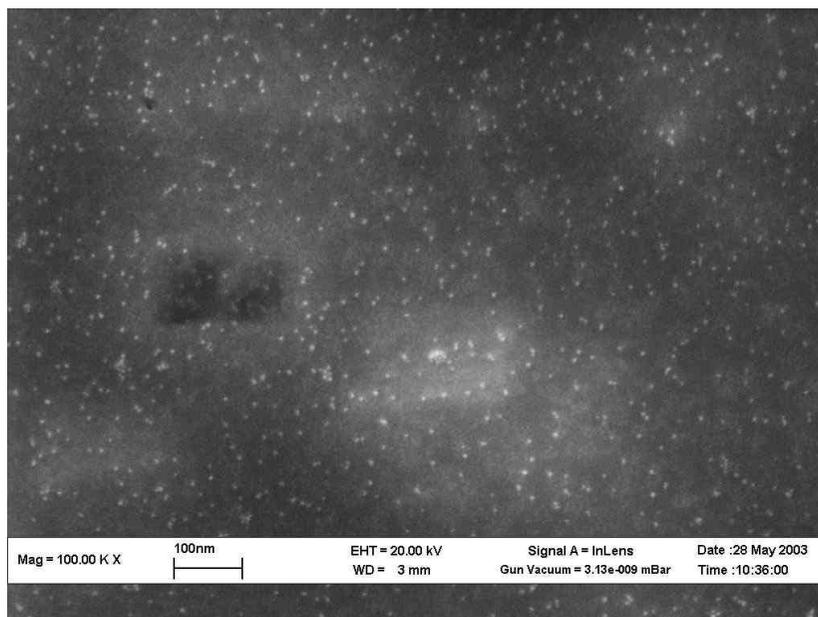


Fig. 5-5 SEM images of monodispersed Pt nanoparticles magnified by 100.00 K times.

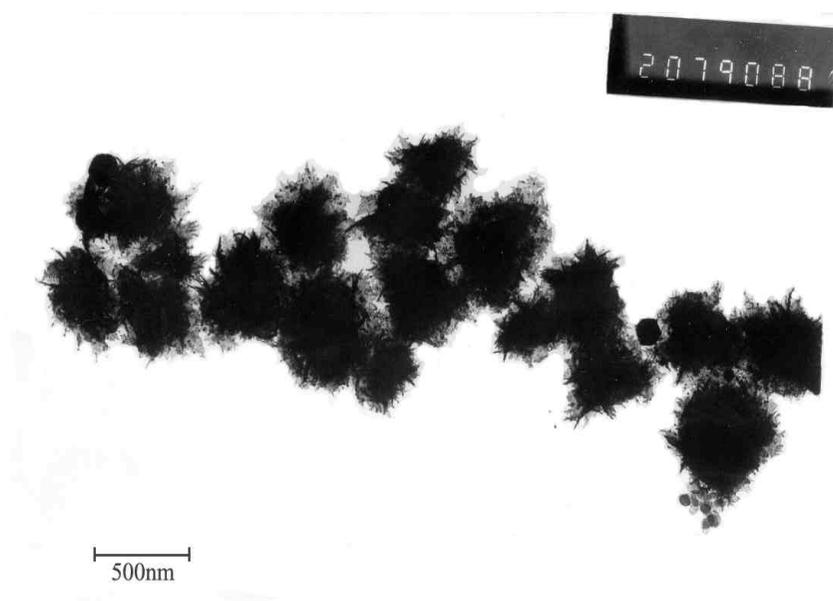
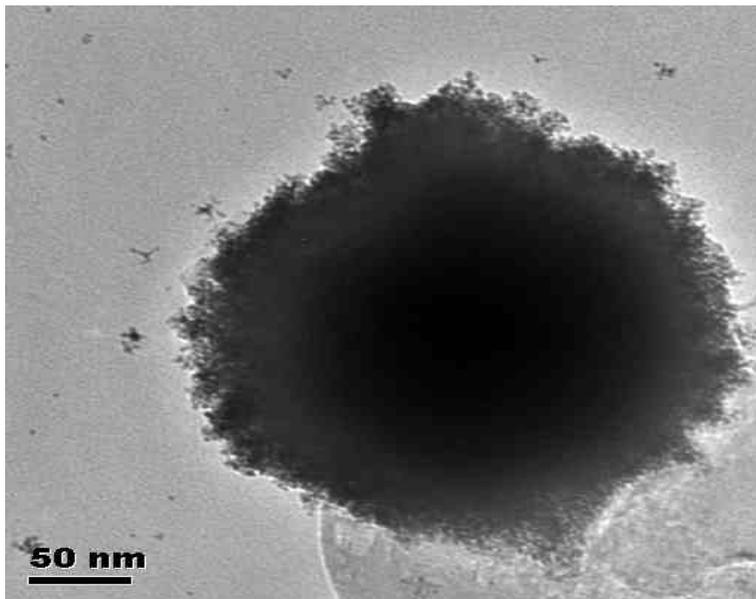
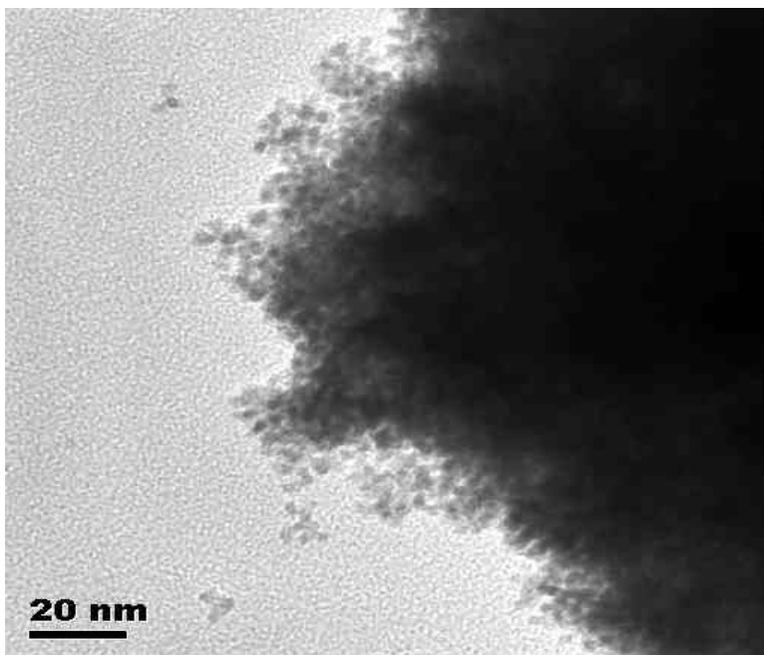


Fig. 5-6 TEM patterns of the agglomerates of Pt nanoparticles



(a)



(b)

Fig. 5-7 HRTEM images of the agglomerates of Pt nanoparticles with different magnified times