

学校编码: 10384
学号: B200225022

分类号_____密级_____
UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

高指数晶面结构 Pt、Pd 纳米催化剂的
电化学制备与性能

Electrochemical Preparation and High Performance of
Platinum and Palladium Nanocatalysts with High-Index Facets

田 娜

指导教师姓名: 孙 世 刚 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2007 年 10 月

论文答辩时间: 2007 年 10 月

学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007 年 10 月

**Electrochemical Preparation and High Performance
of Platinum and Palladium Nanocatalysts with
High-Index Facets**

**A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of
Philosophy**

By

Tian Na

**This work was carried out under the supervision of
Prof. Sun Shi-Gang**

at

Department of Chemistry, Xiamen University

October 2007

致谢：

本论文受国家自然科学基金“纳米科技基础研究”重大研究计划重点课题（批准号：**902060369**）资助。

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 日期： 年 月 日

导师签名： 日期： 年 月 日

摘 要

铂族金属纳米材料是燃料电池、石油化工等领域中广泛使用的催化剂,进一步提高其催化活性、稳定性和利用效率一直是相关领域的重大科学问题和关键工程技术问题。对模型催化剂的基础研究指出铂族金属高指数晶面由于含有高密度的台阶原子和扭结原子,催化活性和稳定性显著优于 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 等低指数晶面,因此制备表面为高指数晶面结构的铂族金属纳米晶体是显著提高催化剂性能的有效途径。但是,常规合成方法通常只能制备表面为低指数晶面的铂族金属纳米晶体。

本论文中,我们发展了金属纳米晶体表面结构控制和生长的电化学方法,成功制备了表面为高指数晶面的 Pt、Pd 金属纳米催化剂,显著提高了它们的活性和稳定性。取得的主要结果如下:

1. 发展金属纳米晶体表面结构控制和生长的电化学方法,首次成功制备出二十四面体 Pt 纳米催化剂。经 HRTEM 和 SEM 等表征,所制备的二十四面体 Pt 纳米晶体,表面为 $\{730\}$ 、 $\{520\}$ 等高指数晶面结构。实验证实 Pt 二十四面体不仅具有很高的电催化活性,对甲酸、乙醇氧化的电流密度为商业 Pt/C 催化剂的 2~4 倍,同时还具有很高的化学和热稳定性,可耐高达 800℃ 的加热温度。相关的机理研究指出, Pt 的高指数晶面在方波电位产生的周期性氧化还原条件下比低指数晶面具有更高的稳定性是 Pt 二十四面体形成的根本原因。该结果在 *Science* (2007, 316: 732-735) 上发表,被认为是纳米催化剂合成的一个重大突破 (*Science*, 2007, 316: 699-700)。用同样的方法还制备了 Pd 二十四面体、偏方三八面体以及 Pt、Pd 凹四十八面体。

2. 运用所发展的电化学方法制备了形状新颖的五重孪晶 Pt 纳米棒。两端呈十棱锥形状,侧面由一系列上下起伏的小晶面围成,表面均为 $\{hk0\}$ 高指数晶面。首次观察到五重孪晶纳米棒的亚晶之间在生长过程中存在分裂现象。

3. 运用方波电位电沉积法制备了五重孪晶结构的 Pd 纳米棒。通过控制方波的上、下限电位,调控 Pd 纳米棒的形状及表面结构。上限电位较低时, Pd 纳米棒的顶端呈五棱锥形状,表面为 $\{hkk\}$ 高指数晶面;上限电位较高时, Pd 纳米棒的顶端呈十棱锥形状,表面为 $\{hk0\}$ 高指数晶面。实验检测到 Pd 纳米棒在碱性介质中对乙醇电氧化的催化活性比商业 Pd 黑催化剂提高了一倍多。

4. 运用方波电位电沉积法制备出刺球状 Pt 纳米粒子,检测到它们对氨电氧化

的催化活性为商业 Pt 黑催化剂的 1.8 倍。吸附态吡啶在刺球状 Pt 纳米粒子上的拉曼增强因子约为 2000，比用通常的方波粗糙或恒电位沉积制得的表面提高了一个数量级。吸附态 CO 在刺球状 Pt 纳米粒子上红外谱峰强度可达 3%，红外增强因子约为 17。

本文发展的金属纳米催化剂表面结构控制和生长的电化学方法，不仅制备出二十四面体 Pt、Pd 纳米催化剂，而且也用于成功制备其它高指数晶面围成的不同形状的金属纳米晶体。这必将丰富纳米晶体表面结构控制生长的内涵，深化对金属晶体生长规律的认识。本文所研制的高指数晶面结构铂族金属纳米催化剂不仅活性高而且稳定性好，开辟了一条通过控制纳米粒子表面原子排列结构提高催化剂性能的崭新途径，也是将模型电催化剂的基础研究推进到实际催化剂设计和研制过程中的一个重大进展。

关键词：铂族金属，纳米晶体，高指数晶面，电催化

Abstract

Platinum-group metal nanomaterials are widely used as catalysts applied in fuel cells, petrochemical industry and other important fields. The key scientific and technological issue of platinum catalysts is to further improve their activity, stability and utilization efficiency. Fundamental studies of single-crystal model catalysts have demonstrated that high-index planes of platinum-group metals exhibit generally much higher catalytic activity and stability than those of the low-index planes, such as {111}, {100}, and even {110}, because the high-index planes have a high density of atomic steps, ledges, and kinks, which usually serve as active sites for breaking chemical bonds. Thus, the shape-controlled synthesis of platinum-group metal nanocrystals bounded by high-index facets is a promising route for enhancing their catalytic activity and stability. It is, however, rather challenging to synthesize nanocrystals that are enclosed by high-index facets because of their high surface energy. Only low-index facets, such as {111} and {100}, bounded nanocrystals of platinum-group metals have been obtained by conventional synthesis methods.

In this thesis, we have developed an electrochemical method to control the surface structure and growth of metal nanocrystals, and prepared successfully nanocatalysts of platinum, palladium bounded by high-index facets. The study has illustrated the synthesized nanocatalysts exhibit high activity and stability. The main results are as following:

1. Tetrahexahedral (THH) Pt nanocrystals have been firstly prepared by the developed electrochemical method. The surface of the THH Pt nanocrystals is identified as {730} and {520} high-index facets by using HRTEM and SEM. The THH Pt nanocrystals exhibit 2~4 times higher catalytic activity than that of commercial Pt/C catalysts towards electrocatalytic oxidation of formic acid and ethanol in terms of current density. The THH Pt nanocrystals show also high chemical and thermal stability, and can maintain their shape and facets up to 800°C. It has confirmed that the key reason for the growth of THH Pt nanocrystals consists in that the high-index facets of Pt possess a

higher stability than low-index facets under periodic oxidation-reduction conditions generated by square-wave potential. These above results were published in Science (2007, 316: 732-735), and were evaluated as “a breakthrough in the synthesis of nanoscale catalysts” (Science, 2007, 316: 699-700). Applying the same method, we have also prepared successfully THH, trapezohedral and concaved hexaoctahedral Pd nanocrystals and concaved hexaoctahedral Pt nanocrystals.

2. Five-fold twinned Pt nanorods bounded by high-index facets of $\{hk0\}$ were prepared through the developed electrochemical method. Unlike the shape of common five-fold twinned nanorod, the tips of the Pt nanorods are of decagon-based pyramidal shape, and the side surfaces contain a series of concavo-convex subfacets. We have observed for the first time the split of five-fold twinned nanorods at the twined boundaries.

3. Five-fold twinned Pd nanorods were prepared by square-wave potential electrodeposition. It has been demonstrated that the shape and surface structure of Pd nanorods can be altered by varying the lower (E_l) and upper (E_u) limit of the square-wave potential. Pd nanorods grown at relatively low E_u show two ends of pentagonal pyramid shape bounded by high-index facets of $\{hkk\}$; while nanorods grown at high E_u give two ends of decagon-based pyramidal shape bounded by high-index facets of $\{hk0\}$. It has shown that the Pd nanorods exhibit higher catalytic activity than commercial platinum black catalysts towards the electro-oxidation of ethanol in alkaline solution.

4. Pt nanothorns were prepared by square-wave potential electrodeposition. The Pt nanothorns exhibit about two times catalytic activity as high as that of commercial Pt black towards the electro-oxidation of ammonia. The Pt nanothorns have a very high surface enhanced Raman scattering (SERS) activity. An enhancement factor of 2000 for adsorbed pyridine was measured, which is about one order of magnitude larger than that obtained from electrochemically roughened platinum electrodes. The Pt nanothorns also show a high infrared enhancement: IR band intensity (peak height) of CO adsorbed on Pt nanothorns is as high as 3%, yielding an enhancement factor of 17.

By developing the electrochemical method in this thesis to control surface structure

and growth of metal nanocatalysts, we have prepared successfully not only platinum and palladium tetrahexahedral nanocatalysts, but also other nanocrystals of various shape enclosed by different high-index facets. The current study has enriched the contents of surface structure controlled growth of metal nanocrystals and has deepened the understanding of the growth habits of metal nanocrystals. The as-prepared platinum-group nanocatalysts enclosed by high-index facets exhibit high activity and stability, which have opened an exciting avenue to improve the performance of metal nanocatalysts by means of controlling surface atomic arrangement, and made a big progress in the design and preparation of practical catalysts guided by knowledge gained from fundamental studies of single-crystal model electrocatalysts.

Key words: platinum-group metals, nanocrystals, high-index facets, electrocatalysis

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
§ 1.1 金属纳米催化剂概论	1
§ 1.2 金属单晶模型催化剂研究	2
§ 1.2.1 单晶表面及其原子排列结构	2
§ 1.2.2 晶面结构效应	3
§ 1.3 金属纳米材料的形状控制合成及其催化性能	6
§ 1.3.1 纳米晶体形状与晶面的关系	6
§ 1.3.2 晶体生长规律	8
§ 1.3.3 化学还原法形状控制合成	9
§ 1.3.4 电化学法形状控制合成	16
§ 1.3.4.1 电沉积生长模式	16
§ 1.3.4.2 电沉积法形状控制合成	17
§ 1.3.4.3 电化学氧化还原诱导生长	18
§ 1.4 本论文的研究目的与设想	20
参考文献	21
第二章 实验	35
§ 2.1 试剂	35
§ 2.2 电化学体系	35
§ 2.2.1 电极及表面处理	35
§ 2.2.2 电化学实验	36
§ 2.3 电化学原位红外反射光谱实验	36

§ 2.3.1 红外光谱仪器	36
§ 2.3.2 原位红外反射光谱	36
§ 2.4 拉曼光谱实验	39
§ 2.5 扫描电子显微镜 (SEM)	39
§ 2.6 透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)	39
§ 2.7 粉末 X 射线衍射 (XRD)	40
参考文献	41
第三章 二十四面体 Pt 纳米催化剂制备与性能	42
§ 3.1 方波电位方法制备 Pt 二十四面体	43
§ 3.1.1 亚单层 Pt 纳米球的制备	43
§ 3.1.2 Pt 二十四面体的制备	45
§ 3.2 Pt 二十四面体的表征	45
§ 3.2.1 Pt 二十四面体的 SEM 表征	45
§ 3.2.2 Pt 二十四面体的 HRTEM 表征	47
§ 3.2.3 Pt 二十四面体的循环伏安 (CV) 表征	50
§ 3.3 Pt 二十四面体的尺寸控制	51
§ 3.4 Pt 二十四面体生长过程及机理研究	53
§ 3.4.1 Pt 二十四面体的成核-生长过程	53
§ 3.4.2 Pt 二十四面体的生长机理	56
§ 3.4.2.1 抗坏血酸的作用	56
§ 3.4.2.2 氧的吸脱附对高指数晶面形成的作用	57
§ 3.4.3 机理验证	59
§ 3.4.4 Pt 二十四面体电化学制备的进一步探索	60
§ 3.4.4.1 Pt 纳米球的分布密度对二十四面体成核-生长的影响	60
§ 3.4.4.2 长时间方波处理对产物形貌的影响	62
§ 3.5 Pt 二十四面体的热稳定性	64
§ 3.6 Pt 二十四面体的电催化性能	65
§ 3.6.1 Pt 催化剂的形貌表征	65

§ 3.6.2 Pt 二十四面体对甲酸和乙醇氧化的电催化性能·····	66
§ 3.7 其它高指数晶面结构 Pt、Pd 纳米晶体的制备·····	70
§ 3.8 本章小结·····	73
参考文献·····	74
 第四章 五重孪晶 Pt 纳米棒的制备及生长过程研究·····	77
§ 4.1 Pt 纳米棒的制备·····	77
§ 4.2 Pt 纳米棒的表征·····	78
§ 4.2.1 Pt 纳米棒的 SEM 表征·····	78
§ 4.2.2 Pt 纳米棒的 HRTEM 表征·····	79
§ 4.2.3 Pt 纳米棒的表面结构分析·····	80
§ 4.3 Pt 纳米棒的生长机理·····	85
§ 4.4 五重孪晶 Pt 纳米棒的分裂·····	87
§ 4.4.1 Pt 纳米棒的分裂·····	87
§ 4.4.2 从 Au-Pt 纳米粒子制备 Pt 纳米棒及其生长与分裂·····	88
§ 4.4.2.1 Pt 纳米棒的制备及表征·····	88
§ 4.4.2.2 Pt 纳米棒的生长及分裂过程·····	90
§ 4.5 本章小结·····	92
参考文献·····	93
 第五章 Pd 纳米棒的制备及其电催化性能研究·····	95
§ 5.1 Pd 纳米棒的制备·····	95
§ 5.2 Pd 纳米棒的表征·····	97
§ 5.2.1 Pd 纳米棒的 SEM 表征·····	97
§ 5.2.2 Pd 纳米棒的 XRD 表征·····	98
§ 5.2.3 Pd 纳米棒的结构分析·····	98
§ 5.2.4 Pd 纳米棒的循环伏安 (CV) 表征·····	100
§ 5.3 Pd 纳米棒的生长过程及机理研究·····	101

§ 5.3.1 Pd 纳米棒的生长过程·····	101
§ 5.3.2 方波上下限电位对 Pd 纳米棒形貌的影响·····	102
§ 5.4 Pd 纳米棒对乙醇氧化的电催化性能·····	107
§ 5.5 本章小结·····	109
参考文献·····	110
第六章 刺球状 Pt 纳米粒子的制备及其拉曼和红外性能·····	112
§ 6.1 刺球状 Pt 纳米粒子的制备·····	112
§ 6.2 刺球状 Pt 纳米粒子的表征·····	112
§ 6.2.1 刺球状 Pt 纳米粒子的 SEM 表征·····	112
§ 6.2.2 刺球状 Pt 纳米粒子的 XRD 表征·····	114
§ 6.2.3 刺球状 Pt 纳米粒子的 HRTEM 表征·····	115
§ 6.3 刺球状 Pt 纳米粒子的生长过程及影响因素·····	116
§ 6.4 刺球状 Pt 纳米粒子的电催化性能·····	117
§ 6.5 刺球状 Pt 纳米粒子的表面增强拉曼散射·····	119
§ 6.6 刺球状 Pt 纳米粒子的异常红外光谱性能·····	122
§ 6.7 本章小结·····	127
参考文献·····	128
结论·····	132
作者攻读博士学位期间发表与交流的论文·····	136
致谢·····	139

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
 Chapter 1 Introduction	 1
§ 1.1 Overview of metal nanocatalysts.....	1
§ 1.2 Studies of model catalysts of metal single crystal surface.....	2
§ 1.2.1 Single-crystal surface and atomic model.....	2
§ 1.2.3 Effects of surface structure in catalysis.....	3
§ 1.3 Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals and their catalysis.....	6
§ 1.3.1 Relationship between surface structure of nanocrystal and its shape.....	6
§ 1.3.2 Crystal growth habit.....	8
§ 1.3.3 Shape-controlled synthesis by chemical method.....	9
§ 1.3.4 Shape-controlled synthesis by electrochemical method.....	16
§ 1.3.4.1 Electrochemical growth modes.....	16
§ 1.3.4.2 Shape-controlled synthesis by electro-deposition.....	17
§ 1.3.4.3 Induced growth by electrochemical oxidation/reduction cycles.....	18
§ 1.4 Objectives and plans of the dissertation.....	20
References	21
 Chapter 2 Experimental	 35
§ 2.1 Reagents.....	35
§ 2.2 Electrochemical system.....	35
§ 2.2.1 Electrodes and surface pretreatment.....	35
§ 2.2.2 Electrochemical apparatus.....	36
§ 2.3 Electrochemical in situ FTIR reflection spectroscopy.....	36
§ 2.3.1 FTIR apparatus.....	36
§ 2.3.2 In situ FTIR reflection spectroscopy.....	36

§ 2.4 Raman spectroscopy	39
§ 2.5 Scanning electron microscopy (SEM)	39
§ 2.6 Transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM (HRTEM)	39
§ 2.7 X-ray powder diffraction (XRD)	40
References	41

Chapter 3 Preparation and performance of tetrahexahedral (THH) Pt nanocatalysts

§ 3.1 Preparation of Pt THHs by square-wave potential method	43
§ 3.1.1 Preparation of Pt nanospheres	43
§ 3.1.2 Preparation of Pt THHs	45
§ 3.2 Characterization of Pt THHs	45
§ 3.2.1 SEM characterization of Pt THHs	45
§ 3.2.2 HRTEM characterization of Pt THHs	47
§ 3.2.3 Cyclic voltammograms (CV) of Pt THHs	50
§ 3.3 Size control of Pt THHs	51
§ 3.4 Growth process and mechanism study of Pt THHs	53
§ 3.4.1 Growth process of Pt THHs	53
§ 3.4.2 Growth mechanism of Pt THHs	56
§ 3.4.2.1 Effect of ascorbic acid	56
§ 3.4.2.2 Formation of high-index facets induced by adsorption and desorption of oxygen	57
§ 3.4.3 Confirmation of the mechanism	59
§ 3.4.4 Further investigation of electrochemical preparation of Pt THHs	60
§ 3.4.4.1 Effects of distribution density of Pt nanospheres on nucleation and growth of Pt THHs	60
§ 3.4.4.2 Effect of long-time treatment on morphology of Pt nanocrystals	62

§ 3.5 Thermal stability of Pt THHs	64
§ 3.6 Electrocatalytic activity of Pt THHs	65
§ 3.6.1 Morphological characterization of Pt catalysts	65
§ 3.6.2 Electrocatalytic activity of Pt THHs towards oxidation of formic acid and ethanol	66
§ 3.7 Preparation of Pt and Pd nanocrystals enclosed by other high-index facets	70
§ 3.8 Summary	73
References	74
 Chapter 4 Preparation and growth process of five-fold twinned Pt nanorods	77
§ 4.1 Preparation of Pt nanorods	77
§ 4.2 Characterization of Pt nanorods	78
§ 4.2.1 SEM characterization of Pt nanorods	78
§ 4.2.2 HRTEM characterization of Pt nanorods	79
§ 4.2.3 Surface structure of Pt nanorods	80
§ 4.3 Growth mechanism of Pt nanorods	85
§ 4.4 Split of the five-fold twinned Pt nanorods	87
§ 4.4.1 Split of Pt nanorods	87
§ 4.4.2 Preparation of Pt nanorods from Au-Pt nanoparticles and investigation of their growth and split	88
§ 4.4.2.1 Preparation and characterization of Pt nanorods	88
§ 4.4.2.2 Growth and split of Pt nanorods	90
§ 4.5 Summary	92
References	93
 Chapter 5 Preparation and electrocatalytic properties of Pd nanorods	95
§ 5.1 Preparation of Pd nanorods	95
§ 5.2 Characterization of Pd nanorods	97

§ 5.2.1 SEM characterization of Pd nanorods·····	97
§ 5.2.2 XRD of Pd nanorods·····	98
§ 5.2.3 Structure analysis of Pd nanorods·····	98
§ 5.2.4 Cyclic voltammograms (CV) of Pd nanorods·····	100
§ 5.3 Growth process and mechanism study of Pd nanorods·····	101
§ 5.3.1 Growth process of Pd nanorods·····	101
§ 5.3.2 Effects of square-wave potential on morphology of Pd nanorods·····	102
§ 5.4 Electrocatalytic properties of Pd nanorods towards ethanol oxidation·····	107
§ 5.5 Summary·····	109
References·····	110

Chapter 6 Preparation of Pt nanothorn assemblies and their SERS, IR performance·····112

§ 6.1 Preparation of Pt nanothorn assemblies·····	112
§ 6.2 Characterization of Pt nanothorn assemblies·····	112
§ 6.2.1 SEM characterization of Pt nanothorn assemblies·····	112
§ 6.2.2 XRD of Pt nanothorn assemblies·····	114
§ 6.2.3 HRTEM characterization of Pt nanothorn assemblies·····	115
§ 6.3 Growth process of Pt nanothorn assemblies and effect of square-wave potential on their morphology·····	116
§ 6.4 Electrocatalytic performance of Pt nanothorn assemblies·····	117
§ 6.5 SERS of Pt nanothorn assemblies·····	119
§ 6.6 Anomalous IR of Pt nanothorn assemblies·····	122
§ 6.7 Summary·····	127
References·····	128

Conclusions·····132

Publications list during Ph. D. study·····136

Acknowledgements·····139

第一章 绪论

§ 1.1 金属纳米催化剂概论

多相催化和电催化应用非常广泛，它们在现代化工、材料工业、能源转换和环境可持续发展中占据举足轻重的地位。金属催化剂在多相催化剂，尤其是在电催化剂中占有很高的比例。其中铂族金属具有优异的催化性能，在多相催化中被应用于烃类催化重整、加氢/脱氢、选择性氧化、汽车尾气净化等过程 [1-4]；在电化学中，它们是应用最广泛的电催化材料，是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 和直接醇类燃料电池 (DAFC) 难以替代的催化剂 [5-8]。全世界每年有近 100 吨的铂被用作催化剂 [9]。由于铂族金属资源匮乏、价格昂贵，如何进一步提高铂族金属纳米材料的催化活性、稳定性和利用效率一直是氢能源和相关领域的重大关键问题。

电催化和多相催化反应都是表面反应，催化剂作用的关键是其表面原子与反应分子之间的相互作用。金属催化剂的活性相通常为金属纳米粒子，其表面元素组成与分布、表面原子排列结构以及电子能级结构等都会对其催化性能产生重要影响。人们通常采用改变催化剂的元素组成、选用合适的载体材料等，利用两种或多种组份的协同效应或电子结构效应来提高其催化性能 [10-13]。

但是金属催化剂传统制备方法 (如浸渍法、沉淀法、离子交换法等) 很难控制金属纳米粒子的分散度、粒径分布以及表面形貌等微观结构，导致活性位不均一、性能不稳定，同时纳米粒子催化作用的本质也难以表征和评价。随着纳米材料合成技术的发展，人们在控制纳米粒子尺寸、形状和组装等方面取得了很大进步 [14-19]。通过形状控制合成技术，可以制备形状单一、尺寸均匀的金属单晶纳米粒子。通过改变所合成纳米粒子的形状，即改变纳米粒子的表面原子排列结构，可以实现在原子或分子水平层次设计结构规整、活性位比较均一的催化剂，从而显著提高催化剂的活性和选择性。这将对催化剂的制备产生重要而深远的影响。

§ 1.2 金属单晶模型催化剂研究

金属单晶表面具有明确的原子排列结构,是研究电催化、多相催化反应的理想模型表面 [20-22]。通过对不同表面原子排列结构单晶面上催化反应的研究,获得表面结构与反应性能的内在联系规律,即晶面结构效应,认识表面活性位的结构和本质,阐明反应机理,为在微观层次设计和研制高性能催化剂提供指导。

§ 1.2.1 单晶表面及其原子排列结构

晶体中通过空间点阵任意三点的平面称为晶面,用密勒指数 $(h\ k\ l)$ 表示。绝大部分的金属属于面心立方 (fcc) 晶格,各晶面在球极坐标立体投影的单位三角形如图 1.1 所示。三个顶点分别代表 (111) , (100) , (110) 晶面,它们被称为基础晶面 (或者低指数晶面); 其它晶面则被称为高指数晶面 (h, k, l 最少有一个大于 1), 它们位于三角形的三条边 ($[001]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[01\bar{1}]$ 三条晶带) 和三角形内部。位于三角形的三条边上的晶面也被称为阶梯晶面。

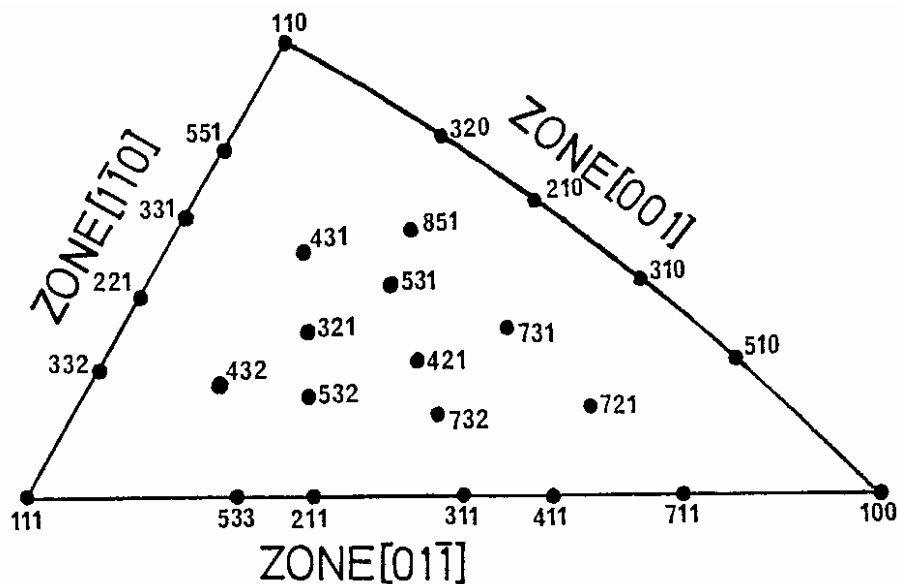


Fig. 1.1 The unit stereographic triangle of single crystal planes.

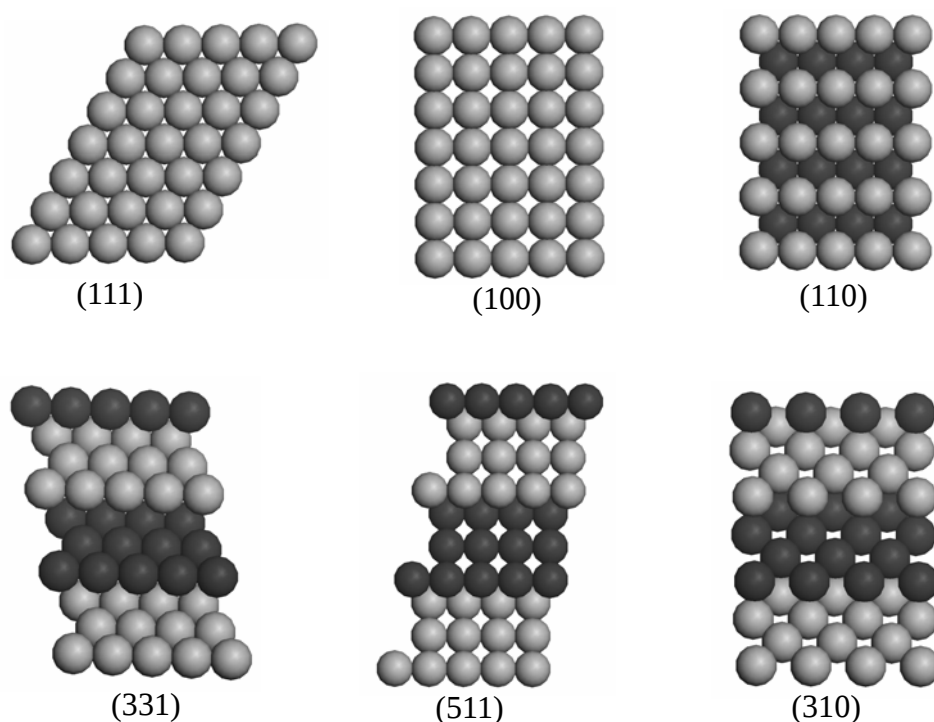


Fig. 1.2 Surface atomic arrangement model for Pt low-index facets of (111), (100), (110) and high-index facets of (331), (511), (310).

Pt 单晶的基础晶面和一些典型高指数晶面的原子排列模型如图 1.2 所示：(111) 和(100) 晶面最平整，原子排列紧密，表面没有台阶原子；其它晶面的结构较开放，都含有台阶或扭结原子。这些晶面上的原子配位数存在很大差异：(111)晶面上的原子配位数为 9；(100)晶面为 8；(110), (331)和(511)晶面上台阶原子的配位数均为 7；(310)晶面上台阶原子配位数最少，仅为 6。配位数越少的原子，越倾向于结合其它物质，化学活性越高 [23]。

§ 1.2.2 晶面结构效应

目前，金属单晶电极已被广泛用于 HCOOH , CH_3OH , HCHO 和 CO 等 C_1 分子的氧化 [24-34]，氧还原 [35-40]， CO_2 的还原 [41-50] 和其它有机小分子的氧化 [51-57] 等研究，这些研究结果指出不同的表面原子排列结构对催化活性和选择性有很大影响 [58-60]。与(100)、(111)基础晶面相比，高指数晶面含有高密度的台阶原子及扭结位原子，这些原子的配位数 ($\text{CN} = 6, 7$) 较少，化学活性高，很容易与反应物分子相互作用，打断化学键，成为催化活性中心 [61,62]。因此，高指数晶面的反应活性普遍高于低指数晶面。

高指数晶面对甲酸 [63-67]、乙醇 [54,55]、乙二醇 [68] 等有机小分子电氧化表现出很好的催化活性。Sun 等人 [63-65] 研究了甲酸在不同 Pt 单晶面上氧化的结构效应。对于基础晶面，其催化活性次序为 $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(111) > \text{Pt}(100)$ ；对于阶梯晶面，由于 $\text{Pt}(210)$ 、 $\text{Pt}(310)$ 晶面上的 (110) 阶梯高度与 (100) 平台宽度相近，两者相互作用较强， (110) 阶梯原子可与邻近平台上的原子组成结构较稳定的立体位，对甲酸的电催化氧化活性明显高于基础晶面。而对于 $\text{Pt}(610)$ 晶面，由于 (100) 平台相对较宽，与 (110) 阶梯的相互作用较弱，其电催化特性更接近于 $\text{Pt}(100)$ 。Hoshi 等人 [66] 研究了 $\text{Pd}(111)$, $\text{Pd}(100)$, $\text{Pd}(110)$ 单晶电极上甲酸的氧化行为，测得甲酸氧化的最大电流密度次序为 $\text{Pd}(110) < \text{Pd}(111) < \text{Pd}(100)$ 。对于 $\text{Pd}(\text{S})\text{-}[n(100)\times(111)]$ ($n=2-9$) 阶梯晶面电极， $\text{Pd}(911)$ $n=5$ 的最大电流密度比其它晶面高出 20%，而 $\text{Pd}(311)$ $n=2$ 的电流密度最小。Baldauf 和 Kolb [67] 在 Au 和 Pt 单晶电极上，电沉积外延生长了亚单层及多原子层的 Pd 膜，并研究了它们对甲酸电氧化的催化性能，结果表明在沉积于 $\text{Pt}(\text{hkl})$ 晶面的 Pd 膜上，生成 CO 毒性中间体的过程明显被抑制，其催化活性明显高于沉积于 $\text{Au}(\text{hkl})$ 晶面上的 Pd 膜和本体 $\text{Pd}(\text{hkl})$ 晶面。

Tarnowski 等 [69] 研究了 $\text{Pt}(533)$ 、 $\text{Pt}(755)$ 和 $\text{Pt}(111)$ 对乙醇电氧化的选择性，观察到乙醇在 $\text{Pt}(111)$ 晶面倾向于不完全氧化，有大量的乙酸生成，而 $\text{Pt}(533)$ 晶面上乙酸的生成量明显降低，乙酸电流效率仅为 $\text{Pt}(111)$ 的 $1/3 \sim 1/4$ ，这表明台阶原子有利于断裂 C-C 键，促进乙醇的完全氧化。

Markovic 小组等 [35-39] 研究了 Pt 基础单晶面对氧还原的电催化活性，指出 $\text{Pt}(110)$ 晶面的催化活性最好。Feliu 小组研究了 Pt 的 $[01\bar{1}]$ 晶带轴上的一系列晶面对氧还原的催化活性，结果给出无论在硫酸还是高氯酸介质中， $\text{Pt}(211)$ 晶面的催化活性都最好 [40]。

Hoshi 等 [41-44] 研究了一系列 Pt 单晶表面上的 CO_2 还原动力学，发现具有扭结位的晶面对 CO_2 的还原比含相同平台和台阶结构但不具有扭结位的阶梯晶面显示出更高的反应活性，并且 CO_2 还原的速率随着扭结原子密度的增加而增大。不同 Pt 单晶面对 CO_2 还原的催化活性依次为： $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) < \text{Pt}(\text{S})\text{-}[n(111)\times(100)] < \text{Pt}(\text{S})\text{-}[n(100)\times(111)] < \text{Pt}(\text{S})\text{-}[n(111)\times(111)] < \text{Pt}(\text{S})\text{-}[n(110)\times(100)] < \text{Pt}(\text{S})\text{-}[n(100)\times(110)] < \text{Pt}(210)$ 。范纯洁等 [49] 研究 Pt 单晶 (210) 、 (310) 和 (510) 三个阶梯晶面上 CO_2 电催化还原的表面过程，通过改变处理条件获得单晶电极不同的

表面结构,发现当铂单晶电极表面保持其明确原子排列结构时,对 CO_2 还原的电催化活性随晶面上(110)台阶密度的降低而减小,即 $\text{Pt}(210) > \text{Pt}(310) > \text{Pt}(510)$;而当三个电极表面通过氧的吸附导致原子排列结构重构后,其电催化活性均有不同程度的提高。虽然其活性顺序未发生变化,但(110)台阶位密度越大的表面其电催化活性增加的程度越高。这个结果说明 Pt 单晶电极的表面结构越开放,其电催化活性也越高。

高指数晶面在多相催化中同样表现出很好的催化活性。Somorjai 等系统研究了各种 Pt 单晶面对碳氢化合物的催化裂解、环化、异构化和芳香化反应,发现台阶原子是 H-H, C-H 键断裂的活性中心,而扭结原子则是 C-C 键断裂的活性中心 [61]。如对于庚烷芳香化合成甲苯, $\text{Pt}(775)$ 的催化活性比 $\text{Pt}(111)$ 晶面高 20 倍 [70]; $\text{Pt}(10,8,7)$, $\text{Pt}(755)$ 晶面上异丁烷氢解的速度是 $\text{Pt}(100)$ 和 $\text{Pt}(111)$ 的 4 倍 [71]。他们还发现具有 7 配位台阶原子的 $\text{Fe}(111)$ 和 $\text{Fe}(211)$ 晶面 (Fe 为体心立方晶体结构) 对合成氨的催化活性比其它晶面高一个数量级以上,而 $\text{Fe}(110)$ 晶面 (结构类似于 fcc 晶格的 {111} 晶面) 基本没有活性 [72,73]。Banholzer 等发现 $\text{Pt}(410)$ 晶面对汽车尾气中的主要污染物 NO 的催化分解具有异常高的活性 [74]。

高指数晶面不但具有很高的催化活性,而且其处于短程有序环境中,表面原子不易扰乱,因而在电化学、真空和氧化/还原气氛中还表现出较高的稳定性 [62,64,75-77]。例如对于甲酸电氧化, $\text{Pt}(210)$ 和 $\text{Pt}(310)$ 晶面上处于短程有序的(110)表面位比长程有序的 $\text{Pt}(110)$ 晶面具有更高的催化活性和稳定性 [64]。Sun 等人 [62] 研究了不同的 Pt 单晶面对乙二醇的催化氧化活性及稳定性,经过 10 周循环伏安扫描至 1.0 V 后, $\text{Pt}(110)$ 上的负向电位扫描中氧化峰电流密度由第一周 2.44 mA cm^{-2} 变为 0.95 mA cm^{-2} ,降低了 61%,而 $\text{Pt}(331)$ 上由 2.58 mA cm^{-2} 变为 2.33 mA cm^{-2} ,仅降低了 9%,这说明 $\text{Pt}(331)$ 的稳定性远大于 $\text{Pt}(110)$ 。Sun 等 [75] 还发现 $\text{Au}(210)$ 晶面在电化学体系与超高真空 (UHV) 之间转移,不论是否存在吸附,表面都保持有序结构,表现出很高的稳定性。

虽然高指数单晶表面具有很高的催化活性和稳定性,但是金属单晶价格昂贵,比表面积很小,不可能作为实际催化剂。因此制备高指数晶面结构的金属纳米粒子是显著提高其催化活性和稳定性的关键。

事实上,传统催化剂中的金属纳米粒子本身就存在类似于高指数晶面上的台阶

或扭结原子，这些原子处于纳米粒子的棱、角和表面缺陷等位置，其配位数也很少，通常成为催化活性中心 [78,79]。以燃料电池中广泛使用的商业碳载铂催化剂 (Pt/C) 为例，Gontard 等 [80] 使用球差校正技术，对铂纳米粒子 (6 nm) 拍摄了具有原子分辨的、高清晰度的高分辨透射电子显微照片 (图 1.3 A)，据此推出它具有如图 1.3 B 所示的立方八面体形状。可以看出，虽然铂纳米粒子表面上存在一些台阶原子、扭结原子以及空位 (Vacancy) 等，但绝大部分的表面原子依旧为(111)、(100)表面位，这些原子的配位较饱和，催化活性较低。显然通过形状控制合成，制备由高指数晶面围成的纳米粒子是提高催化活性的有效途径。

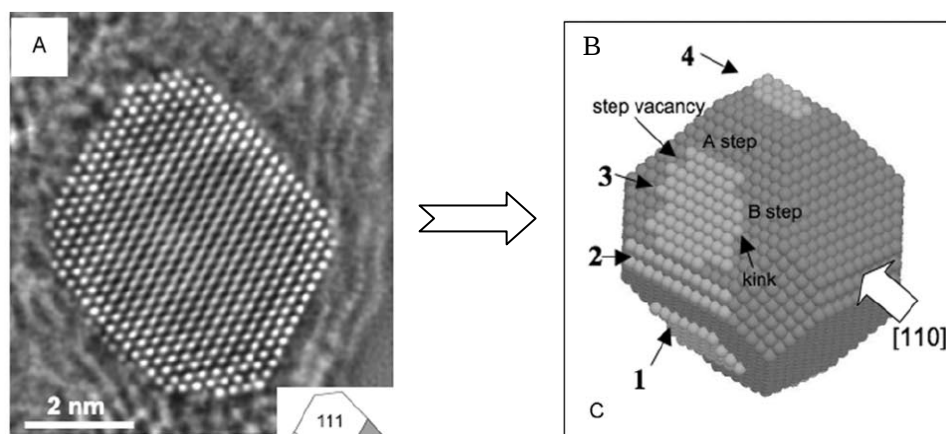


Fig. 1.3 Aberration-Corrected HRTEM image of 6 nm platinum particle and its three-dimensional atomic model. [80]

§ 1.3 金属纳米材料的形状控制合成及其催化性能

§ 1.3.1 纳米晶体形状与晶面的关系

对于 fcc 金属，由不同晶面围成的单晶多面体如图 1.4 所示 [81]。由基础晶面围成的多面体形状比较简单，{111}晶面围成正八面体，{100}晶面围成立方体，{110}晶面围成菱形十二面体。由高指数晶面围成的多面体形状比较复杂，在立体几何学上归属于 Catalan 固体，或 Archimedean 对偶体 [82]。具体包括：{hk0} ($h>k>0$) 晶面围成的二十四面体 (四六面体)，{hkk} ($h>k>0$) 晶面围成的偏方三八面体，{hhh} ($h>k>0$) 围成的三八面体，这三种形状都具有二十四个面；{hkl} ($h>k>l>0$) 晶面围成的六八面体，它是一种四十八面体。另外，同一晶面依据对称性可以围成不同形状的多面体，如{111}晶面，按 Oh 点群围成八面体；若按 Td 点群，则围成四面体。

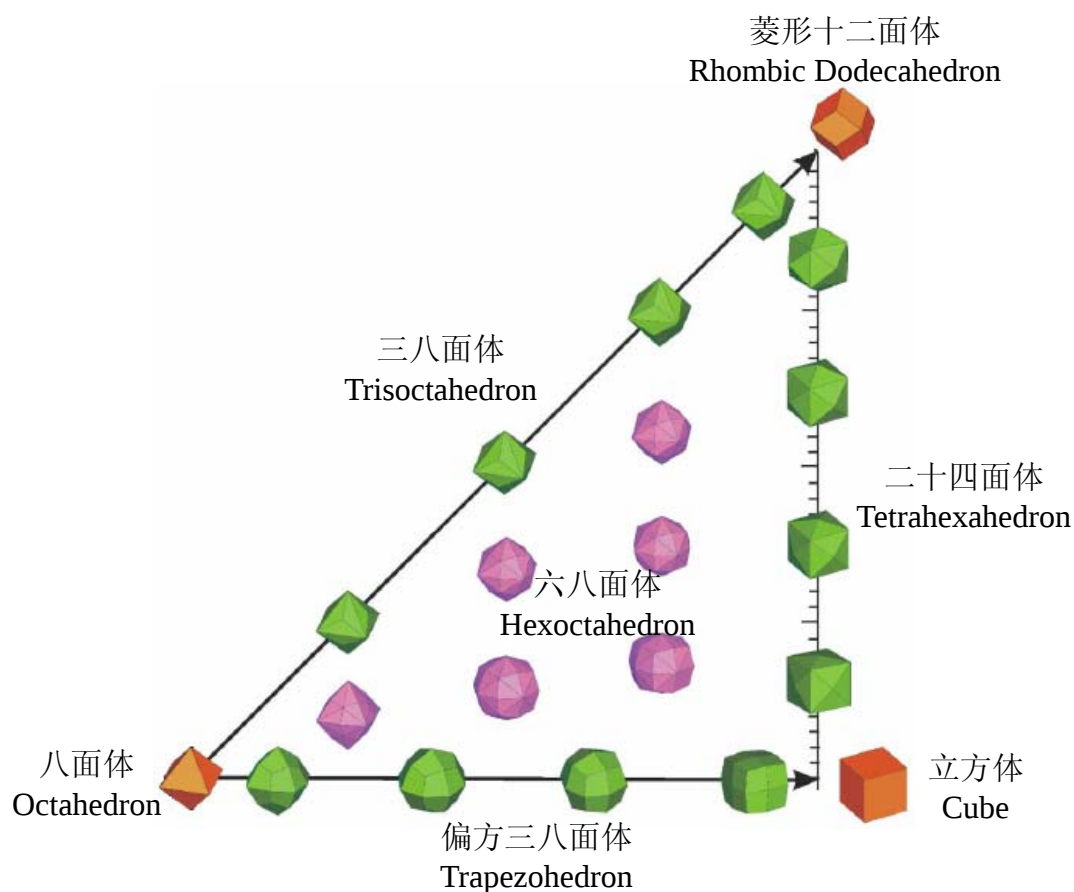


Fig. 1.4 Diagram of classes of polyhedra bounded by different facets. [81]

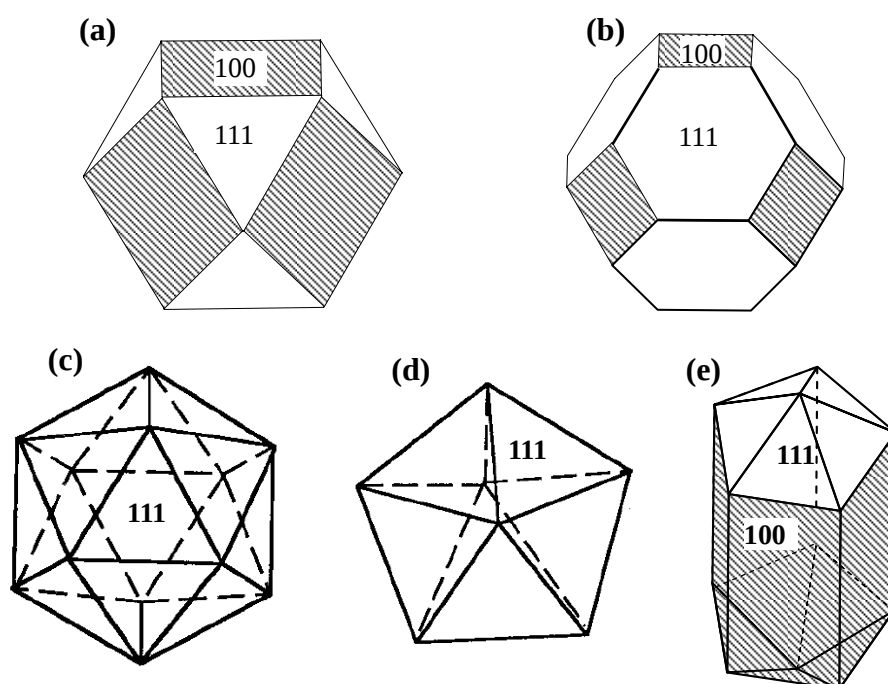


Fig. 1.5 Model of cuboctahedron (a); truncated octahedron (b); icosahedron (c); fivefold decahedron (d) and elongated decahedron (e).

以上都是由单一晶面围成的多面体晶体,有时一个晶体的棱或者角会被另外一种晶面截取,形成截角形状。例如立方八面体,它可以看成立方体的每个角被 $\{111\}$ 晶面所截,形成六个正方形和八个正三角形(图 1.5 a);截角八面体可看成八面体的每个角被 $\{100\}$ 晶面所截,形成六个正方形和八个正六边形(图 1.5 b)。这两种形状的晶体都是由 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 两种晶面围成。

对于 fcc 金属,五重孪晶结构的晶体也比较常见,它们包含二十面体(图 1.5 c)、十面体(图 1.5 d)以及拉长十面体(图 1.5 e)等,由五个亚晶以 $\{111\}$ 晶面毗邻孪生而成 [83,84]。二十面体、十面体的表面都是 $\{111\}$ 晶面,拉长十面体的端面为 $\{111\}$ 晶面,侧面为 $\{100\}$ 晶面。

§ 1.3.2 晶体生长规律

晶体的形成过程可分为两个步骤,即成核和生长。当溶液的饱和度超过一个临界值(即临界过饱和度)时,便会形成晶核;当晶核的尺寸大于临界尺寸时,其吉布斯自由能的变化值超过表面能,晶核便逐渐长大形成晶体。晶体外形主要受晶体生长的热力学、动力学,以及颗粒的团聚程度等影响。

为了解释晶体的择形生长,对晶体生长的理论研究从晶体内部结构和热力学分析出发,先后提出了 Bravais 法则、Gibbs-Wulff 晶体生长定律、Frank 运动学理论等 [85]。晶体的形状与晶面表面能或者晶面生长速度密切相关,可以用表面晶面淘汰法则 [86,87] 来解释。起初,晶体表面由具有不同点阵结构的多种晶面构成。不同晶面间的点阵密度及表面自由能存在差异,沿各自晶面垂直方向上的生长速率也互不相同。点阵密度越高的晶面表面能越低,生长速度就越慢。根据晶面角守恒定律 [86,88],在生长过程中,各晶面的二面角保持不变,如图 1.6 所示,假设晶面 A 的生长速率比晶面 B 慢,由于晶面 A 与晶面 B 组成的二面角在晶体生长过程中保持不变,因此生长较快的晶面 B 在晶体表面所占的比例会随着晶体的长大逐渐减小甚至消失;最后晶体表面将主要由生长速度较慢的晶面 A 构成。显然晶体形状主要由沿各晶面的相对生长速度决定,生长速度越慢,该晶面在最终产物的表面所占的比例就越大。如对于 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 两个晶面,当生长速度 $G_{100}/G_{111} \leq 0.58$ 时,呈立方体; $G_{100}/G_{111} = 0.87$ 时,呈立方八面体; $G_{100}/G_{111} \geq 1.73$ 时,呈八面体 [89]。

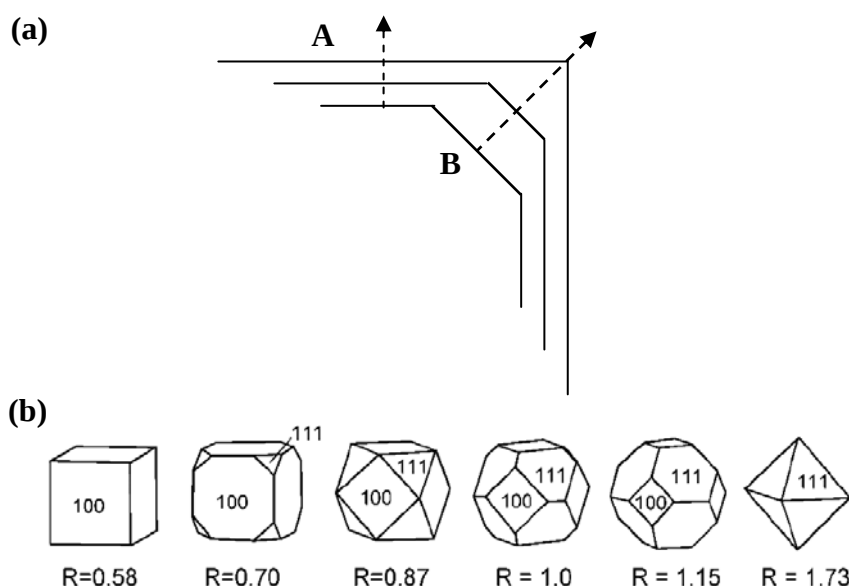


Fig. 1.6 (a) Illustration of crystal shape evolution growing along different direction; (b) crystal shape evolution from cube to octahedron with varying growth ratio along $\langle 100 \rangle$ to $\langle 111 \rangle$ direction.

各晶面的表面能顺序为：高指数晶面 $\gg \{110\} \gg \{100\} > \{111\}$ ，因此所制备的金属纳米粒子大多为表面能较低的 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 晶面围成的形状。如果在晶体生长过程中加入某些添加剂（表面活性剂或聚合物等），使其对某些晶面产生择优吸附，则可以改变表面能顺序，从而实现纳米晶体的形状控制合成 [90]。

§ 1.3.3 化学还原法形状控制合成

溶液相化学还原法是制备金属纳米粒子最常用的一种方法。它一般是在金属盐溶液中加入还原剂，使金属离子还原生成金属纳米粒子。为了实现形状控制，溶液中通常要加入适当的表面活性剂或者其它添加剂，通过晶面择优吸附或者选择性地刻蚀晶面，调控各晶面相对生长速度，同时防止金属纳米粒子的团聚。常用的添加剂有聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、聚甲基丙烯酸、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、十二烷基硫酸钠 (SDS) 以及一些具有刻蚀作用的无机物如 Fe^{3+} 、 O_2 、 Cl^- 、 Br^- 等。通过改变金属前驱体和添加剂的浓度和相对比例以及金属离子还原速度，就可实现对金属纳米粒子的形状和表面结构的控制。

贵金属纳米材料具有优良的催化性能，它们的形状控制合成得到了广泛的研究。

(1) Pt 纳米晶体

虽然通过化学还原 Pt(II) 或者 Pt(IV) 前驱体得到 Pt 胶体的工作很早就已开始 [91], 但 1996 年 El-Sayed 研究小组发表在 *Science* 的论文工作极大促进了形状控制合成 Pt 纳米粒子的研究 [92]。他们用 H_2 还原 K_2PtCl_4 , 以聚甲基丙烯酸钠为稳定剂, 合成了尺寸为 10 nm 左右的 Pt 立方体、四面体, 以及少量的立方八面体、二十面体等, 通过控制 Pt 前驱体与聚甲基丙烯酸钠的比例, 可以使产物以 Pt 立方体为主 (80%) 或者以四面体为主 (60%), 如图 1.7 所示。

El-Sayed 采用的方法存在几个不足之处: (1) 产物形状不够单一, 包含多种形状的 Pt 纳米粒子; (2) 采用对 Pt 吸附能力较强的聚甲基丙烯酸钠, 它会显著降低 Pt 纳米粒子的催化活性; (3) 前驱体 K_2PtCl_4 溶液不够稳定, 即使避光, 静置一周也会析出黑色沉淀, 导致合成结果的重复性不太理想。为此, 人们在探索性能更好的稳定剂、还原剂和 Pt 前驱体等方面, 开展了很多进一步的研究工作。

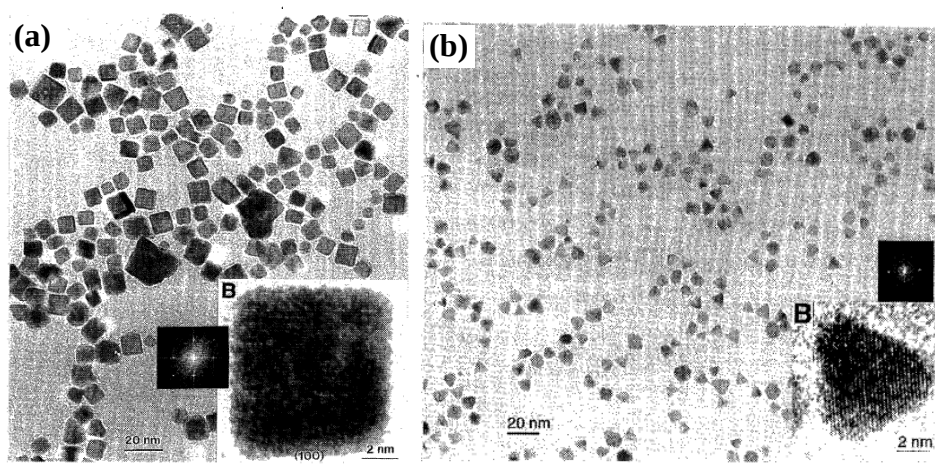


Fig. 1.7 Cubic (a) and tetrahedral (b) Pt nanoparticles. [92]

Yang PD 研究组 [93] 以乙二醇为溶剂和还原剂, PVP 为稳定剂, 通过增加 $AgNO_3$ (Ag^+) 的加入量, 依次得到了形状均一性较好的 Pt 立方体、立方八面体、八面体等纳米晶体 (~ 10 nm), 认为这是由于 Ag^+ 的加入会加快沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的生长速度。但他们发现, Ag^+ 或对 Pt 吸附能力较强的 PVP 或聚丙烯酸酯的加入会显著降低 Pt 催化剂的催化性能, 为此他们选用吸附能力较弱的 $C_{14}TABr$ 为稳定剂, 通过增加还原剂 $NaBH_4$ 的加入量, 依次得到了立方八面体及立方体形状的 Pt 纳米晶体 [94]。以 $C_{14}TABr$ 为稳定剂制备的 Pt 立方八面体和立方体对乙烯加氢反应的催化活性均

明显高于以 PVP 为稳定剂的 Pt 立方体和 Pt 立方八面体。Ren 等人 [95] 用氢气为还原剂，以油胺 (oleylamine) 为稳定剂，在较低的 Pt 前驱体 (乙酰丙酮酸铂) 浓度下，制备了{100}面围成的立方体；在较高的 Pt 前驱体浓度下，制备了单分散性很好 (RSD=5%) 的，形状类似于立方体 (filled octapod nanocube) 的 Pt 纳米晶体。这些粒径均匀的纳米晶体可以组装排列成二维长程有序阵列。作者认为形成这两种形状的 Pt 纳米晶体是由不同的 Pt 前驱体浓度导致不同的生长机理引起的。

对于前驱体的改进，于迎涛等 [96-98] 采用化学性质稳定的 K_2PtCl_6 代替不稳定的 K_2PtCl_4 ，以聚甲基丙烯酸钠为稳定剂，通入 H_2 进行还原，当使用新配制的 K_2PtCl_6 溶液时，主要得到截角八面体形状的 Pt 纳米粒子 (~80%，3-15 nm)，若 K_2PtCl_6 溶液经过光致水解后，则得到 Pt 立方体 (约 80%)。

对于稳定剂的改进，除了聚甲基丙烯酸钠，人们尝试了聚 N-异丙基丙烯酰胺 [99]、硫醇 [100]、柠檬酸钠 [101]、草酸钾 [102] 等。如 Fu 等人 [102] 以草酸钾为稳定剂，用 H_2 还原 $K_2[Pt(C_2O_4)_2]$ ，发现 Pt 立方体的形状选择性可达 90% 以上，尺寸也较均匀。

十余年来，人们通过形状控制合成，所得到 Pt 纳米晶体基本上都是四面体、立方体、八面体及它们的过渡形态，表面都是{111}和{100}两个基础晶面。此外，还合成了其它形状的 Pt 纳米结构 [103-112]，如多角叉 [103-105]、纳米线 [106] 和纳米管 [107] 等，但它们的表面都不具有明确的原子排列结构，类似于多晶表面。

关于不同形状 Pt 纳米粒子对催化性能的影响，已经开展了一些系统的研究工作 [113-124]。如 El-Sayed 小组 [113-118] 研究了 Pt 四面体、立方体及近球形纳米粒子对电子传输反应：



的催化作用，发现催化活性顺序如下：四面体>球形>立方体。作者认为催化活性主要与纳米粒子表面上处于棱、角位置原子 (低配位) 有关，其中 Pt 四面体上处于棱、角位置原子的比例最大，因此催化活性最高。

Feliu 等研究了不同表面结构 Pt 纳米粒子对 NH_3 电氧化的催化活性 [119]。 NH_3 在 Pt 表面的电氧化是一个结构敏感反应，(100)晶面的催化活性最高 [125]。他们用不同的方法制备了三种 Pt 纳米粒子，并用 Ge、Bi 的不可逆吸附来估算 Pt 纳米粒子上(100)和(111)表面位的百分数，发现当(100)表面位的比例从 17%增大至 65% (Pt

立方体) 时, NH_3 的氧化峰电流密度提高至 7 倍 (图 1.8)

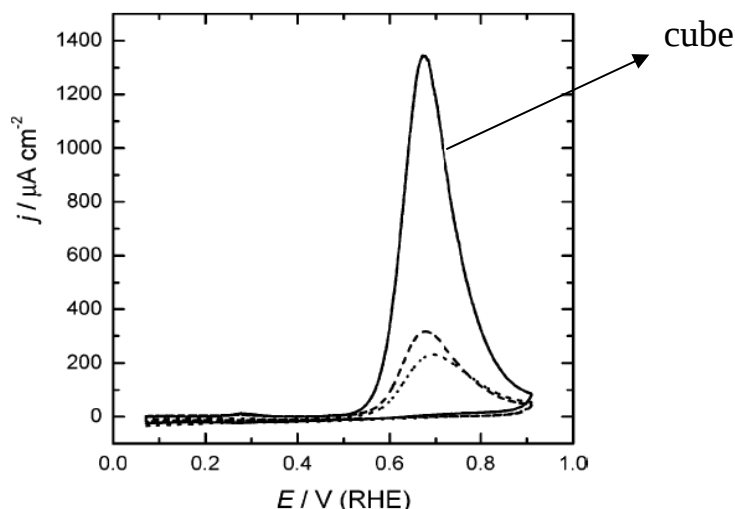


Fig 1.8 Cubic Pt nanoparticles has the highest catalytic activity to the oxidation of ammonia. [119]

Zubimendi 等人 [121] 研究了不同晶面择优取向的 Pt 纳米粒子电极对氧还原的催化活性, 指出在酸性介质中, 氧还原反应在较高过电位区间具有表面结构效应, (111)晶面取向的纳米粒子电极的催化活性高于(100)晶面取向的纳米粒子。这是由于氧还原时, 在(100)晶面上会产生更多的过氧化氢, 它们可吸附在电极表面, 减慢氧还原的速度。在较低过电位区间, 则没有明显的结构效应。

除了催化活性, 不同形状的纳米粒子对反应的选择性也有很大影响。Balint 等人 [122,123] 研究了负载在 Al_2O_3 上不同形状 Pt 纳米粒子对 CH_4 还原 NO 的催化活性, 发现反应选择性存在明显差异: 在立方体形状的 Pt 纳米粒子上倾向于生成更多的 N_2O 和 CO_2 , 而在不规则的多晶 Pt 纳米粒子上更倾向于生成 N_2 、CO 和 NH_3 。Somorjai 研究组 [124] 发现不同形状 Pt 纳米粒子对苯加氢的选择性有很大影响, 在 Pt 立方体上仅生成环己烷, 而在 Pt 立方八面体上同时生成环己烷和环己烯。

(2) Pd 纳米晶体

Pd 作为一种优良的催化材料, Pd 纳米粒子的形状控制合成也得到了广泛的研究 [125-131]。近年来, Xia YN 研究组采用乙二醇还原法, 系统开展了 Pd 纳米晶体的形状控制合成。乙二醇还原法中, 乙二醇同时用作溶剂和还原剂, 在加热条件下还原金属盐生成金属纳米粒子 [132]。Xia 等用乙二醇还原法合成了立方体 Pd 纳米

晶体, 并通过 Fe^{3+} 离子对 Pd 的氧化刻蚀作用, 减少了 Pd 种子的数量, 实现对 Pd 立方体的尺寸控制; 通过 Fe^{3+} 、 Cl^- 和 O_2 对 Pd 的刻蚀作用, 降低生长速度, 合成了各向异性生长的三角形和六边形的 Pd 纳米片, 其表面为 {111} 晶面; 利用柠檬酸根对 Pd 氧化刻蚀的阻碍作用, 高产率地合成了五重孪晶结构的 Pd 二十面体 [133-136]。另外还慢速滴加前驱体溶液, 通过溴离子对 {100}、{110} 晶面的吸附作用及对晶种的氧化刻蚀作用, 来控制反应动力学, 使得 Pd 发生各向异性生长, 制备了单晶结构的 Pd 纳米棒, 其表面为 {100} 和 {110} 晶面 [137]。

Yang PD 研究组 [138] 采用立方体的 Pt 纳米粒子为晶种, 用抗坏血酸还原 K_2PdCl_4 , 得到立方体的 Pt/Pd 核壳结构; 当加入能够稳定 Pd(111) 晶面的 N_2O 后, 则得到立方八面体和八面体的 Pt/Pd 核壳结构。他们还研究了这些纳米粒子对甲酸的电催化氧化, 得到的活性顺序为立方体 > 立方八面体 > 八面体, Pt/Pd 立方体上的氧化峰电流密度是八面体的 5 倍。

(3) Rh 纳米晶体

相对 Pt、Pd 而言, Rh 纳米粒子的形状控制合成工作还开展得很少, 通常合成的 Rh 为球形粒子以及多角叉结构, 无明确的表面原子排列结构 [139-141]。Park 等在油胺中热分解羰基铑化合物 ($\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$) 制得了四面体形状的 Rh 纳米粒子。该铑化合物不太稳定, 反应可以在较低温度下 (170°C) 进行, 晶体生长处于动力学控制, 得到 Rh 四面体; 随着反应温度升高, 逐渐变为球形 Rh 纳米粒子。他们还研究了 Rh 纳米粒子的催化活性, 结果表明四面体形状的 Rh 纳米粒子对蒽加氢反应的催化活性比球形 Rh 纳米粒子高 5.8 倍 [142]。Somorjai 研究组 [143] 用乙二醇还原法, 以 PVP 为稳定剂, 在 190°C 还原 RhCl_3 , 制备了立方体形状的 Rh 纳米粒子; 随着反应温度降低, Rh 晶体倾向于各向异性生长, 在 140°C 时立方体的每个角朝外生长, 在 90°C 时形成多角叉结构。

(4) Au 纳米晶体

关于 Au 纳米晶体形状控制的文献非常多, 所制备的形状包含: 单晶结构的四面体、立方体、八面体、立方八面体、十二面体, 纳米棒, 多极子等 [144-150]; 五重孪晶结构的二十面体、十面体、拉伸十面体 (纳米棒和纳米线) [151-153]; 以

及纳米带 [154], 纳米片 [155-157] 等。其中 Au 十二面体的表面和单晶纳米棒的部分表面为{110}晶面 [158-160], 其余形状晶体的表面基本为{111}和{100}两种晶面。

柏拉图多面体的每个面都是正多边形, 共五种: 正四面体、立方体、正八面体、正十二面体和正十二面体。Kim 等人 [161] 以 PVP 为稳定剂, AgNO_3 为添加剂, 用乙二醇还原法合成了几种柏拉图多面体形状的 Au 纳米晶体, 包括四面体、八面体、立方体和二十面体。作者认为添加剂 Ag^+ 能减慢 Au 沿[100]方向的生长, 而加快了沿[111]方向的生长, 从而形成立方体。Seo 等人 [162] 用类似的方法, 以乙二醇为溶剂, PVP 为稳定剂, 并加入不同比例的 AgNO_3 (1/600~1/60), 随着 AgNO_3 量的增加, 依次得到八面体、截角八面体、立方八面体、立方体等形状的 Au 纳米粒子。

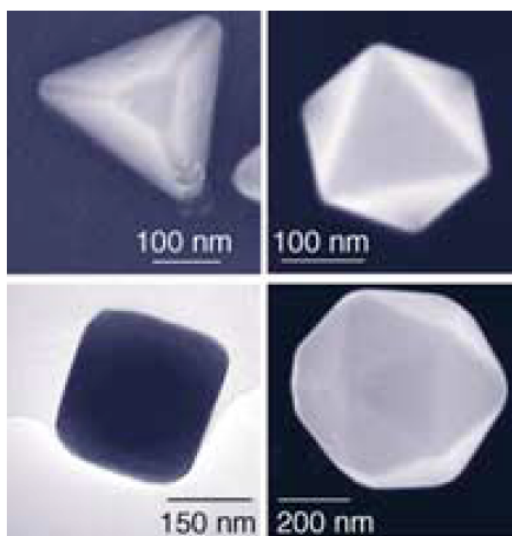


Fig. 1.9 Platonic gold nanocrystals. [161]

Liu 等人 [163] 以甲苯为溶剂, 以各种胺为还原剂和稳定剂 (十二烷基胺, DA; 十二烷二甲基溴化胺, DDAB; 十二烷三甲基氯化胺, TDAC), 通过加热制备了 Au 的十二面体、十面体、八面体、六边形纳米片等各种形状, 其中 Au 十二面体的表面为{110}晶面。

陈营等人 [164] 用 DMF 作溶剂和还原剂, 以 PVP 为稳定剂, 合成五重孪晶结构的 Au 十面体; 当氯金酸浓度增大至 4.5 倍时, 则合成六边形 Au 薄片; 加入离子型化合物, 如 NaCl 和 NaOH, 通过离子吸附降低{100}晶面的表面能, 从而合成了截角四面体、立方体等形状的 Au 纳米晶体。

值得一提的是 Liu 等人 [165] 通过添加 AgNO_3 , 用种子法制备了 Au 纳米棒和 Au 纳米双锥 (形状选择性 ~30%)。纳米棒为单晶结构, 表面由{100}和{110}晶面围成; 纳米双锥为五重孪晶结构, 但其表面不是通常的{111}晶面, 而是{711}高指数晶面。与{111}、{100}晶面相比, {110}和{711}晶面的结构比较开放, 都含有台阶原子。作者认为这两个晶面的形成是由于 Ag^+ 在 Au 台阶原子上更容易发生欠电位沉积 (UPD), 从而降低了该晶面方向的生长速度而导致的。据我们所知, 这是迄今为止唯一一篇通过液相化学还原法得到高指数晶面结构金属纳米粒子的报道。

此外还有一些形状更复杂的 Au 多面体晶体的报道。如 Yakaman 等人 [166] 用抗坏血酸还原氯金酸, 制备了两种星形的 Au 多面体晶体。它们可分别看作是在二十面体和立方八面体的{111}晶面上长出三角锥, 其表面依旧为{111}晶面。其中, 由二十面体变化而来的星形纳米晶体与开普勒多面体非常类似。

(5) Ag 纳米晶体

Xia 小组系统开展了 Ag 纳米晶体的形状控制合成 [167-176]。他们用乙二醇还原法, 以 PVP 为稳定剂, 制备了 Ag 立方体 [167]。合成的机理是 AgNO_3 的浓度较高 (0.125~0.25 M), PVP 对 AgNO_3 的比例较低 (摩尔比 ~1.5), 导致 Ag 快速成核生长, 形成单晶粒子。PVP 在 Ag 的{100}晶面上的选择性吸附, 减慢了{100}晶面的生长速度, 从而得到 Ag 立方体。若把 AgNO_3 的浓度减少到 0.085 M, 降低成核驱动力, 导致形成热力学上更稳定的多重孪晶晶核, 得到五重孪晶结构的 Ag 纳米线, 其长径比可达 1000 [168-170]。纳米线的端面为{111}晶面, 侧面为{100}晶面。他们还通过 Cl^- 、 O_2 对 Ag 的刻蚀作用, 促进了单晶结构的截角立方体和四面体的生成 [171]; 通过 Br^- 对孪晶晶核较弱的刻蚀作用, 合成了双金字塔形状的 Ag 双重孪晶, 孪晶面为{111}晶面, 表面为{100}晶面 [172]; 为了获得{111}晶面占优的 Ag 纳米晶体, 他们用柠檬酸钠代替 PVP, 先制备了 3.5 nm 的 Ag 纳米粒子, 然后在实验室的自然光作用下, Ag 纳米粒子通过 Ostwald Ripening 机理, 变成三角形的 Ag 纳米片 (95%) 及少量的 Ag 纳米带 (5%), 通过 HRTEM 证实, 其表面都为{111}晶面 [173]。

总结以上的研究工作, 我们可知高指数晶面的表面能较高, 在液相化学还原中, 很难通过表面活性剂等的择优吸附, 制备高指数晶面结构的金属纳米晶体。

§ 1.3.4 电化学法形状控制合成

电化学方法也是一种制备金属纳米粒子的常用方法。该方法通常是在导电基底上,通过阴极还原制备金属纳米粒子或者薄膜,所得到的负载有金属的电极可直接用于电催化研究。电化学方法最大优点在于可以很方便地通过改变电极电位 (或者电流密度),调控金属的成核速度、密度,以及纳米粒子的生长或溶解速度,从而控制金属纳米粒子的生长 [177,178]。此外电沉积时由于金属纳米粒子被固定在电极表面,显著消除了团聚现象,镀液中可以不加稳定剂,这有利于催化性能研究。

常用的电化学方法有恒电位、恒电流、脉冲电压 (电流) 沉积法等。通过控制沉积电位、电流密度、镀液浓度以及溶液中添加剂 (酸根阴离子或表面活性剂) 可以调控晶面的择优取向。与液相还原法相比,通过电沉积实现形状控制的难度较大,电极表面上通常包含多种形状的纳米粒子,并且比较不规则,仅在一些特殊场合才能得到单一形状的规则多面体金属纳米晶体 [177]。

§ 1.3.4.1 电沉积生长模式

电沉积是在二维空间 (电极表面) 上生长。根据电极基底原子与沉积层原子之间的相互作用以及晶格匹配程度,电沉积共有五种生长模式 [179] (图 1.10): (1) 逐层生长 (二维生长) 或称 Frank-van der Merwe 生长模式; (2) 二维生长后岛状生长或称 Stranski-Kratanov 生长模式; (3) 三维岛状生长或称 Volmer-Weber 生长模式; (4) 多晶生长模式; (5) 柱状晶体生长模式 (择优取向)。其中通过 Volmer-Weber 模式生长的岛状纳米粒子,其分布密度比较容易控制,粒子间相互影响较小,更容易得到形状完美的纳米晶体。该生长模式要求沉积金属与基底之间的作用力小,成核过电位较高,生长过程中难以生成新晶核。一般在低表面能的基底上,如高序热解石墨 (HOPG), 玻碳 (GC)、氢覆盖硅片 (H-terminated silicon) 等,倾向于按照这种模式生长。

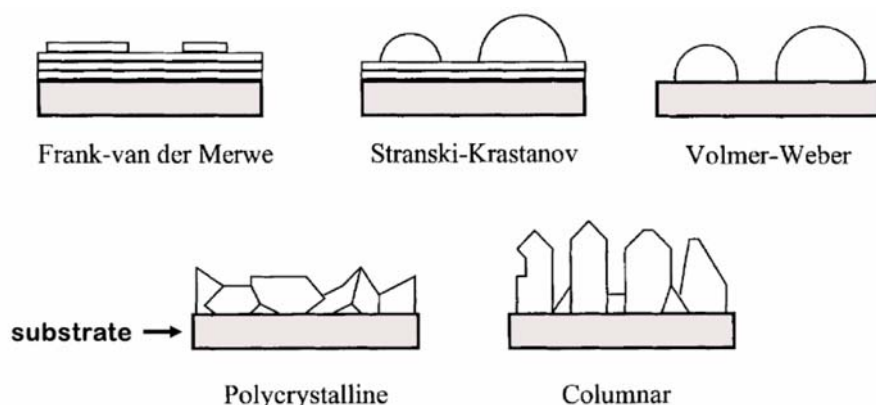


Fig. 1.10 Five electrochemical growth modes. [179]

§ 1.3.4.2 电沉积法形状控制合成

铂族金属的熔点高，晶格能大，晶核的临界尺度很小 [180]，这样在电沉积时，很容易在已沉积的金属上生成新的晶核，形成多晶结构。通过电沉积方法制备的铂族金属纳米粒子通常为多晶结构，或者呈不规则形状，很难得到形状单一的单晶粒子 [181-184]。Lu Da-Ling 等 [185-189] 用恒电位方法，在喷碳的 Au 网上沉积 Pt、Pd 等金属纳米粒子，发现在较低的电极电位下，容易生成五重孪晶结构的二十面体、十面体纳米粒子，在较高的电位下倾向于生成单晶粒子。对于低熔点的金属，晶核的临界尺度较大，形成新晶核的能垒较大，容易得到结晶态良好的纳米粒子。如 Xiao Zhi-Li 等 [190] 用恒电位方法，在 HOPG 基底上电沉积制备了 Pb 纳米粒子，观察到随着沉积电位的降低，Pb 纳米粒子密度逐渐增加，依次得到二十面体、十面体、八面体、六边形、三角形、棒状、刷状结构，并且电极表面上纳米粒子的形状比较单一。

最近电沉积方法在 Cu_2O 形状控制合成取得了很大成功 [191-194]。Choi 研究组在金基底上用恒电流法沉积制备了立方体形状的 Cu_2O ；若向 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 镀液中加入十二烷基硫酸钠 (SDS)，调节溶液 pH 值以控制 SDS 在 Cu_2O 的 {111} 晶面的吸附强度，从而控制晶体沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的相对生长速度，得到不同形状的 Cu_2O 纳米晶体，当 pH=3.4、3.5、3.7、3.9、4.1 时，相应的形状为立方体、截角立方体、立方八面体、截角八面体和八面体。另外他们通过控制沉积电位、电流、温度以及溶液浓度，诱导枝状生长，从而形成 Cu_2O 纳米花；通过 Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} 及表面活性剂 SDS 来调控 Cu_2O 晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向的相对生长速度，制

备了不同形状的 Cu_2O 纳米粒子。

电沉积通常是在基底上生长金属纳米粒子，其产量比较有限，并且粒径较大。采取一些特殊措施，也可利用电化学在溶液中生长金属纳米粒子，但为了防止纳米粒子团聚，需要加入稳定剂，并且所生成的粒子通常没有明确的晶面结构。如 Reisse 等 [195,196] 先用脉冲电流在阴极上形成高密度的金属纳米晶核，然后用脉冲超声把阴极上的晶核振离电极表面，同时使电极表面得到清洁，实现连续电沉积，在溶液中得到 Pt、Pd 等纳米粒子。还有一种方法是牺牲阳极法，如 Reetz 研究组 [197-199] 以 Pd 片为阳极，Pt 片为阴极，以阳离子表面活性剂四辛基溴化铵做支持电解质和稳定剂，通入阳极电流使得 Pd 发生溶解，Pd 离子扩散到阴极发生还原，在稳定剂的作用下在溶液中生成 1.4 - 4.8 nm 的 Pd 纳米粒子，阳极电流越大，Pd 纳米粒子越小。该方法一般只适用于氧化还原电位比 H_2 高的金属，如 Au [200]、Ag [201,202] 等。

§ 1.3.4.3 电化学氧化还原诱导生长

与电沉积不同，电化学氧化还原诱导生长是在纯支持电解质（如硫酸、高氯酸）中进行，通过改变电极电位，使得金属电极表面反复地发生氧化还原（电极在高电位时被氧化，形成氧化物种，在低电位时氧化物种被还原），诱导电极表面生成一定的纳米结构。Ariva 等 [203-205] 在硫酸溶液中对 Pt 单晶球电极（单晶多定向）进行氧化还原处理，观察到 Pt 电极被粗糙化，表面生长出一些纳米结构，它们具有明显的择优取向，其循环伏安曲线上氢的强/弱吸脱附峰的比例随处理条件而改变，有时会类似于单晶电极。他们认为电极表面的 Pt 纳米结构是通过溶解再结晶生成的。他们系统研究了方波占空比、上下限电位、方波频率、处理时间对 Pt 表面的粗糙度、择优取向和形貌的影响 [206-209]，结果表明低频方波 (<100 Hz) 处理会产生很大的粗糙度 ($R=50\sim100$)，晶面择优不明显，表面有枝晶生成；高频方波 (>1 kHz) 处理，粗糙度变化不大，晶面具有(100)择优取向，电极表面无枝晶出现，但存在一些 Pt 微晶。另外他们还结合氧化还原诱导生长和电沉积，用本体 Pt 电极在氯铂酸溶液中进行方波电位处理，所制得电极在硫酸中的循环伏安曲线表现出高指数晶面的特征，通过与单晶电极 CV 作比较，他们认为表面产生(210)、(320)和(430)晶面的择优取向；他们还用石墨电极在氯铂酸溶液中进行方波电沉积，制备了具有(100)或

(110)择优取向的 Pt 纳米粒子，它们对氧还原表现出较好的催化活性 [210,211]。

我们实验室的贡辉用快速电位扫描 (30 Vs^{-1}) 处理本体 Pt 微电极 [212-214], 在电极表面生长出 Pt 纳米岛, 其尺寸随着处理时间而增大, 如 20 min 时纳米岛尺寸为 43 nm, 160 min 时为 860 nm; 陈友江采用方波电位 ($f=10 \text{ Hz}$) 处理本体 Pt 微电极, 诱导电极表面生成羽毛状的 Pt 枝晶, 随着处理时间增大, Pt 枝晶尺寸从 150 nm 增大到 2 - 3.5 μm [215,216]; 李君涛采用方波电位处理本体 Pd 微电极, 得到岛状和花状 Pd 纳米结构 [217,218]。这三种纳米结构电极表现出类似的红外光谱特征, 均随着纳米粒子的尺度增加, 吸附态 CO 的红外谱峰形状从正常的红外吸收转变为类 Fano 光谱 (双极谱峰), 最后转变为谱峰方向倒反的异常红外吸收 [212-218]。

Furuya 等 [219,220] 使用电位扫描 (0.5 Vs^{-1}), 对 Pt 单晶电极在硫酸中进行长时间的电化学氧化还原处理。Pt(100) 单晶面经过 1000 周的循环伏安扫描 (从氢区到氧区), 表面上生长出排列规则的金字塔形状的 Pt 纳米岛 (图 1.11)。通过 STM 图像的剖面图, 测量晶面夹角, 推断出金字塔形纳米岛的表面为 Pt(310) 晶面。他们还系统研究了 $[001]$, $[\bar{1}10]$, $[01\bar{1}]$ 三条晶带轴上的 Pt 单晶面经过长时间电位扫描后的表面结构变化, 根据在硫酸中的循环伏安曲线的特征指出, Pt(111) 及其邻近晶面和 Pt(110) 及其邻近晶面都变为具有 Pt(320) 或 Pt(530) 晶面特征的表面, Pt(100) 及其邻近晶面变为 Pt(310) 晶面特征。这些结果说明 $\text{Pt}\{\text{hk}0\}$ 晶面在电化学氧化还原环境中具有很高的稳定性。他们认为这是氧在 Pt 表面的反复吸脱附导致的。

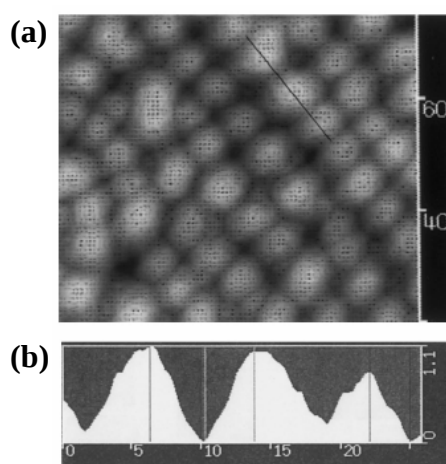


Fig. 1.11 STM top-view image (a) and cross-sectional view (b) of a Pt(100) face after 1000 potential cycles. [220]

§ 1.4 本论文的研究目的与设想

通过控制铂族金属纳米粒子的表面原子排列结构来提高催化性能是一个非常具有挑战性的课题，也是电化学、多相催化、材料科学、表面科学和纳米科技等学科交叉的研究前沿。基础研究表明，铂族金属单晶的高指数晶面表现出明显优于低指数晶面的催化活性和稳定性。因此，制备表面为高指数晶面结构的铂族金属纳米晶体，是显著提高催化剂活性和稳定性的重要途径。然而，在晶体生长过程中，高指数晶面因生长速度远快于低指数晶面而趋于消失，最终只能得到由{111}、{100}等低指数晶面围成的纳米晶体，且表面大多吸附有稳定剂，这极大地限制了对纳米粒子的催化性能的后续研究。

电化学方法可以很容易地通过改变电极电位调节纳米晶体的生长速度。文献结果表明，采用电化学氧化还原处理可以诱导生成 Pt 的高指数晶面。但 Arvia、Furuya 等都采用本体 Pt 电极，它们价格昂贵，比表面积很小，无法作为实际催化剂使用。

鉴于我们实验室在表面原子排列结构明确的金属单晶电化学和电催化方向的长期研究和积累，以及在电化学诱导生长 Pt 族金属纳米结构的先期工作，本论文致力于发展电化学表面结构控制方法，制备高指数晶面结构 Pt 族金属纳米晶体催化剂，提高其对有机小分子电氧化的催化活性，拟从以下几个方面开展研究工作：

1. 使用负载 Pt 纳米粒子的玻碳电极代替本体 Pt 电极，通过方波电位处理，制备高指数晶面结构 Pt 纳米晶体催化剂，并研究它对甲酸、乙醇等有机燃料小分子氧化的电催化活性。
2. 在含 Pt、Pd 盐的镀液中，直接通过方波电位电沉积制备高指数晶面结构或者具有特殊形状的 Pt 族金属纳米粒子，并研究其催化和光谱性能。
3. 通过系统改变制备条件，研究高指数晶面生长的机理与规律，丰富纳米晶体表面结构控制生长的内涵，深化对金属纳米晶体生长规律的认识。

参考文献

- [1] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? [J]. *Chem. Rev.*, 2002, 102(10): 3757-3778.
- [2] 孙兆林, *催化重整* [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [3] M. Besson, P. Gallezot, Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2000, 57(1-2): 127-141.
- [4] R. M. Heck, R. J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts [J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2001, 221: 443-457.
- [5] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition [M]. John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, 2003
- [6] S. Wasmus, A. Kuver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 461: 14-31.
- [7] J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J. K. Norskov, Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution [J]. *Nature Mater.*, 2006 5: 909-913.
- [8] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J. M. Leger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) [J]. *J. Power Sources*, 2002, 105(2): 283-296.
- [9] 兰兴华, 世界铂金属的市场前景 [J]. *世界有色金属*, 2005, 11: 62-65.
- [10] E. Antolini, Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, 78 (3): 563-573.
- [11] M. Gotz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas [J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 43 (24): 3637-3644.
- [12] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146 (10): 3750-3756.
- [13] K. W. Park, J. H. Choi, B. K. Kwon, S. A. Lee, Y. E. Sung, H. Y. Ha, S. A. Hong, H. Kim, A. Wieckowski, Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106 (8): 1869-1877.
- [14] M. C. Daniel, D. Astruc, Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology [J]. *Chem. Rev.*, 2004, 104 (1): 293-346.
- [15] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies [J]. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2000, 30: 545-610.
- [16] R. M. Crooks, M. Q. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications to catalysis [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34 (3): 181-190.

- [17] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46(25): 4630-4660.
- [18] Y. W. Jun, J. S. Choi, J. Cheon, Shape control of semiconductor and metal oxide nanocrystals through nonhydrolytic colloidal routes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(21): 3414-3439.
- [19] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2003, 15 (5): 353-389.
- [20] G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces* [M]. Ithaca, New York: Cornell University Press, 1981.
- [21] J. Lipkowski, P. N. Ross, (Eds). *Structure of Electrified Interfaces* [M]. New York: VCH Publishers, Inc. 1993.
- [22] A. Wieckowski, (Ed). *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications* [M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 1999.
- [23] M. Falicov, G. A. Somorjai, Correlation between catalytic activity and bonding and coordination number of atoms and molecules on transition metal surfaces: Theory and experimental evidence [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 1985, 82: 2207-2211.
- [24] A. Crown, I. R. Moraes, A. Wieckowski, Examination of Pt(111)/Ru and Pt(111)/Os surfaces: STM imaging and methanol oxidation activity [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 500: 333-343.
- [25] Y. Y. Yang, S. G. Sun, Y. J. Gu, Z. Y. Zhou, C. H. Zhen, Surface modification and electrocatalytic properties of Pt(100), Pt(110), Pt(320) and Pt(331) electrodes with Sb towards HCOOH oxidation [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 4339-4348.
- [26] V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, Electrocatalysis of formic acid and CO oxidation on antimony-modified Pt(111) electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 44: 1403-1414.
- [27] T. J. Schmidt, V. R. Stamenkovic, C. A. Lucas, N. M. Markovic, P. N. Ross, Surface processes and electrocatalysis on the Pt(hkl)/Bi-solution interface [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(18): 3879-3890.
- [28] J. C. Davies, B. E. Hayden, D. J. Pegg, M. E. Rendall, The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(111) [J]. *Surf. Sci.*, 2002, 496(1-2): 110-120.
- [29] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, W. Vielstich, Methanol oxidation on PtRu electrodes. Influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution [J]. *Langmuir*, 2000, 16(2): 522-529.
- [30] S. P. E. Smith, K. F. Ben-Dor, H. D. Abruna, Poison formation upon the dissociative adsorption of formic acid on bismuth-modified stepped platinum electrodes [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 787-794.
- [31] S. Sriramulu, T. D. Jarvi, E. M. Stuve, Reaction mechanism and dynamics of methanol electrooxidation on platinum(111) [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467(1-2): 132-142.
- [32] R. Ramanauskas, I. Jurgaitiene, A. Vaskelis, Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on copper single crystal electrodes in alkaline solutions [J]. *Electrochim. Acta*, 1997, 42(2):

- 191-195.
- [33] R. Stadler, Z. Jusys, H. Baltruschat, Hydrogen evolution during the oxidation of formaldehyde on Au: The influence of single crystal structure and Ti-UPD [J]. *Electrochim. Acta*, 2002, 47(28): 4485-4500.
- [34] S. G. Sun, Studying electrocatalytic oxidation of small organic molecules of small organic molecules with in-situ infrared spectroscopy [M]. Chapter 6 in *Electrocatalysis*, Vol.4 of *Frontiers in Electrochemistry*, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.) New York: Wiley-VCH, Inc., 1998, p. 243-290.
- [35] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in sulfuric acid solution: Rotating ring-Pt(hkl) disk studies [J]. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 3411-3415.
- [36] N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 377: 249-259.
- [37] N. M. Markovic, H. Gasteiger, P. N. Ross, Kinetics of oxygen reduction on Pt (hkl) electrode: Implication for the crystallite size effect with supported Pt electrocatalyst [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 1591-1957.
- [38] F. El Kadiri, R. Faure, R. Durand, Electrochemical reduction of molecular oxygen on platinum single crystals [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 301: 177-188.
- [39] H. Kita, H.-W. Lei, Y. Gao, Oxygen reduction on platinum single-crystal electrodes in acidic solutions [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379: 407-414.
- [40] M. D. Macia, J. M. Campina, E. Herrero, J. M. Feliu, On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 564: 141-150.
- [41] N. Hoshi, T. Suzuki, Y. Hori, Catalytic activity of CO₂ reduction on Pt single-crystal electrodes: Pt(S)-[n(111) × (111)], Pt(S)-[n(111) × (100)], and Pt(S)-[n(100) × (111)] [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 8520-8524.
- [42] N. Hoshi, Y. Hori, Electrochemical reduction of carbon dioxide at a series of platinum single crystal electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45: 4263-4270.
- [43] N. Hoshi, E. Sato, Y. Hori, Electrochemical reduction of carbon dioxide on kinked stepped surfaces of platinum inside the stereographic triangle [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 540(2): 105-110.
- [44] N. Hoshi, S. Kawatani, M. Kudo, Y. Hori, Significant enhancement of the electrochemical reduction of CO₂ at the kink sites on Pt(S)-[n(110) × (100)] and Pt(S)-[n(100) × (110)] [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467: 67-73.
- [45] Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Selective formation of C₂ compounds from electrochemical reduction of CO₂ at a series of copper single crystal electrodes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(1): 15-17.
- [46] I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Y. Hori, Electrochemical reduction of CO₂ at copper single

- crystal Cu(S)-[n(111) × (111)] and Cu(S)-[n(110) × (100)] electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 533(1-2): 135-143.
- [47] Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes [J]. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, 199(1-2): 39-47.
- [48] I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Y. Hori, Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu(S)-[n(111) × (111)] and Cu(S)-[n(110) × (100)] electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, 533(1-2): 135-143.
- [49] 范纯洁, 樊友军, 甄春花, 郑庆伟, 孙世刚, Pt 单晶(210)、(310)和(510)阶梯晶面上 CO₂ 电催化还原的表面过程 [J]. *中国科学 B*, 2007, 37(2): 143-147.
- [50] S. G. Sun, Z. Y. Zhou. Surface processes and kinetics of CO₂ reduction on Pt(100) electrodes of different surface structure in sulfuric acid solutions [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3: 3277-3283.
- [51] X. H. Xia, H. D. Leiss, T. Iwasita, Early stages in the oxidation of ethanol at low index single crystal platinum electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 437: 233-240.
- [52] A. Dailey, J. Shin, C. Korzeniewski, Ethylene glycol electrochemical oxidation at platinum probed by ion chromatography and infrared spectroscopy [J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 44: 1147-1152.
- [53] S. G. Sun, Y. Lin. Kinetics of isopropanol oxidation on Pt(111), Pt(110), Pt(100), Pt(610) and Pt(211) single crystal electrodes—studies of in situ time-resolved FTIR spectroscopy [J]. *Electrochim. Acta*, 1998, 44: 1153-1162.
- [54] D. J. Tarnowski, C. Korzeniewski, Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(2): 253-258.
- [55] A. V. Tripkovic, K. D. Popovic, J. D. Lovic, The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1–C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution [J]. *Electrochim. Acta*, 2001, 46: 3163-3173.
- [56] V. P. Santos, G. Tremiliosi-Filho, Effect of osmium coverage on platinum single crystals in the ethanol electrooxidation [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, 554: 395-405.
- [57] V. D. Colle, M. J. Giz, G. Tremiliosi, Spontaneous deposition of Ru on Pt(100): Morphological and electrochemical studies. Preliminary results of ethanol oxidation at Pt(100)/Ru [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2003, 14 (4): 601-609.
- [58] C. Lamy, J. M. Leger, Electrocatalytic oxidation of small organic molecules at platinum single crystals [J]. *J. Chim. Phys.*, 1991, 88: 1649-1671.
- [59] N. M. Markovic, P. N. Ross, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts [J]. *Surface Science Reports*, 2002, 45: 117-229.
- [60] R. R. Adzic, A. V. Tripkovic, W. E. O'Grady, Structural Effects in Electrocatalysis [J]. *Nature*, 1982, 296: 137-138.
- [61] G. A. Somorjai, D. W. Blakely, Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces [J]. *Nature*, 1975, 258: 580-583.

- [62] S. G. Sun, A. C. Chen, T. S. Huang, J. B. Li, Z. W. Tian, Electrocatalytic properties of Pt(111)、Pt(332)、Pt(331) and Pt(110) single crystal electrodes towards ethylene glycol oxidation in sulphuric acid solutions, [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 340: 213-226.
- [63] J. Clavilier, S. G. Sun, Electrochemical study of the chemisorbed species formed from formic acid dissociation at platinum single crystal electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199: 471-480.
- [64] 孙世刚, J. Clavilier, 铂单晶(210)、(310)和(610)阶梯晶面在甲酸氧化中的电催化特性, [J]. 《高等学校化学学报》, 1990, 11(9): 998-1002.
- [65] 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.
- [66] N. Hoshi, K. Kida, M. Nakamura, M. Nakada, K. Osada, Structural effects of electrochemical oxidation of formic acid on single crystal electrodes of palladium [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 12480-12484.
- [67] M. Baldauf, D. M. Kolb, Formic acid oxidation on ultrathin Pd films on Au(hkl) and Pt(hkl) electrodes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100: 11375-11381.
- [68] 樊友军, 厦门大学博士学位论文 [D], 2005.
- [69] D. J. Tarnowski, C. Korzeniewski, Effects of surface step density on the electrochemical oxidation of ethanol to acetic acid [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 253-258.
- [70] G. A. Somorjai, R. W. Joyner, B. Lang, The reactivity of low index [(111) and (100)] and stepped platinum single crystal surfaces [J]. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1972, 331: 335-346.
- [71] S. M. Davis, F. Zaera, G. A. Somorjai, Surface structure and temperature dependence of light-alkane skeletal rearrangement reactions catalyzed over platinum single-crystal surfaces [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104: 7453-7461.
- [72] G. A. Somorjai, J. Y. Park, The impact of surface science on the commercialization of chemical processes [J]. *Catal. Lett.*, 2007, 115: 87-98.
- [73] N. D. Spencer, R. C. Schoonmaker, G. A. Somorjai, Structure sensitivity in the iron single-crystal catalysed synthesis of ammonia [J]. *Nature*, 1981, 294: 643-644.
- [74] W. F. Banholzer, R. I. Wasel, Nitric oxide decomposition on Pt(410) [J]. *J. Catal.*, 1984, 85: 127-134.
- [75] S. G. Sun, D. F. Yang, S. J. Wu, J. Ociepa, J. Lipkowski, Electrochemical Auger spectroscopy and low energy electron diffraction studies of the stability of the Au(210) electrode in the presence of adsorbed pyridine [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 349: 211-222.
- [76] D. W. Blakely, G. A. Somorjai, Crystal stability of Pt(hkl) [J]. *Surf. Sci.*, 1977, 65: 419-442.
- [77] P. J. Knight, S. M. Driver and D. P. Woodruff, Oxygen-induced step-edge faceting; a precursor to (410) planar faceting of Cu(100) vicinal surfaces [J]. *Chem. Phys. Lett.* 1996, 259: 503-507.
- [78] V. Johanek, M. Laurin, A. W. Grant, B. Kasemo, C. R. Henry, J. Libuda, Fluctuations and bistabilities on catalyst nanoparticles, [J]. *Science*, 2004, 304: 1639-1644.
- [79] K. Honkala, A. Hellman, I. N. Remediakis, A. Logadottir, A. Carlsson, S. Dahl, C. H. Christensen,

- J. K. Norskov, Ammonia synthesis from first-principles calculations [J]. *Science*, 2005, 307: 555-558.
- [80] L. C. Gontard, L. Y. Chang, C. J. D. Hetherington, A. I. Kirkland, D. Ozkaya, R. E. Dunin-Borkowski, Aberration-corrected imaging of active sites on industrial catalyst nanoparticles [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 3683-3685.
- [81] A. A. Proussevitch, D. L. Sahagian, Recognition and separation of discrete objects within complex 3D voxelized structures [J]. *Computers & Geosciences*, 2001, 27: 441-454.
- [82] B. de La Vaissiere, P. W. Fowler, M. Deza, Codes in Platonic, Archimedean, Catalan, and related polyhedra: A model for maximum addition patterns in chemical cages [J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2001, 41: 376-386.
- [83] V. G. Gryaznov, J. Heydenreich, A. M. Kaprelov, S. A. Nepijko, A. E. Romanov, J. Urban, Pentaganol symmetry and disclinations in small particles [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1999, 34(9): 1091-1119.
- [84] H. Hofmeister, Forty years study of fivefold twinned structures in small particles and thin films [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1998, 33(1): 3-25.
- [85] 燕青, 施尔畏, 李汶军, 王布国, 胡行方, 晶体生长理论研究现状与发展 [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(3): 321-332.
- [86] J. W. Mullin, *Crystallization* [M]. 3rd ed. Oxford: Butterworth, 1993, 172-263.
- [87] 张克从, *近代晶体学基础* [M]. 北京: 科学出版社, 1987, 76-118.
- [88] 钱逸泰, *结晶化学* [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 1998, 40-41.
- [89] Z. L. Wang, Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies, [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 1153-1175.
- [90] Y. Yin, A. P. Alivisatos, Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface [J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 664-670.
- [91] L. D. Rampino, F. F. Nord, Preparation of palladium and platinum synthetic high polymer catalysts and the relationship between particle size and rate of hydrogenation [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63(10): 2745-2749.
- [92] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, Shape-controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles [J]. *Science*, 1996, 272: 1924-1926.
- [93] H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. Yang, Pt nanocrystals: Shape control and langmuir-blodgett monolayer formation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 188-193.
- [94] H. Lee, S. E. Habas, S. Kwekin, D. Butcher, G. A. Somorjai, P. Yang, Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 7824-7828.
- [95] J. Ren, R. D. Tilley, Preparation, Self-Assembly, and Mechanistic Study of Highly Monodispersed Nanocubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 3287-3291.
- [96] 于迎涛, 徐柏庆, K_2PtCl_6 /PVP 体系四面体形状纳米铂的控制合成 [J]. *科学通报*, 2003, 48(18): 1919-1924.
- [97] 于迎涛, 徐柏庆, 前驱体水解对纳米铂形状控制合成的影响 [J]. *化学学报*, 2003, 61(11):

- 1758-1764.
- [98] Y. T. Yu, B. Q. Xu, Shape-controlled synthesis of Pt nanocrystals: An evolution of the tetrahedral shape [J]. *Appl. Organometal. Chem.*, 2006, 20(10): 638-647.
- [99] A. Miyazaki, Y. Nakano, Morphology of platinum nanoparticles protected by poly (N-isopropylacrylamide) [J]. *Langmuir*, 2000, 16(18): 7109-7111.
- [100] S. Y. Zhao, S. H. Chen, S. Y. Wang, D. G. Li, H. Y. Ma, Preparation, phase transfer, and self-assembled monolayers of cubic Pt nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3315-3318.
- [101] A. Henglein, M. Giersig, Reduction of Pt(II) by H₂: Effects of citrate and NaOH and reaction mechanism [J]. 2000, 104(29): 6767-6772.
- [102] X. Y. Fu, Y. A. Wang, N. Z. Wu, L. L. Gui, Y. Q. Tang, Shape-selective preparation and properties of oxalate-stabilized Pt colloid [J]. *Langmuir*, 2002, 18(12): 4619-4624.
- [103] J. Y. Chen, T. Herricks, Y. N. Xia, Polyol synthesis of platinum nanostructures: Control of morphology through the manipulation of reduction kinetics [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 2589-2592.
- [104] T. Herricks, J. Y. Chen, Y. N. Xia, Polyol synthesis of platinum nanoparticles: Control of morphology with sodium nitrate [J]. *Nano Lett.* 2004, 4(12): 2367-2371.
- [105] X. Teng, H. Yang, Synthesis of platinum multipods: an induced anisotropic growth [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5(5): 885-891.
- [106] J. Y. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. N. Xia, Single-crystal nanowires of platinum can be synthesized by controlling the reaction rate of a polyol process [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 10854-10855.
- [107] B. Mayers, X. C. Jiang, D. Sunderland, B. Cattle, Y. N. Xia, Hollow nanostructures of platinum with controllable dimensions can be synthesized by templating against selenium nanowires and colloids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 13364-13365.
- [108] Y. Song, Y. Yang, C. J. Medforth, E. Pereira, A. K. Singh, H. Xu, Y. Jiang, C. J. Brinker, F. V. Swol, J. A. Shelnutt, Controlled synthesis of 2-D and 3-D dendritic platinum nanostructures [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 635-645.
- [109] J. Y. Chen, Y. J. Xiong, Y. D. Yin, Y. N. Xia, Pt nanoparticles surfactant-directed assembled into colloidal spheres and used as substrates in forming Pt nanorods and nanowires [J]. *Small*, 2006, 2(11): 1340-1343.
- [110] Z. Chen, M. Waje, W. Li, Y. Yan, Supportless Pt and PtPd nanotubes as electrocatalysts for oxygen-reduction reactions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 4060-4063.
- [111] T. Teranishi, R. Kurita, M. Miyake, Shape Control of Pt Nanoparticles [J]. *J. Inorganic and Organometallic Polymers*, 2000, 10(3): 145-156.
- [112] M. Shirai, K. Igeta, M. Arai, The preparation and structure of platinum metal nanosheets between graphite layers [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 7211-7215.
- [113] C. Burda, X. B. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes [J]. *Chem. Rev.*, 2005, 105: 1025-1102.

- [114] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4: 1343-1348.
- [115] M. A. El-Sayed, Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34(4): 257-264.
- [116] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: Electron-transfer reaction [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(23): 7194-7195.
- [117] Y. Li, J. Petroski, M. A. El-Sayed, Activation energy of the reaction between hexacyanoferrate(III) and thiosulfate ions catalyzed by platinum nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(47): 10956-10959.
- [118] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Effect of nanocatalysis in colloidal solution on the tetrahedral and cubic nanoparticle Shape: Electron-transfer reaction catalyzed by platinum nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(18): 5726-5733.
- [119] J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, P. Rodriguez, E. Herrero, J. M. Feliu, J. Clavilier, A. Aldaz, In situ surface characterization of preferentially oriented platinum nanoparticles by using electrochemical structure sensitive adsorption reactions [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 13573-13575.
- [120] J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (100) and (111) platinum nanoparticles [J]. *Electrochem. Commun.*, 2006, 8: 189-194.
- [121] J. L. Zubimendi, G. Andreassen, W. E. Triaca, The influence of Pt crystalline surface morphology on oxygen electroreduction, *Electrochim. Acta*, 1995, 40: 1305-1314.
- [122] I. Balint, A. Miyazaki, K. Aika, NO reduction by CH₄ over well-structured Pt nanocrystals supported on gamma-Al₂O₃ [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2002, 37(3): 217-229.
- [123] I. Balint, M. B. Akane, K. Aika, Investigation of the morphology-catalytic reactivity relationship for Pt nanoparticles supported on alumina by using the reduction of NO with CH₄ as a model reaction [J]. *Chem. Commun.*, 2002, (10): 1044-1045.
- [124] K. M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G. A. Somorjai, Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity [J]. *Nano. Lett.*, 2007, 7(10): 3097-3101.
- [125] F. J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, Selective electrocatalysis of ammonia oxidation on Pt(1 0 0) sites in alkaline medium [J]. *Electrochem. Commun.*, 2003, 5: 22-26.
- [126] Y. J. Xiong, B. Wiley, J. Y. Chen, Z.-Y. Li, Y. D. Yin, Y. N. Xia, Corrosion-based synthesis of single-crystal Pd nanoboxes and nanocages and their surface plasmon properties [J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, 44(48): 7913-7917.
- [127] Y. Sun, L. H. Zhang, H. W. Zhou, Y. M. Zhu, E. Sutter, Y. Ji, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, Seedless and templateless synthesis of rectangular palladium nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(8): 2065-2070.

- [128] M. Tian, J. Wang, J. Kurta, T. E. Mallouk, M. H. W. Chan, Electrochemical growth of single-crystal metal nanowires via a two-dimensional nucleation and growth mechanism [J]. *Nano Lett.*, 2003, 3: 919-923.
- [129] Y. J. Xiong, H. G. Cai, Y. D. Yin, Y. N. Xia, Synthesis and characterization of fivefold twinned nanorods and right bipyramids of palladium [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 440(4-6): 273-278.
- [130] Y. Sun, L. H. Zhang, H. W. Zhou, Y. M. Zhu, E. Sutter, Y. Ji, M. H. Rafailovich, J. C. Sokolov, Seedless and templateless synthesis of rectangular palladium nanoparticles [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(8): 2065-2070.
- [131] G. Chang, M. Oyama, K. Hirao, Facile synthesis of monodisperse palladium nanocubes and the characteristics of self-assembly [J]. *Acta Mater.*, 2007, 55(10): 3453-3456.
- [132] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, [J]. *Mater. Res. Soc. Bull.*, 1989, 14: 29.
- [133] Y. J. Xiong, J. Y. Chen, B. Wiley, Y. N. Xia, Y. D. Yin, Z.Y. Li, Size-dependence of surface plasmon resonance and oxidation for Pd nanocubes synthesized via a seed etching process [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5: 1237-1242.
- [134] Y. J. Xiong, J. Y. Chen, B. Wiley, Y. N. Xia, S. Aloni, Y. D. Yin, Understanding the role of oxidative etching in the polyol synthesis of Pd nanoparticles with uniform shape and size [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(20): 7332-7333.
- [135] Y. J. Xiong, J. M. McLellan, Y. D. Yin, Y. N. Xia, Synthesis of palladium icosahedra with twinned structure by blocking oxidative etching with citric acid or citrate ions [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 790-794.
- [136] Y. J. Xiong, J. M. McLellan, J. Y. Chen, Y. D. Yin, Z. Y. Li, Y. N. Xia, Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (48): 17118-17127.
- [137] Y. J. Xiong, H. G. Cai, B. J. Wiley, J. G. Wang, M. J. Kim, Y. N. Xia, Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129(12): 3665-3675.
- [138] S. E. Habas, H. Lee, W. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth [J]. *Nature Mater.*, 2007, 6: 692-697.
- [139] N. Zettsu, J. M. McLellan, B. Wiley, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, Synthesis, stability, and surface plasmonic properties of rhodium multipods, and their use as substrates for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 1288-1292.
- [140] S. M. Humphrey, M. E. Grass, S. E. Habas, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, Rhodium nanoparticles from cluster seeds: Control of size and shape by precursor addition rate [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(3): 785-790.
- [141] S. Ghosh, M. Ghosh, C. N. R. Rao, Nanocrystals, nanorods and other nanostructures of nickel, ruthenium, rhodium and iridium prepared by a simple solvothermal procedure [J]. *J. Clust. Sci.*, 2007, 18(1): 97-111.
- [142] K. H. Park, K. J., H. J. Kim, S. Uk Son, Near-monodisperse tetrahedral rhodium nanoparticles on charcoal: The shape-dependent catalytic hydrogenation of arenes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*,

- 2007, 46: 1152-1155.
- [143] J. D. Hoefelmeyer, K. Niesz, G. A. Somorjai, T. D. Tilley, Radial anisotropic growth of rhodium nanoparticles [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5(3): 435-438.
- [144] T. K. Sau, C. J. Murphy, Room Temperature, High-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 8648-8649.
- [145] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 4065-4067.
- [146] S. Chen, Z. L. Wang, J. Ballato, S. H. Foulger, D. L. Carroll, Monopod, bipod, tripod, and tetrapod gold nanocrystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 16186-16187.
- [147] Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C. R. C. Wang, Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(34): 6661-6664.
- [148] J. H. Zhang, H. Y. Liu, Z. L. Wang, N. B. Ming, Synthesis of gold regular octahedra with controlled size and plasmon resonance [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(16): 163122-163124.
- [149] J. Xie, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, Seedless, surfactantless, high-yield synthesis of branched gold nanocrystals in HEPES buffer solution [J]. *Chem. Mater.*, 2007, 19(11): 2823-2830.
- [150] C. Li, K. L. Shuford, Q.-H. Park, W. Cai, Y. Li, E. J. Lee, S. O. Cho, High-yield synthesis of single-crystalline gold nano-octahedra [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46(18): 3264-3268.
- [151] A. Sanchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, B. Rodriguez-Gonzalez, F. J. G. de Abajo, L. M. Liz-Marzan, Synthesis and optical properties of gold nanodecahedra with size control [J]. *Adv Mater.*, 2006, 18 (19): 2529-2534.
- [152] C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, Growth and form of gold nanorods prepared by seed-mediated, surfactant-directed synthesis [J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 1765-1770.
- [153] M. Zhou, S. Chen, S. Zhao, Synthesis of icosahedral gold nanocrystals: A thermal process strategy [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 4510-4513.
- [154] J. L. Zhang, J. M. Du, B. X. Han, Z. M. Liu, T. Jiang, Z. F. Zhang, Sonochemical Formation of Single-Crystalline Gold Nanobelts [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45(7): 1116-1119.
- [155] X. P. Sun, S. J. Dong, E. K. Wang, Large-scale synthesis of micrometer-scale single-crystalline Au plates of nanometer thickness by a wet-chemical route [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 6360-6363.
- [156] A. Rai, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, Role of halide ions and temperature on the morphology of biologically synthesized gold nanotriangles [J]. *Langmuir*, 2006, 22(2): 736-741.
- [157] S. S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, Biological synthesis of triangular gold nanoprisms [J]. *Nature Mater.*, 2004, 3: 482-488.
- [158] F. Kim, J. H. Song, P. Yang, Photochemical synthesis of gold nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 14316-14317.
- [159] Z. L. Wang, M. B. Mohamed, S. Link, M. A. El-Sayed, Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios [J]. *Surf. Sci.*, 1999, 440(1-2): L809-L814.

- [160] H. A. Keul, M. Moller, M. R. Bockstaller, Structural evolution of gold nanorods during controlled secondary growth [J]. *Langmuir*, 2007, 23(20): 10307-10315.
- [161] F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, Platonic gold nanocrystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 3673-3677.
- [162] D. Seo, J. C. Park, H. Song, Polyhedral gold nanocrystals with Oh symmetry: from octahedra to cubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 14863-14870.
- [163] X. G. Liu, N. Q. Wu, B. H. Wunsch, R. J. Barsotti Jr., F. Stellacci, Shape-controlled growth of micrometer-sized gold crystals by a slow reduction method [J]. *Small*, 2006, 2: 1046-1050.
- [164] Y. Chen, X. Gu, C. G. Nie, Z. Y. Jiang, Z. X. Xie, C. J. Lin, Shape controlled growth of gold nanoparticles by a solution synthesis [J]. *Chem. Commun.*, 2005, 33: 4181-4183.
- [165] M. Z. Liu, P. Guyot-Sionnest, Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(47): 22192-22200.
- [166] J. L. Burt, J. L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, J. M. Montejano-Carrizales, M. Jose-Yacaman, Beyond Archimedean solids: Star polyhedral gold nanocrystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2005, 285: 681-691.
- [167] Y. Sun, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. *Science*, 2002, 289: 2176-2179.
- [168] Y. Sun, Y. Xia, Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process [J]. *Adv Mater.*, 2002, 14: 833-837.
- [169] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Y. Xia, Crystalline silver nanowires by soft solution processing [J]. *Nano Lett.*, 2002, 2: 165-168.
- [170] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, Polyol synthesis of uniform silver nanowires: a plausible growth mechanism and the supporting evidence [J]. *Nano Lett.*, 2003, 3(7): 955-960.
- [171] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia, Polyol synthesis of silver nanoparticles: use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4: 1733-1739.
- [172] B. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, Right bipyramids of silver: A new shape derived from single twinned seeds [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6: 765-768.
- [173] Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Transformation of silver nanospheres into nanobelts and triangular nanoplates through a thermal process [J]. *Nano Lett.*, 2003, 3: 675-679.
- [174] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver [J]. *Chem.-Eur. J.*, 2005, 11(2): 454-463.
- [175] J. Chen, B. Wiley, Y. Xia, One-dimensional nanostructures of metals: large-scale synthesis and some potential applications [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 4120-4129.
- [176] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.-Y. Li, Y. Xia, Poly(vinyl pyrrolidone): A dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions [J]. *Langmuir*, 2006, 22: 8563-8570.
- [177] 渡辺 辙 (Tohru Watanabe) 著, 陈祝平, 杨光 译, 纳米电镀 [M]. 北京: 化学工业出版社,

2007.

- [178] 周绍民, 金属电沉积—原理与研究方法 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [179] G. H. Gilmer, H. Huang, C. Roland, Thin film deposition fundamentals and modeling [J]. *Computational Materials Science*, 1998, 12: 354-380.
- [180] M. L. Tian, J. U. Wang, J. Kurtz, T. E. Mallouk, M. H. W. Chan, Electrochemical growth of single-crystal metal nanowires via a two-dimensional nucleation and growth mechanism [J]. *Nano Lett.*, 2003, 3(7): 919-923.
- [181] R. M. Penner, Mesoscopic metal particles and wires by electrodeposition [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(13): 3339-3353.
- [182] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R. M. Penner, Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 1166-1175.
- [183] F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, R. M. Penner, Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays [J]. *Science*, 2001, 293(5538): 2227-2231.
- [184] C. R. K. Rao, D. C. Trivedi, Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249: 613-631.
- [185] D.-L. Lu, K.-I. Tanaka, Au, Cu, Ag, Ni, and Pd particles grown in solution at different electrode potentials [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 4030-4034.
- [186] D.-L. Lu, K.-I. Tanaka, Different habits of Pt particles grown in salt solution at different electrode potentials [J]. *Surf. Sci.*, 1997, 373: L339-L344.
- [187] D.-L. Lu, K.-I. Tanaka, Crystal habit of fcc metal particles controlled by electrode potential in solution [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 1997, 1: 187-193.
- [188] D.-L. Lu, K.-I. Tanaka, Crystal habit of Ir, Rh, Co and Fe particles formed in solution [J]. *J. Crystal Growth*, 1997, 181: 395-402.
- [189] D.-L. Lu, K. Domen, K.-I. Tanaka, Electrodeposited Au-Fe, Au-Ni, and Au-Co alloy nanoparticles from aqueous electrolytes [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 3226-3232.
- [190] Z.-L. Xiao, C. Y. Han, W.-K. Kwok, H.-H. Wang, U. Welp, J. Wang, G. W. Crabtree, Tuning the architecture of mesostructures by electrodeposition [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 2316-2317.
- [191] M. J. Siegfried, K.-S. Choi, Electrochemical crystallization of cuprous oxide with systematic shape evolution [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 1743-1746.
- [192] M. J. Siegfried, K.-S. Choi, Directing the architecture of cuprous oxide crystals during electrochemical growth [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(21): 3218-3223.
- [193] M. J. Siegfried, K.-S. Choi, Elucidating the effect of additives on the growth and stability of Cu₂O surfaces via shape transformation of pre-grown crystals [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 10356-10357.
- [194] 张淑红, 厦门大学博士学位论文 [D], 2004.
- [195] J. L. Delplancke, J. Dille, J. Reisse, G. J. Long, A. Mohan, F. Grandjean, Magnetic nanopowders:

- ultrasound-assisted electrochemical preparation and properties [J]. *Chem. Mater.*, 2000, 12: 946-955.
- [196] J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, A. Kirsch-de Mesmaeker, C. Maerschalk, J. -L. Delplancke, Sonoelectrochemistry in aqueous electrolyte: A new type of sonoelectroreactor [J]. *Electrochim. Acta*, 1994, 39: 37-39.
- [197] M. T. Reetz, W. Helbig, Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 7401-7402.
- [198] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, Visualization of surfactants on nanostructured palladium clusters by a combination of STM and high-resolution TEM [J]. *Science*, 1995, 267: 367-369.
- [199] M. T. Reetz, M. Winter, R. Breinbauer, T. Thurn-Albrecht, W. Vogel, Size-selective electrochemical preparation of surfactant-stabilized Pd-, Ni- and Pt/Pd colloids [J]. *Chem.-Eur. J.*, 2001, 7: 1084-1094.
- [200] F. Bonet, C. Guery, D. Guyomard, R. H. Urbina, K. Tekaiia-Elhsissen, J. M. Tarascon, Electrochemical reduction of noble metal compounds in ethylene glycol [J]. *International Journal of Inorganic Material*, 1999, 1(1): 47-51.
- [201] J. J. Zhu, X. H. Liao, X. N. Zhao, H. Y. Chen, Preparation of silver nanorods by electrochemical methods [J]. *Mater. Lett.*, 2001, 49: 91-95.
- [202] B. S. Yin, H. Y. Ma, S. Y. Wang, S. H. Chen, Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly (N-vinylpyrrolidone) [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 8898-8904.
- [203] A. J. Arvia, J. C. Canullo, E. Custidiano, C. L. Perdriel, W. E. Triaca, Electrochemical faceting of metal electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 1986, 31(11): 1359-1368.
- [204] J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, Electrochemical faceting of single crystal platinum electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 200: 397-400.
- [205] E. Custidiano, A. C. Chialvo, A. J. Arvia, Changes in the morphology of platinum electrodeposition induced by fast square wave potential modulation [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 196: 423-427.
- [206] A. Visintin, J. C. Canullo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, Changes in real surface area, crystallographic orientation and morphology of platinum electrodes caused by periodic potential treatments: Phenomenological approach [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 239: 67-89.
- [207] W. A. Egli, A. Visintin, W. E. Triaca, A. J. Arvia, The development of faceting and roughening at platinum polyfaceted single-crystal electrodes in a chloroplatinic acid-solution [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1993, 68: 583-593.
- [208] E. Cvstidiano, T. Kessler, W. E. Triaca, A. J. Arvia, Electrochemical faceting of polycrystalline platinum in HF solutions [J]. *Electrochim. Acta*, 1986, 31(12): 1671-1673.
- [209] J. Gomez, L. Vazquez, A. M. Baro, N. Garcia, C. L. Perdriel, W. E. Triaca, A. J. Arvia, Surface topography of (100)-type electro-faceted platinum from scanning tunnelling microscopy and electrochemistry [J]. *Nature*, 1986, 323(16): 612-614.

- [210] A. J. Arvia, R. C. Salvarezza, W. E. Triaca, Nobel metal surfaces and electrocatalysis. Review and perspectives [J]. *J. New Mater. Electrochem. Systems*, 2004, 7: 133-143.
- [211] J. L. Zubimendi, G. Andreassen and W. E. Triaca, The influence of platinum crystallite surface morphology on oxygen electroreduction [J]. *Electrochim. Acta*, 1995, 40: 1305-1314.
- [212] H. Gong, S. G. Sun, J. T. Li, Y. J. Chen, S. P. Chen, Surface combinatorial studies of IR properties of nanostructured Ru film electrodes using CO as probe molecule [J]. *Electrochim. Acta*, 2003, 48: 2933-2942.
- [213] H. Gong, S. G. Sun, Y. J. Chen, S. P. Chen, In situ microscope FTIRS studies of CO adsorption on an individually addressable array of nanostructured Pt microelectrodes – an approach of combinatorial analysis of anomalous IR properties [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(31): 11575-11584.
- [214] 贡辉, 厦门大学博士学位论文 [D], 2003.
- [215] Y. J. Chen, S. G. Sun, S. P. Chen, J. T. Li, H. Gong, Anomalous IR properties of nanostructured films created by square wave potential on an array of Pt microelectrodes: an in situ microscope FTIRS study of CO adsorption [J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 9920-9925.
- [216] 陈友江, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2004.
- [217] 李君涛, 陈友江, 苏章菲, 周志有, 陈声培, 孙世刚, Pd 微电极阵列表面纳米薄膜的方波电位制备及其特殊的红外性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(4): 710-714.
- [218] 李君涛, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2005.
- [219] N. Furuya, M. Shibata, Structural changes at various Pt single crystal surfaces with potential cycles in acidic and alkaline solutions [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 467: 85-91.
- [220] N. Furuya, M. Echinosé, M. Shibata, Structural changes at the Pt(100) surface with a great number of potential cycles [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 460: 251-253.

第二章 实验

§ 2.1 试剂

氯铂酸钾 (K_2PtCl_6): 美国 Sigma-Aldrich, 99.99%

氯化钯 (PdCl_2): 美国 Alfa Aesar, 99.999%

氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$): 上海试剂一厂, 分析纯

抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 美国 Alfa Aesar, 99+%

柠檬酸三钠 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): 美国 Alfa Aesar, 99%

甲酸 (HCOOH): 美国 Alfa Aesar, 88+%

无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯

甲醇 (CH_3OH): 上海振兴化工一厂, 分析纯

浓硫酸 (H_2SO_4): 美国 Alfa Aesar, 98%

高氯酸 (HClO_4): 上海桃浦化工厂, 优级纯

氢氧化钠 (NaOH): 山海工学团实验二厂 (进口分装), 优级纯

Pt/C 催化剂 (20%): 美国 E-TEK 公司

Pt 黑催化剂: 美国 Johnson Matthey, HISPECTM 1000

Pd 黑催化剂: 美国 Johnson Matthey, 99%

N_2 : 99.99%, 厦门林德气体公司

CO : 99.98%, 厦门林德气体公司

§ 2.2 电化学体系

§ 2.2.1 电极及表面处理

玻碳 (GC) 电极: 日本东京 Takai Carbon Co., Ltd., $\phi=6\text{ mm}$ 。玻碳电极在使用前依次用 5、1、0.3 μm Al_2O_3 研磨粉仔细抛光, 然后用无水乙醇和超纯水超声清洗。

Pt(210)单晶电极: 本课题组制备, $A=0.0298\text{ cm}^2$ 。在使用前, 为了获得清洁的电极表面, 按 Clavilier 等提出的方法 [1], 用氢氧焰进行退火处理, 空气中冷却后, 在

一滴超纯水的保护下转移至电解池中。

§ 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, 辅助电极为铂黑电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。所有电极电位均相对于 SCE 标度。容量瓶、电解池等使用前均用铬酸洗液浸泡后再用 Mili-Q 超纯水 (18 M Ω) 充分冲洗。溶液均用 Mili-Q 超纯水配制。实验均在室温下进行。

电化学实验在美国 EG&G 公司 PAR-263A 型恒电位仪上进行。电化学循环伏安扫描使用 M270 软件, 电沉积和方波电位处理的各种波形采用自行编制的软件控制。

§ 2.3 电化学原位红外反射光谱实验

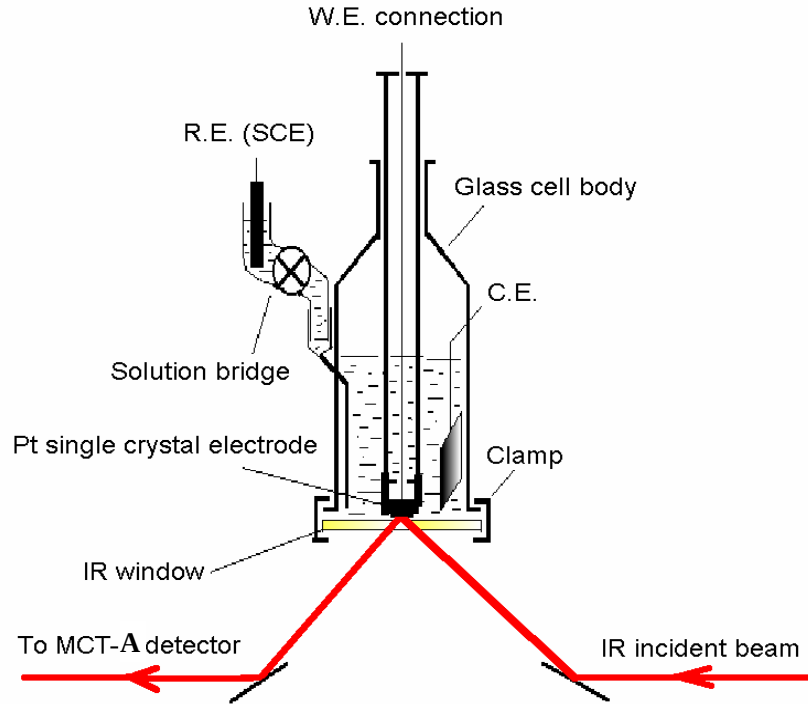
§ 2.3.1 红外光谱仪器

红外光谱实验在 Nexus 870 (Nicolet) 傅立叶变换红外光谱仪上进行, 配备液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 EverGlo™ 红外光源。实验过程中光学台内部由除去水汽和 CO₂ 的洁净空气吹扫。

§ 2.3.2 原位红外反射光谱

设计的电化学原位红外反射光谱实验的红外光路如图 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 PAR-263A 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。

原位 FTIR 反射光谱使用红外薄层电解池 (图 2.1), 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 CaF₂ 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。


 Fig. 2.1 *In situ* FTIR cell design

采集红外光谱时使用的是电位调制方法，即分别在研究电位 E_S 和参考电位 E_R 下采集单光束光谱 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ ，结果谱图表示为电极反射率的相对变化，即：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2.1)$$

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单光束光谱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，需要通过累加足够多的光谱图来实现。

本论文研究主要采取多步阶跃 FTIRS (MS-FTIRS) [2] 方式进行采谱：

MS-FTIRS 光谱方法如图 2.2 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 $R(E_R)$ ，按照公式 (2.1) 计算得到一系列研究电位下的谱图。利用 MS-FTIRS 方法，单次实验可以得到较多的数据，便于研究待测物种在某一区间内随电位改变的变化。

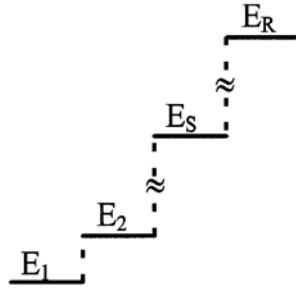


Fig. 2.2 MSFTIRS experimental procedure.

原位红外以 CO 为探针分子, 采用多步电位阶跃 (MS-FTIRS) 方式采集红外光谱。在红外电解池中, 首先使 CO 饱和吸附在纳米 Pt 电极 ($\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$) 上, 然后将电位控制在 -0.10 V , 通入 N_2 将溶液中的 CO 除去。再将电极推向 CaF_2 窗片, 使电极和窗片间形成溶液薄层。采谱时, 将研究电位设在 CO 稳定吸附的电位区间 ($-0.25 \sim 0.00\text{ V}$), 而将参考电位设在 CO 完全被氧化的电位 0.75 V 。由于在研究电位下检测到的是吸附态 CO 的红外吸收, 而在参考电位下 CO 被完全氧化为 CO_2 , 此时检测到的是电极与窗片间溶液薄层中 CO_2 的红外吸收。根据公式 (2.1) 差减归一化可以得到 CO 吸附的 MS-FTIRS 谱图。由于分子的吸收导致相应位置红外光能量的下降, 正常情况下所得谱图应给出负向的 CO 单极谱峰和正向的 CO_2 单极谱峰, 此时负向单极谱峰的强度和位置代表了 CO_{ad} 在该电位下红外吸收的真实信息。

为了定量衡量 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极的增强效果, 我们需要计算增强因子。由于本体 Pt 和 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 上的 CO 吸附量不同, 我们通过 CO 氧化生成的 CO_2 来标定 CO 的量。在采谱前薄层溶液中不存在 CO_2 , 红外光谱所检测到的 CO_2 全部为 CO_{ad} 在参考电位下氧化产生。 CO_2 属于溶液相物种, 其吸收谱峰的积分强度 (A_{CO_2}) 与它的量成正比。据此, 我们定义 Pt 电极上 CO_{ad} 的谱峰积分强度与 CO_2 的谱峰积分强度之比为 CO_{ad} 的归一化积分强度, 即:

$$(N_{A_{\text{CO}_{\text{ad}}}})_{\text{Pt}} = (A_{\text{CO}_{\text{ad}}} / A_{\text{CO}_2})_{\text{Pt}} \quad (2.2)$$

为了定量地计算 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上吸附态 CO 的红外增强效应, 吸附在 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上的 CO_{ad} 的红外吸收相对于吸附在本体 Pt 电极上 CO_{ad} 的红外吸收的增强因子可定义为 [3-5]:

$$\Delta_{IR} = \frac{(N_{A_{COad}})_{Pt_{nm}/GC}}{(N_{A_{COad}})_{Pt}} = \frac{A_{Pt_{nm}/GC}^{CO_{ad}}}{A_{Pt_{nm}/GC}^{CO_2}} \cdot \frac{A_{Pt}^{CO_2}}{A_{Pt}^{CO_{ad}}} \quad (2.3)$$

其中, $A_{Pt_{nm}/GC}^{CO_{ad}}$ 和 $A_{Pt_{nm}/GC}^{CO_2}$ 分别为 Pt_{nm}/GC 电极的 MS-FTIR 谱图中 CO_{ad} 和 CO_2 谱峰的积分强度; $A_{Pt}^{CO_{ad}}$ 和 $A_{Pt}^{CO_2}$ 是本体 Pt 电极的 MS-FTIR 谱图中 CO_{ad} 和 CO_2 谱峰的积分强度。显然, Δ_{IR} 已扣除了表面 CO_{ad} 浓度因素的影响, 即表示等量的 CO_{ad} 在 Pt_{nm}/GC 电极上相对于在本体 Pt 电极上红外吸收的增强效应。

§ 2.4 拉曼光谱实验

拉曼光谱实验使用法国 Dilor 公司生产的 LabRam I 型共焦显微拉曼谱仪 [6]。该显微拉曼系统配备 Olympus BX40 显微镜, 物镜为 50 倍的长焦距镜头, 谱仪入口狭缝宽度为 200 μm , 激光波长为 632.8 nm, 到达样品的功率为 3 mW。原位拉曼实验的电位控制使用 XHD-II 型恒电位仪 (厦门大学)。

§ 2.5 扫描电子显微镜 (SEM)

负载在 GC 电极上的 Pt、Pd 等纳米粒子的形貌观察在德国里奥 (LEO) 公司生产的 LEO1530 场发射扫描电子显微镜上进行, 测试时所用的加速电压为 20 kV。X 射线能谱 (EDS) 的测量也在该电镜上进行。

§ 2.6 透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)

化学合成的 Au-Pt 纳米粒子样品经超声分散, 以 300 目铜网捞取。对于负载在 GC 电极上的 Pt、Pd 等纳米粒子, 在电极表面滴加无水乙醇, 再用刀片刮取, 以 300 目铜网蘸取。铜网支持膜为聚乙烯醇缩甲醛, 表面喷碳膜加强。纳米粒子的形貌观察在 JEOL 公司的 JEM-100CX II 透射电子显微镜 (TEM) 上进行, 加速电压为 100 kV。

Pt 纳米球、Pt 二十四面体等纳米粒子的结构分析采用荷兰 Philips-FEI 公司的 TECNAI F-30 高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 进行, 测试时所用的加速电压为 300 kV。高分辨像的观察及选区电子衍射实验均在 HRTEM 上进行。

Pt 二十四面体的热稳定性分析采用原位 HRTEM (JEOL 4000EX, 400 kV) 进行, 以 7°C/ min 的速度边升高温度边进行 HRTEM 观察 (美国佐治亚理工大学的王中林课题组表征)。

§ 2.7 粉末 X 射线衍射 (XRD)

负载在 GC 电极上的 Pt、Pd 等纳米粒子的 X 射线衍射实验在 X'Pert Pro 型多功能衍射仪上进行, 用 Cu Ka 发射源, 管流 30~50 mA, 管压 40 kV, 扫描速度 6° /min, 扫描范围 30~90° 。

参考文献:

- [1] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 107: 205-209.
- [2] 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]. *Electrochim. Acta*, 1996, 41(6): 803-809.
- [3] G. Q. Lu, S. G. Sun, L. R. Cai, S. P. Chen, Z. W. Tian, K. K. Shiu, 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.
- [4] S. G. Sun, A. C. Chen, In situ FTIRS features during oxygen adsorption and carbon monoxide oxidation at a platinum electrode in alkaline solution [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 323: 319-328.
- [5] S. G. Sun, Y. Lin, Kinetics aspects of oxidation of isopropanol on Pt electrode investigated by in situ time-resolved FTIR spectroscopy [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 375: 401-404.
- [6] B. Ren, X.Q. Li, C.X. She, D.Y. Wu, Z.Q. Tian, Surface Raman spectroscopy as a versatile technique to study methanol oxidation on rough Pt electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 46(2-3): 193-205.

第三章 二十四面体 Pt 纳米催化剂制备与性能

Pt 纳米材料是燃料电池、石油化工、汽车尾气净化等领域中广泛使用的催化剂 [1-3]。由于 Pt 的资源匮乏、价格昂贵, 如何进一步提高 Pt 纳米材料的催化活性、稳定性和利用效率一直是催化、电催化领域中的关键问题。通常, 纳米粒子的催化活性、选择性可通过改变其组成 [4,5] 或形状 [6-8] 加以调控。基础研究表明, Pt 族金属高指数晶面的催化活性和稳定性明显优于 {111}、{100} 等低指数晶面 [9-13]。因此, 制备表面为高指数晶面结构的纳米晶粒, 是显著提高催化剂活性和稳定性的重要途径。然而, 在晶体生长过程中, 沿高指数晶面方向的生长速度远快于沿低指数晶面方向, 从而导致高指数晶面趋于消失, 最终得到的是表面为 {111}、{100} 等低指数晶面的粒子 [14], 如 1996 年 El-Sayed 等开创性合成的 Pt 立方体、四面体 [15]。迄今为止, 文献报道的 Pt 纳米粒子表面均为 {111} 和 {100} 晶面 [16-18], 从未见到高指数晶面结构的 Pt 纳米粒子的报道。其它过渡金属纳米粒子表面也大多为 {111}、{100} 及 {110} 低指数晶面 [19-22]。因此, 对纳米粒子表面结构的控制, 尤其是制备高指数晶面结构的粒子, 是纳米材料合成中的一个重大的挑战。

电化学方法是一种实现纳米粒子形状控制合成的有力手段, 因为它很容易通过改变电极电位, 调节纳米晶体的生长速度。现有文献已指明采用合适的电化学方法可以制得高指数晶面, 如 Arvia 等通过方波电位方法处理本体 Pt 电极, 制备了具有晶面择优取向的电极 [23], 有些形成了高指数晶面 [24]。但由于本体 Pt 电极价格贵且表面积小, 这个方法不可能用于实际催化剂体系。

本章中我们发展了一种纳米晶体表面结构控制和生长的新方法, 以 GC 为基底, 通过方波电位处理金属纳米粒子, 制备高指数晶面围成的金属纳米晶体。我们利用这种方法成功制备了 Pt 二十四面体、Pt 凹四十八面体等纳米晶体。Pt 二十四面体表面为 {730} 等高指数晶面, 研究表明, 它对甲酸、乙醇等有机燃料小分子的电氧化有很高的催化活性, 同时具有很好的热稳定性和化学稳定性, 显示了它在燃料电池中的巨大应用前景。

§ 3.1 方波电位方法制备 Pt 二十四面体

Pt 二十四面体的制备过程包括两个步骤：首先在 GC 电极表面电沉积制备亚单层的 Pt 纳米球；然后对这些 Pt 纳米球施加方波电位，Pt 纳米球会逐渐溶解，在 GC 电极表面新形成晶核并长大成为二十四面体形状的纳米晶体。这个过程可以用以下示意图来表示：

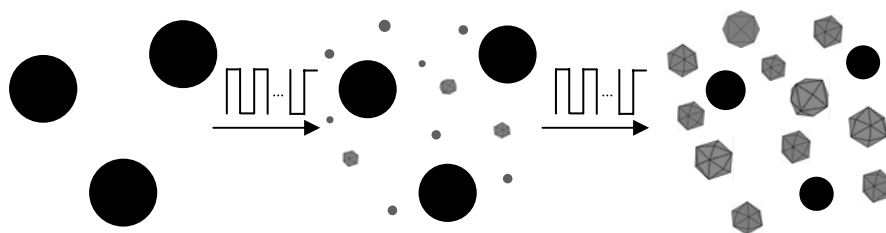


Fig. 3.1 Scheme of electrochemical preparation of Pt tetrahexahedra from Pt nanospheres. Under the influence of the square-wave potential, new Pt nanocrystals of tetrahexahedral shape grow at the expense of the large nanospheres.

§ 3.1.1 亚单层 Pt 纳米球的制备

电结晶过程包含成核和生长两个过程，要制备密度可控、亚单层排列的 Pt 纳米粒子，需要将成核和生长分成两个阶段进行。我们采用脉冲电沉积方法制备 Pt 纳米球，电位波形如图 3.2 所示。在 2 mM K_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4 的镀 Pt 液中，GC 电极首先在 1.20 V 极化 1 s，清洁表面，然后电位阶跃到 -0.30 V，停留 5~20 ms。在这段时间内 PtCl_6^{2-} 快速还原，并在 GC 表面形成 Pt 晶核。然后电位在 0.23 V 与 0.60 V 之间以 100 Hz 的频率反复阶跃，沉积时间为 30 min。由于 Pt 在 GC 上沉积的过电位较高，在 0.23 V 时， PtCl_6^{2-} 仅能在 Pt 晶核上还原使晶核长大，而不能在 GC 上生成新的晶核；在 0.60 V 时， PtCl_6^{2-} 停止还原，还原阶段造成的 Pt 纳米球周围的 PtCl_6^{2-} 的消耗通过扩散得以补充，消除了粒子之间的扩散层交叠的影响 [25]，以制备单分散的 Pt 纳米球。

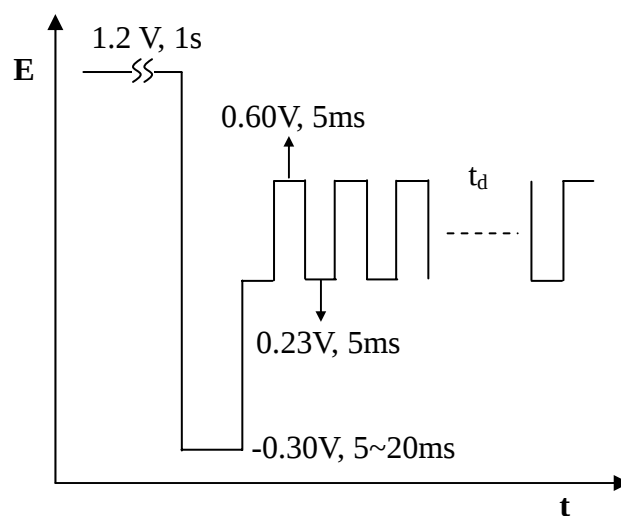


Fig. 3.2 Schematic illustration of pulse waveform for electrodeposition of Pt nanospheres.

图 3.3 a 为脉冲电沉积法制得的 Pt 纳米球的 SEM 图，插图为单个 Pt 纳米球的放大图。Pt 纳米球尺寸非常均匀，粒径约 750 nm，在电极表面的分布密度为 2.1×10^7 个/cm²。实验表明，Pt 纳米球的大小与其生长时间、分布密度等有关，而分布密度可以通过成核时间来控制。图 3.3 b 为 Pt 纳米球边缘的 HRTEM 图，从图中可以看出，Pt 纳米球由一些 5~10 nm 的小粒子组成，这些小粒子大多为<111>取向。插图为 Pt 纳米球的电子衍射花样，环状的衍射花样表明 Pt 纳米球为多晶结构。

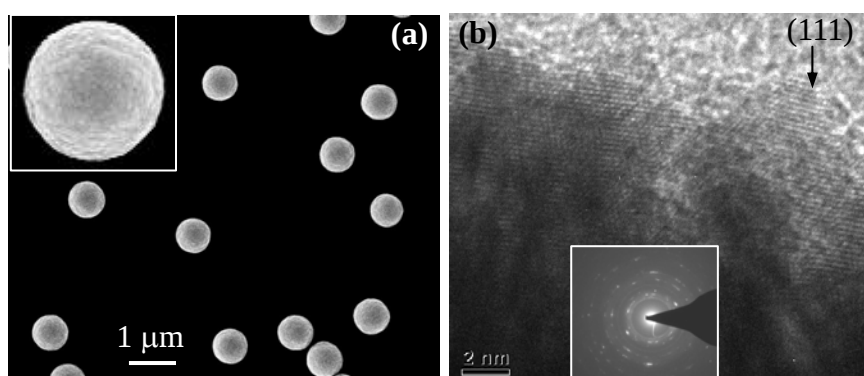


Fig. 3.3 (a) SEM image of the electrodeposited Pt nanospheres on glassy carbon substrate. The inset is an enlarged nanosphere. (b) High-resolution TEM image of the Pt nanosphere. The ring-type diffraction pattern shown in the inset indicates that the nanosphere is of polycrystalline structure.

§ 3.1.2 Pt 二十四面体的制备

对电沉积制得的 Pt 纳米球施加方波电位, 其波形如图 3.4 所示。方波的下限电位 E_l 可在 $-0.20 \sim -0.10$ V 之间变化, 上限电位 $E_u = 1.20$ V, 方波频率 $f = 10$ Hz, 处理时间 t 为 $5 \sim 60$ min, 溶液为 30 mM 抗坏血酸 (AA) + 0.1 M H_2SO_4 。在方波处理过程中, Pt 纳米球逐渐溶解, 而在 GC 电极表面新生成一些二十四面体形状的 Pt 纳米晶体。

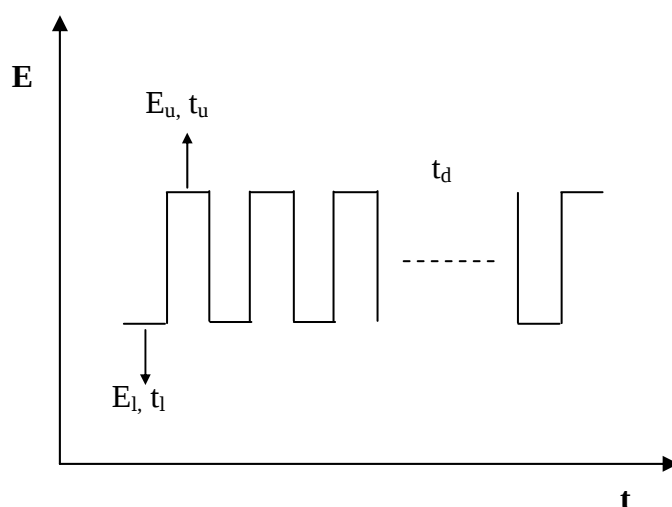


Fig. 3.4 Schematic illustration of square-wave potential applied to Pt nanospheres for preparation of Pt tetrahexahedra.

§ 3.2 Pt 二十四面体的表征

§ 3.2.1 Pt 二十四面体的 SEM 表征

图 3.5 a 为用方波电位处理 Pt 纳米球 60 min 后所制得的 Pt 二十四面体的低倍 SEM 图。图中尺寸较大的粒子为残余的 Pt 纳米球, 平均粒径约为 660 nm, 明显小于原来的 Pt 纳米球。插图为单个 Pt 纳米球的放大的 SEM 图, 观察到在 Pt 纳米球表面形成了很多凹陷和孔洞, 说明在方波处理过程中, Pt 纳米球已发生了溶解。图 3.5 a 中粒径较小、数量较多的为新生成的 Pt 纳米粒子, 对其进行放大, 可明显看到它们具有二十四面体的形状。图 3.5 b 为 Pt 二十四面体放大的 SEM 图, 它们的粒径为 217 ± 23 nm。图 3.5 c 和 d 分别为从接近三重轴和四重轴方向观察 Pt 二十四面

体，与二十四面体的几何模型图非常吻合 (图 3.5 e)。二十四面体形状相当于在立方体的每个面上都长出一个四方锥，总共 24 个面。这种形状的晶体在自然界中仅偶尔见于萤石和金刚石中，金属中极为稀少，据我们所知，仅在金矿和铜矿中发现二十四面体形状的晶体 [26,27]。在 SEM 图中，我们还观察到部分 Pt 二十四面体上四方锥的顶点处不是一个点，而是一条短线 (图 3.5 f)，这是由于基底效应导致二十四面体的各个晶面大小不等所致。

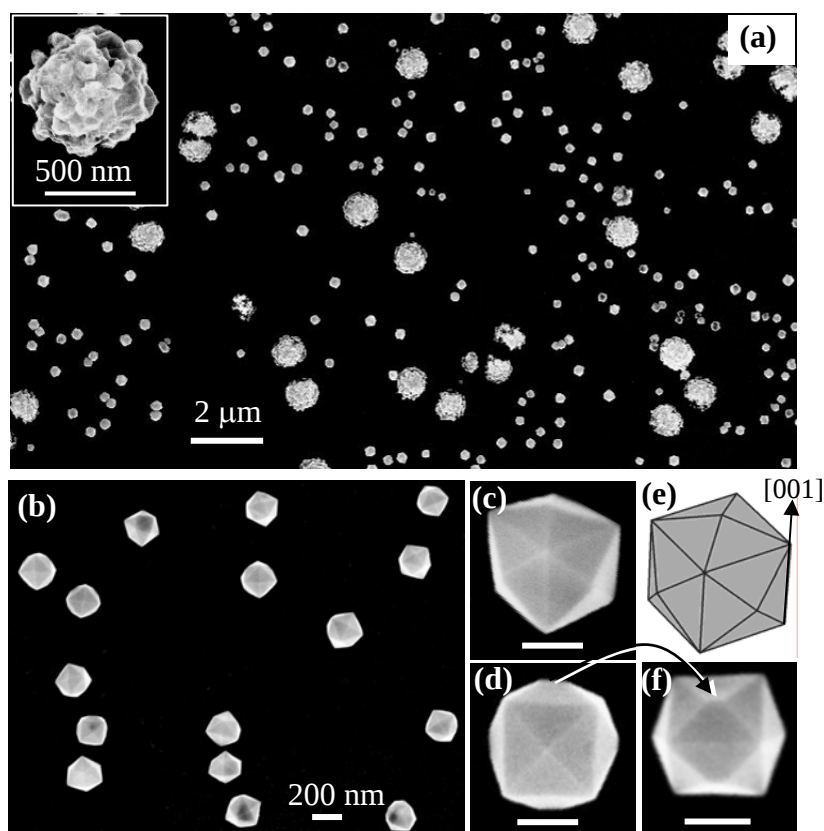


Fig. 3.5 (a) SEM image of Pt tetrahexahedra (small particles) and residual Pt nanospheres (large particles) after square-wave potential treatment. The inset is an enlarged residual “skeletons” of the Pt nanosphere. (b) Low-magnification SEM image of Pt tetrahexahedra with growth time of 60 min. (c and d) High-magnification SEM images of Pt tetrahexahedra viewed down along different orientations, showing the shape of tetrahexahedron. (e) Geometrical model of an ideal tetrahexahedron. (f) High-magnification SEM image of a Pt tetrahexahedron, Scale bars in (c), (d), and (f), 100 nm.

对电极表面上新生成的 Pt 纳米粒子的形状进行统计, 发现超过 90% 的粒子形状为二十四面体 (图 3.6), 其余的粒子为二十四面体的团聚体以及一些不规则形状的纳米粒子。

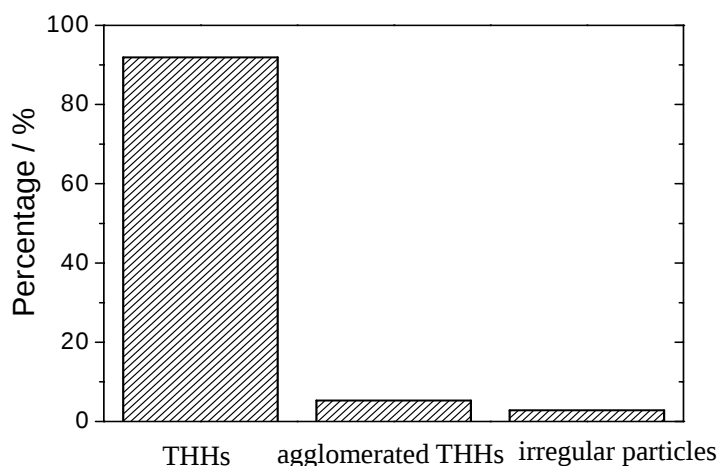


Fig. 3.6 Morphological distribution of newly grown Pt nanocrystals. More than 90 percent of the particles are of tetrahedral shape.

§ 3.2.2 Pt 二十四面体的 HRTEM 表征

二十四面体具有 Oh 点群对称性, 属于 Catalan 几何体, 或阿基米德对偶体。二十四面体形状的晶体是由 24 个高指数晶面 $\{hk0\}$ ($h>k>0$) 围成的 [28]。为了确定 Pt 二十四面体的晶面指数, 对其进行 HRTEM 表征。当沿 $\langle 001 \rangle$ 方向 (锥顶方向) 观察时, 二十四面体边缘有八个面的投影为直线, 它们围成一个八边形 (图 3.7 插图)。根据电子衍射或者测量晶面夹角可以确定晶面指数。图 3.7 a 为电子束沿 $[001]$ 方向入射时得到的 Pt 二十四面体的 TEM 图, 其边缘面的投影也围成了八边形的形状。图 3.7 b 是相应的选区电子衍射花样, 具有四重对称结构, 表明 Pt 二十四面体为单晶结构。对图 3.7 a 中的矩形区域进行放大, 得到如图 3.7 c 所示的 HRTEM 图像, 晶格条纹间距为 0.20 nm, 对应于 Pt 的 $\{200\}$ 晶面间距。我们采用测量晶面夹角的方法, 来确定围成 Pt 二十四面体晶面的指数, 即 h 、 k 的值。Pt 二十四面体边缘八个晶面的夹角如图 3.7 d 所示, 几种高指数晶面相应夹角的理论值如表 3.1 所示。通过对比测量值与理论值, 我们发现, Pt 二十四面体上晶面间的夹角与 Pt(730) 晶面间的夹角非常接近, 因此, 围成这个 Pt 二十四面体的晶面为 $\{730\}$ 。

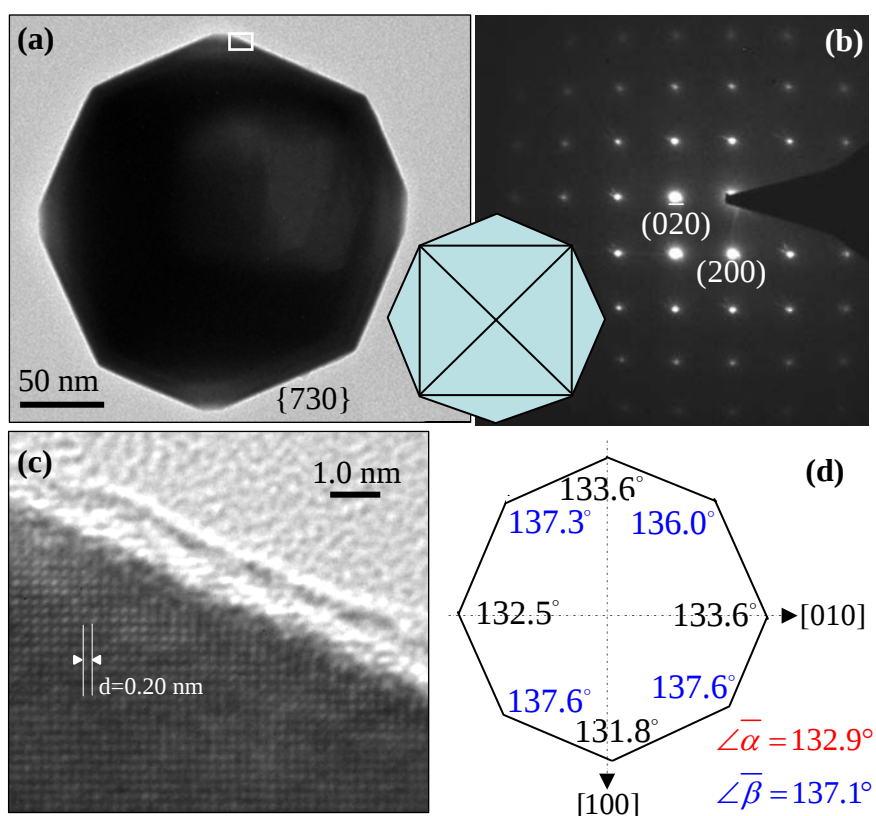


Fig. 3.7 (a) TEM image of Pt tetrahexahedron recorded along [001] direction. The inset is a [001] projected model of a tetrahexahedron. (b) Corresponding SAED pattern. (c) High-resolution TEM image recorded from the boxed area marked in (a). (d) The measured interfacial angles of the Pt tetrahexahedron.

Table 3.1 Theoretical interfacial angles of tetrahexahedron bounded by different facets.

Angle {hkl}	α	β
{210}	126.87°	143.13°
{730}	133.60°	136.40°
{520}	136.40°	133.60°
{310}	143.13°	126.87°

图 3.8 a 为 Pt(730)晶面的原子排列模型。Pt(730)晶面可分解为两个(210)对称结构的小晶面及一个(310)对称结构的小晶面，是一种多原子高度台阶的阶梯晶面

[10], 它的台阶原子密度为 5.12×10^{14} 个/ cm^2 , 台阶原子占表面原子的 43%。我们在另外一个 Pt 二十四面体的 HRTEM 图像中观察到了这种(210)及(310)的台阶 (图 3.8 b, 美国佐治亚理工学院王中林教授研究组表征)。我们还对其它一些样品进行了观察, 发现除了{730}晶面外, 还存在{520}, {210}和{310}等晶面 (图 3.9), 这说明我们制备的 Pt 二十四面体由{730}及其邻近的晶面围成。

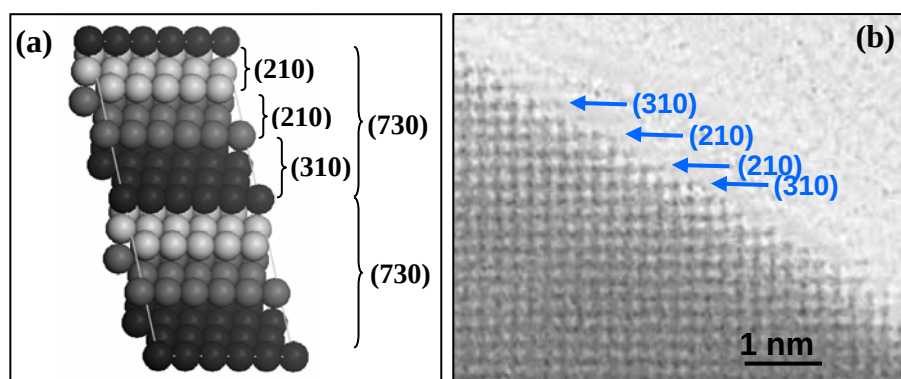


Fig. 3.8 (a) Atomic model of Pt(730) plane. The (730) surface is made of (210) and (310) subfacets. (b) HRTEM image recorded from another Pt tetrahexahedron to reveal surface atomic steps in the areas made of (210) and (310) subfacets (characterized by Prof. Wang's group).

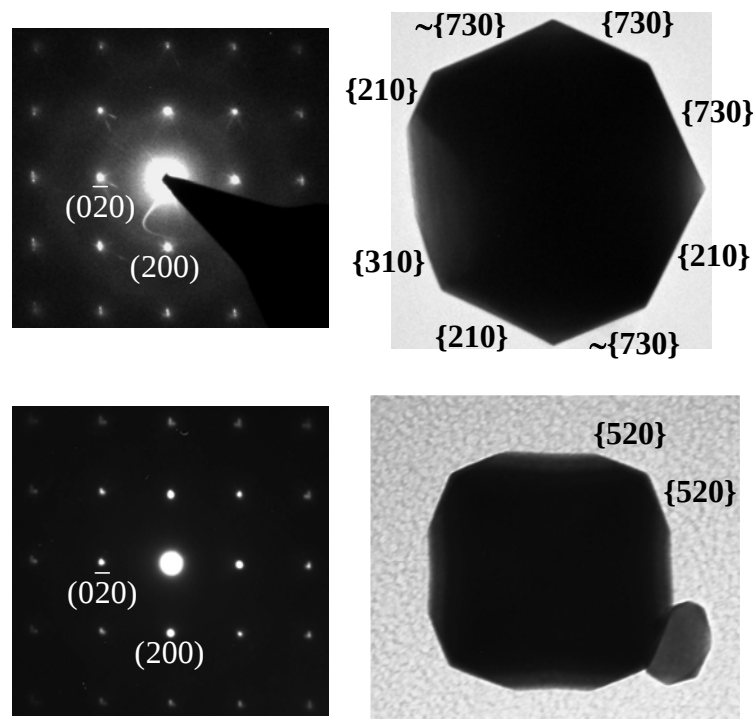


Fig. 3.9 SAED patterns and TEM images of another two Pt tetrahexahedra.

§ 3.2.3 Pt 二十四面体的循环伏安 (CV) 表征

HRTEM 仅能给出样品上少数粒子的结构信息, 而电化学方法则可以从整体上反映样品的表面结构信息。文献结果表明, 每个 Pt 单晶面在硫酸溶液中的循环伏安曲线都有其特征的氢、氧吸脱附电流峰 [29]。图 3.10 a 是本体 Pt(210)单晶电极与多晶球电极的循环伏安曲线。虽然 Pt(210)单晶电极上的氢区特征与多晶球类似, 氧区却存在着明显差异。在 Pt(210)上, 氧在较低电位时已发生明显的吸脱附 (图 3.10 a), 这是因为 Pt(210)晶面有高密度的台阶原子, 其配位数很少 ($CN = 6$), 化学活性高, 很容易吸附氧 [29]。比较 Pt 二十四面体纳米粒子与 Pt 纳米球的循环伏安曲线 (图 3.10 b), 也观察到氧在较低电位时已在 Pt 二十四面体上发生明显的吸脱附, 这与在 Pt(210)晶面上的行为是类似的。以上结果说明所制备的 Pt 二十四面体表面具有高密度的台阶原子, 为高指数晶面结构, 与前面的 HRTEM 结果相一致。

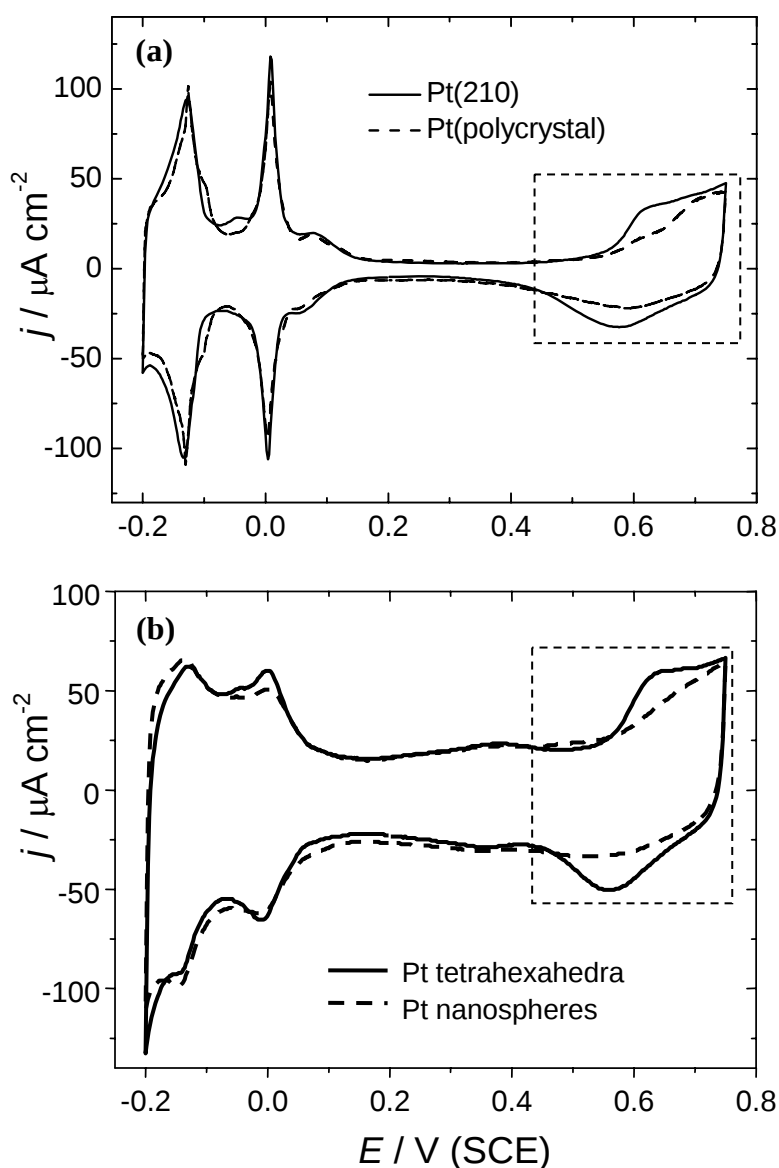


Fig. 3.10 (a) Comparison of cyclic voltammograms (CVs) of (a) bulk Pt(210) and bulk polycrystalline Pt cleaned by flame and cooled in air, and (b) Pt tetrahedra and Pt nanospheres on GC surface in 0.5 M H₂SO₄, scan rate: 50 mV s⁻¹.

§ 3.3 Pt 二十四面体的尺寸控制

Pt 二十四面体粒径可由方波处理时间来控制。图 3.11 a, b, c, d 是方波处理时间分别为 10, 30, 40, 50 min 时制备的 Pt 二十四面体的 SEM 图。它们的平均粒径分别为 53, 100, 126, 144 nm。图 3.11 e 为相应的 Pt 二十四面体的粒径分布图, 粒径的相

对标准偏差分别为 12%, 10%, 14%, 14%, 这说明 Pt 二十四面体的粒径比较均匀。减少方波处理时间, 可以制备粒径更小的二十四面体, 目前所制得的最小粒径的 Pt 二十四面体约为 20 nm (图 3.12)。与 2~5 nm 的商业 Pt 催化剂相比, Pt 二十四面体的尺寸仍偏大。

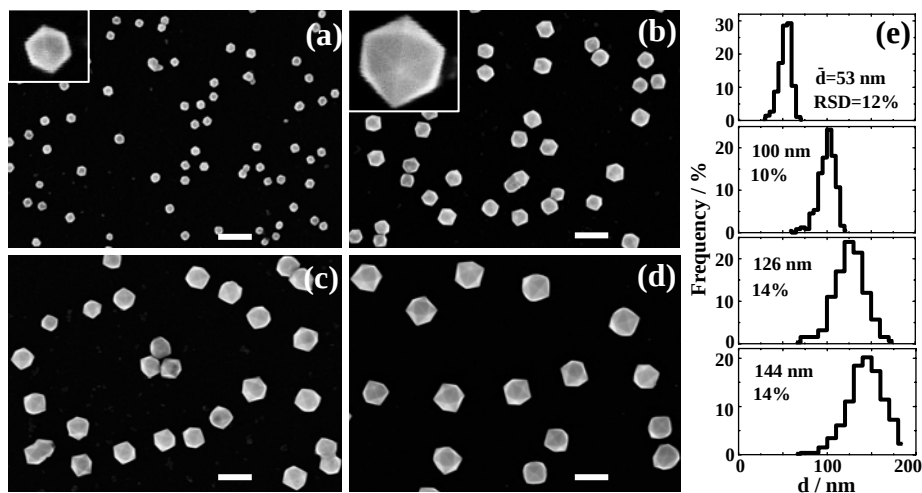


Fig. 3.11 Size control of Pt tetrahexahedra. SEM images of Pt tetrahexahedra grown at (a) 10, (b) 30, (c) 40 and (d) 50 min. The insets of (a) and (b) is the high-magnification SEM images to confirm the shape of tetrahexahedron. Scale bars, 200 nm. (e) Size distribution of Pt tetrahexahedron in a, b, c and d, respectively.

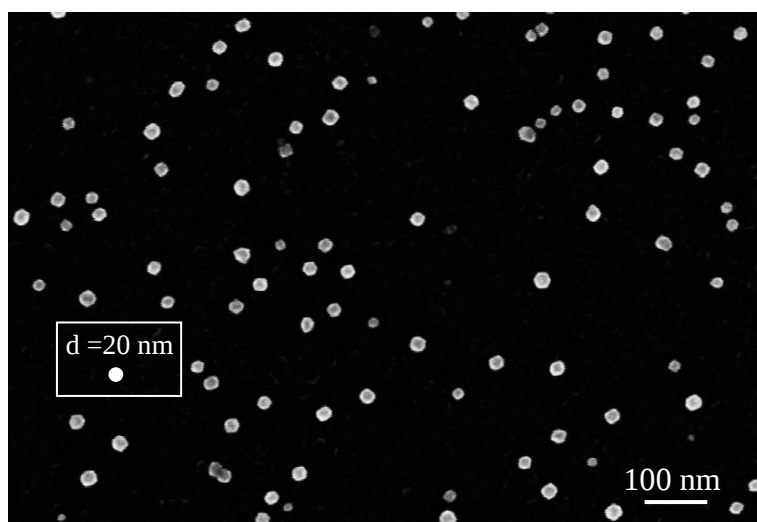


Fig. 3.12 SEM image of the smallest Pt tetrahexahedra of ~20 nm. A nanosphere of 20 nm in diameter is schematically represented by a disc in the rectangular.

§ 3.4 Pt 二十四面体生长过程及机理研究

了解 Pt 二十四面体的生长机理对优化其制备条件和将该方法拓展到其它金属具有重要意义。Pt 二十四面体的生长过程可归纳为：通过施加方波电位，Pt 纳米球发生溶解，在 GC 电极表面形成晶核并长大成为二十四面体。这个过程中有两个关键问题，即：Pt 晶核是如何形成并长大的？为什么长成的粒子是二十四面体（即表面为高指数晶面）？为此，我们考察了二十四面体的生长过程，以及方波电位和抗坏血酸等因素的影响。

§ 3.4.1 Pt 二十四面体的成核-生长过程

图 3.13 是方波处理过程中 Pt 纳米球及新生成的二十四面体的 SEM 图，处理时间依次为 5, 20, 30 min。可以看出，随着方波电位施加时间的增加，Pt 纳米球逐渐溶解，表面产生越来越多、越来越大的凹陷和孔洞，Pt 二十四面体则逐渐长大。

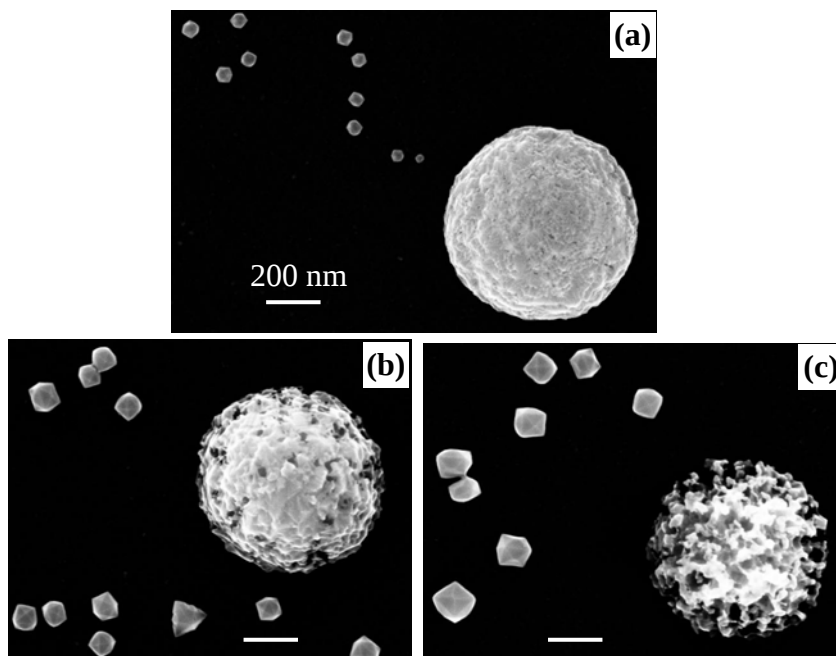


Fig. 3.13 SEM images of Pt nanospheres and tetrahexahedra obtained at different square-wave time. (a) 5 min, (b) 20 min, (c) 30 min. Scale bars: 200 nm.

从纳米球变成二十四面体, Pt 是以何种方式迁移呢? 我们观察到有些样品中在电极表面没有 Pt 纳米球沉积的区域仍然可以生长出大量的 Pt 二十四面体, 这些 Pt 二十四面体与离它们最近的 Pt 纳米球之间的距离甚至可达 $50\ \mu\text{m}$ (图 3.14)。这么远的距离不可能是通过 Pt 原子在 GC 表面迁移达到的, 而极有可能是通过 Pt 离子在溶液中的扩散来实现的。为此, 对方波处理后的溶液进行等离子原子发射光谱 (ICP) 分析。为了排除 Pt 纳米球可能从电极表面脱落并转移到溶液中的影响, 我们还测量了较低方波上限电位 ($0.60\ \text{V}$, 此时 Pt 不会发生溶解) 处理后的溶液作为对比 (图 3.15)。图 3.15 中样品 1 的方波上限电位为 $1.20\ \text{V}$, 样品 2 的上限电位为 $0.60\ \text{V}$, 处理时间均为 $20\ \text{min}$ 。样品 1 中 Pt 的浓度约为样品 2 中的 19 倍, 说明 Pt 在 $1.20\ \text{V}$ 时发生明显的氧化溶解, 形成 Pt 离子并扩散到溶液中。因此, Pt 二十四面体的成核-生长过程为: 在方波的上限电位, 即 $1.20\ \text{V}$, Pt 纳米球发生氧化, 部分 Pt 原子被溶解, 形成可溶性的 Pt 离子并扩散到溶液中; 在方波的下限电位 ($-0.10\ \text{V}$), 这些 Pt 离子被还原, 在 GC 表面形成晶核并长大。

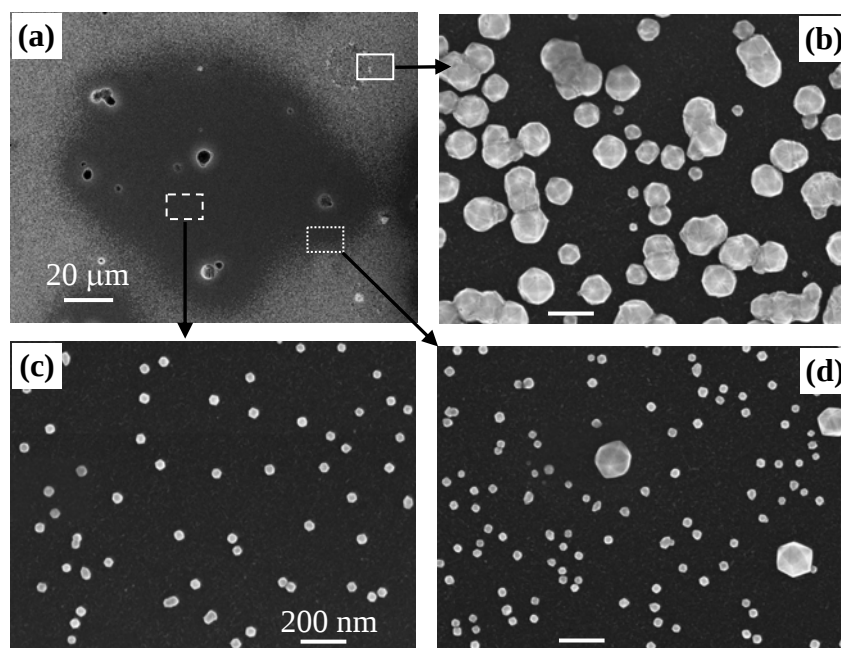


Fig. 3.14 SEM images of Pt nanostructures after square-wave potential treatment. (b), (c) and (d) are the magnified SEM image of the rectangular-marked area in (a). (b) Pt nanospheres; (c) newly grown Pt tetrahedra. (b), (c), (d) are of the same scale bar.

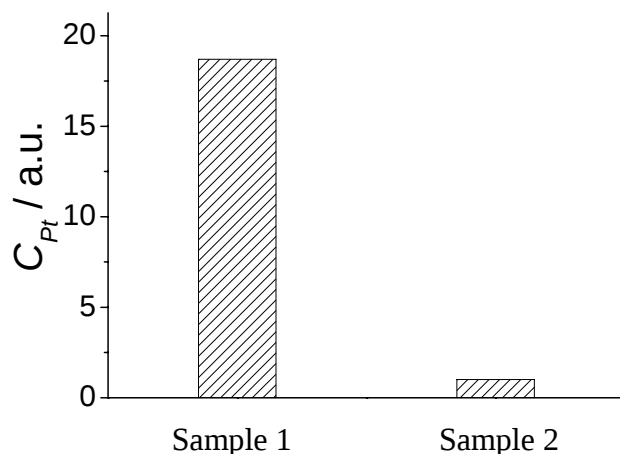


Fig. 3.15 Comparison of Pt concentration in the solution after square-wave potential treatment analyzed by ICP. Sample 1: $E_u = 1.20$ V; Sample 2: $E_u = 0.60$ V.

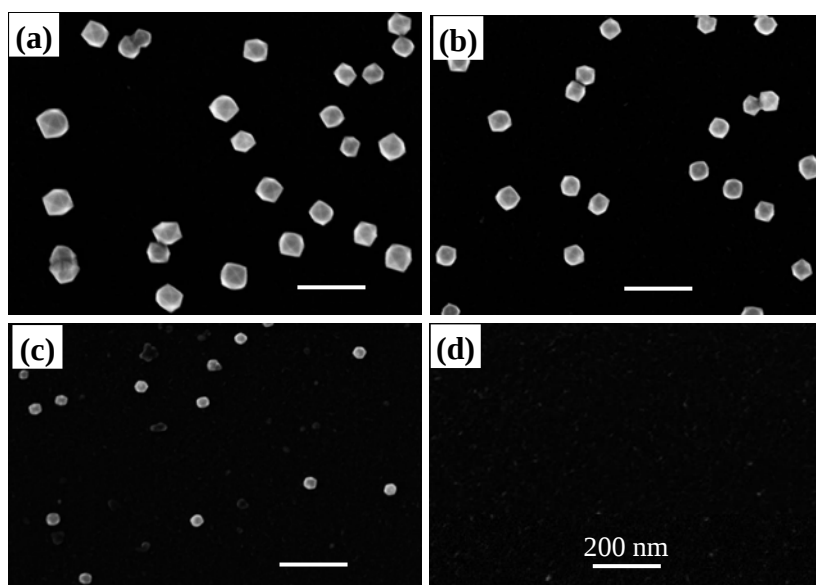


Fig. 3.16 SEM images of Pt tetrahedra grown at different upper potential of square wave. (a) 1.10 V; (b) 1.00 V; (c) 0.90 V; (d) 0.80 V. Scale bars: 200 nm.

方波的上限电位对 Pt 纳米球的氧化溶解及二十四面体的成核-生长有很大的影响。图 3.16 为保持方波下限电位 -0.10 V 不变,降低上限电位制备得到的 Pt 二十四面体的 SEM 图 (方波的频率为 10 Hz, 处理时间为 30 min, 溶液为 30 mM AA + 0.1 M H_2SO_4)。图 3.16 a, b, c 的上限电位分别为 1.10, 1.00, 0.90 V。可以看出,随着方波上限电位的降低, Pt 二十四面体的粒径逐渐变小;在 0.90 V 时,成核数量明显减少。这是因为随上限电位降低, Pt 纳米球的溶解速度减慢,生成的 Pt 离子减少,

因而 Pt 二十四面体的成核数量减少、生长速度减慢。当将方波上限电位变为 0.80 V 时, Pt 纳米球基本不发生溶解, 在 GC 电极表面观察不到新生成的粒子 (图 3.16 d)。Woods [30] 的研究表明, Pt 电极在电位高于 0.85 V 时开始发生溶解, 这与我们的实验结果是一致的。

在方波处理过程中, 净结果是大粒子变成小粒子, 这与通常的大粒子变大、小粒子变小的 Ostwald Ripening 现象相反。我们认为有两个原因, 一是在方波下限电位时, Pt 离子被快速还原, 生长处于扩散控制, 此时小粒子沿径向的生长速度(dr/dt)比大粒子更快 [31,32]; 二是表面结构不同 [33], Pt 二十四面体可能比 Pt 球更难溶解。根据文献 33, Komanicky 等人的研究表明, 在较高的电位下 (1.15 V vs. RHE), 表面原子密度较大的 Pt(111)单晶面的溶解速度很快, 而表面原子密度较小的 Pt(100)及 Pt(110)单晶面, 由于容易吸附氧, 溶解速度明显较慢。目前虽然没有关于高指数晶面在较高电位下溶解行为的研究, 但我们认为由(100)及(110)晶面构成的{hk0}高指数晶面, 其表面原子密度比(100)及(110)晶面都小, 在高电位下的溶解速度应有以下关系: {hk0} < (110) $\approx$ (100) < (111)。

§ 3.4.2 Pt 二十四面体的生长机理

§ 3.4.2.1 抗坏血酸的作用

在纳米粒子的形状控制合成中, 通常要加一些有机添加剂, 如 PVP、聚甲基丙烯酸钠。它们除了起稳定剂作用外, 还通过晶面择优吸附, 改变各晶面的相对生长速度, 从而控制晶体形貌。抗坏血酸对二十四面体的形成是否也起同样作用呢? 我们尝试在 0.1 M H_2SO_4 溶液 (即无抗坏血酸) 进行方波处理, 发现在较短的时间内仍然可以制备得到较小的 (~ 60 nm) Pt 二十四面体 (图 3.17 a)。但当在延长方波处理时间时, 则 Pt 晶体更倾向于沿<111>方向生长, 变成一种花状结构 (图 3.17 b)。这些结果说明抗坏血酸不是形成 Pt 二十四面体的根本原因, 但对于保护二十四面体的晶面有重要作用, 抗坏血酸可能吸附在 Pt 表面, 减慢了 Pt 的沉积速度, 降低了扩散传质对晶体生长的影响, 因此更易制备较大的 Pt 二十四面体。

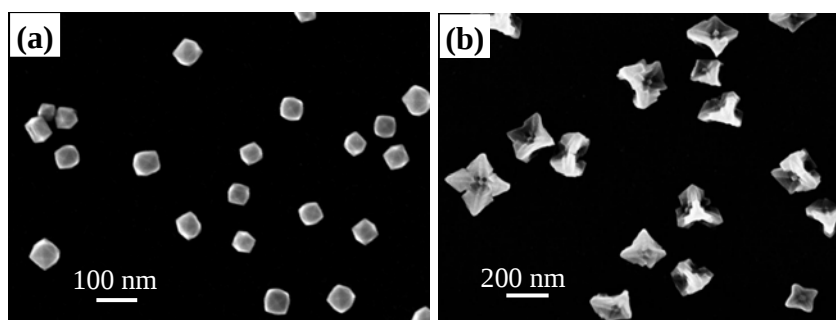


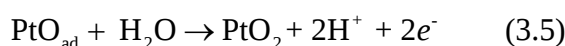
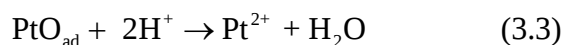
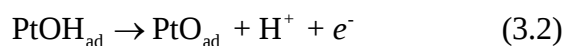
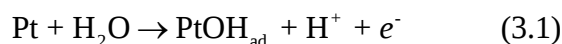
Fig. 3.17 SEM image of Pt nanostructures obtained at different growth time in ascorbic acid free solution. (a) $t = 10$ min; (b) $t = 30$ min.

§ 3.4.2.2 氧的吸脱附对高指数晶面形成的作用

二十四面体形成的本质原因不是抗坏血酸的择优吸附，它应与方波电位有关。方波上限电位为 1.20 V，下限电位为 $-0.20 \sim -0.10$ V，在方波电位的施加过程中，Pt 表面会发生周期性的氧化还原，即氧在 Pt 表面反复吸脱附。

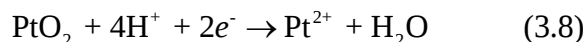
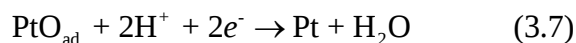
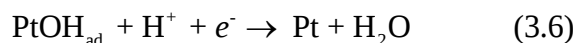
Furuya 等 [34,35] 研究了周期性的氧吸脱附对不同 Pt 单晶面表面结构的影响，结果表明大部分 Pt 单晶面经过长时间的氧吸脱附作用后，表面变为 $\{hk0\}$ 高指数晶面特征，如 Pt(100) 及其附近晶面变为具有 Pt(310) 特征的表面，Pt(111) 及其附近晶面变为具有 Pt(530) 特征的表面，而 Pt(210)、Pt(310) 等晶面则保持不变。我们制备的 Pt 二十四面体表面由 $\{730\}$ 、 $\{520\}$ 、 $\{210\}$ 、 $\{310\}$ 等晶面围成，其中 $\{730\}$ 和 $\{520\}$ 晶面可认为是由 $\{210\}$ 与 $\{310\}$ 对称结构的小晶面组合而成的，因此它们的形成应与氧的吸脱附作用有关。氧在 Pt 表面的吸脱附可以用以下化学反应式来表示：

在方波的上限电位 (1.20 V)，Pt 表面发生氧化，可能会发生以下反应 [30,36]：



其中， PtOH_{ad} 与 PtO_{ad} 是指在 Pt 表面吸附态的氧化物， Pt^{2+} 是溶液相离子， PtO_{ad} 比较稳定且仅有部分 PtO_{ad} 可以通过反应(3.3)的方式溶解。

在方波的下限电位 ($-0.20 \sim -0.10$ V)，发生以下还原反应：



由于方波电位的周期性施加, 化学反应(3.1)-(3.9)反复进行。按照反应(3.1)-(3.5), 在 1.20 V 时 Pt 纳米球被氧化且有部分 Pt 原子溶解为 Pt^{2+} 。而按照反应(3.9), Pt 可以在 GC 表面形成晶核, 且晶核可以通过 Pt^{2+} 的不断还原而长大。反应(3.1)和(3.2)对应于氧在 Pt 上的吸附, 而反应(3.6)和(3.7)对应于氧在 Pt 上的脱附。需要指出的是, Conway 等人的研究工作表明氧在 Pt 表面上的吸附可分为可逆吸附和不可逆吸附, 前者仅在最外层 Pt 原子上吸附, 吸附速度很快 (几十毫秒); 后者是氧原子与 Pt 原子发生交换, 逐渐形成氧化物, 这个过程进行得比较缓慢, 在 1000 s 内, 氧吸附电量与吸附时间的对数值成正比 [36-38]。

氧的吸脱附对不同 Pt 单晶面表面结构的影响不同, 可用以下示意图表示:

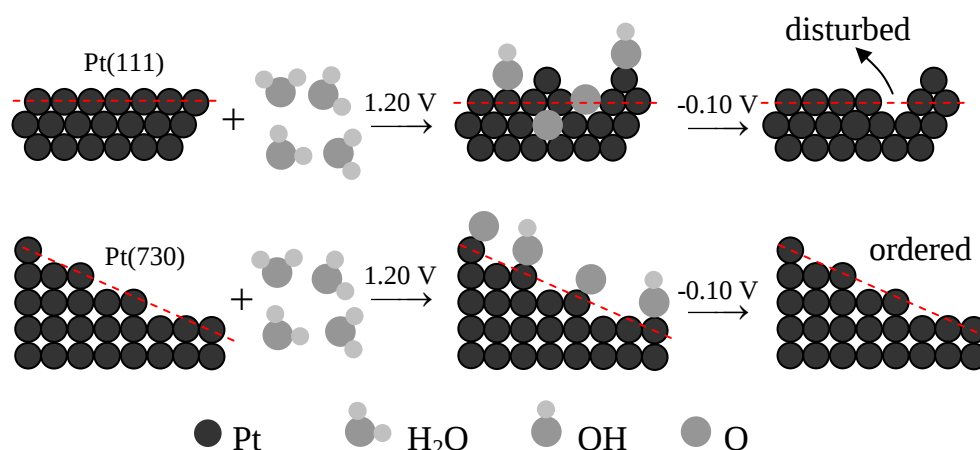


Fig. 3.18 Schematic illustration of different effect of oxygen adsorption/desorption on the surface structure of Pt(111) and Pt(730). The dashed line presents the first layer atoms on the surface.

这个模型与 Furuya 等 [35] 提出的模型类似。氧的吸脱附行为主要与 Pt 单晶面的表面原子配位数有关, 如 Pt(111) 的表面原子的配位数较高 ($\text{CN} = 9$), 氧与其表面原子作用较弱, 更倾向于侵入表面, 将内部的 Pt 原子挤出 (即不可逆吸附); 当氧脱附时, 被挤出 Pt 原子往往不能回到原来的位置, 这样就扰乱了表面的有序结构。而对于 Pt(hk0) 晶面, 如 Pt(730), 表面原子的配位数很低 ($\text{CN} = 6$), 氧倾向于在表

面吸附 (即可逆吸附), 在低电位脱附时就不会扰乱表面, 有序结构得以保持 [35,39]。即在氧的周期性吸脱附条件下, 能够稳定存在的是{730}等高指数晶面, 而不是通常的{111}、{100}等基础晶面。因此, 在方波电位条件下, GC 表面新生成的 Pt 纳米粒子为{730}等高指数晶面围成的二十四面体。虽然 Arvia 等人 [23,24] 也采用方波电位方法, 但他们使用本体 Pt 电极, 由于 Pt 在 Pt 电极表面上为柱状生长模式, 极易成核, 粒子之间相互影响很大, 因而无法得到 Pt 二十四面体。而我们采用低表面能的 GC 电极, Pt 纳米粒子在 GC 表面的生长方式为岛状模式, 成核密度较小, 粒子之间相互影响小, 从而易形成完美的晶体 [40,41]。

§ 3.4.3 机理验证

从以上分析可以得出 Pt 二十四面体 (高指数晶面) 形成的本质原因是周期性的氧吸脱附作用。可以推测, 不使用 Pt 纳米球, 直接在适当浓度的镀 Pt 液中进行方波电沉积, 也应可以得到 Pt 二十四面体。我们采用 GC 电极, 在较稀的镀 Pt 液 ($20\ \mu\text{M K}_2\text{PtCl}_6 + 0.1\ \text{M H}_2\text{SO}_4 + 30\ \text{mM AA}$) 中进行方波电沉积, 方波的上限和下限电位分别为 $-0.20\ \text{V}$ 和 $1.20\ \text{V}$, 频率为 $10\ \text{Hz}$, 沉积时间为 $60\ \text{min}$ 。所得到的 Pt 纳米粒子具有二十四面体的形状, 如图 3.19 a 所示,。而将方波上限电位降至 $0.80\ \text{V}$, 此时由于氧吸脱附作用不显著, 得到的是无规则形状的 Pt 纳米粒子 (图 3.19 b)。这充分证明了氧的吸脱附作用是形成高指数晶面的根本原因。直接方波电沉积可制备 Pt 二十四面体将有助于我们简化制备步骤, 扩大产量, 并易于制备其它金属的高指数晶面结构纳米粒子。

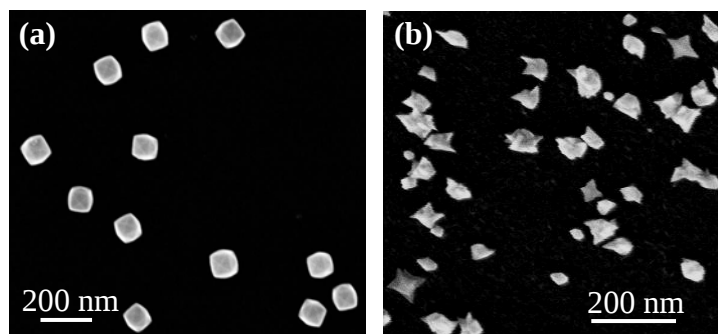


Fig. 3.19 SEM image of Pt nanostructures electrodeposited by square-wave potential in solution of $20\ \mu\text{M K}_2\text{PtCl}_6 + 0.1\ \text{M H}_2\text{SO}_4 + 30\ \text{mM AA}$. (a) Pt tetrahexahedra, $E_u = 1.20\ \text{V}$; (b) irregular Pt nanoparticles, $E_u = 0.80\ \text{V}$.

§ 3.4.4 Pt 二十四面体电化学制备的进一步探索

§ 3.4.4.1 Pt 纳米球的分布密度对二十四面体成核-生长的影响

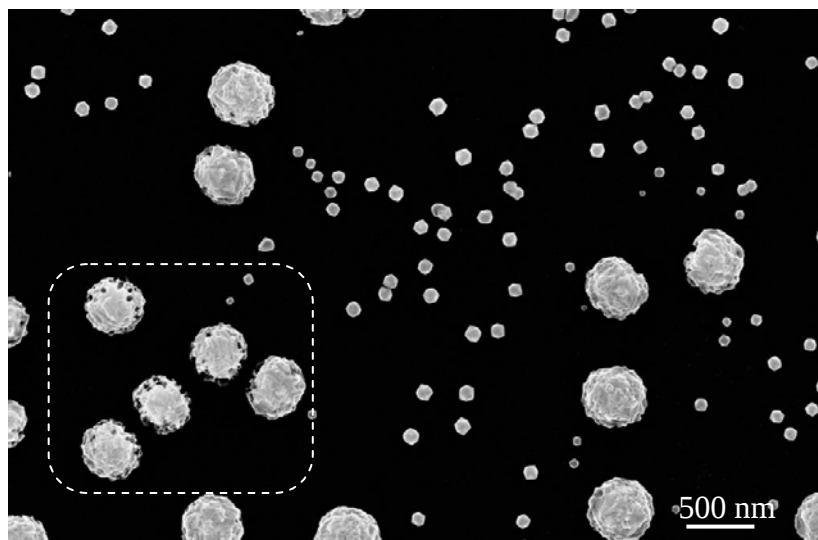


Fig 3.20 SEM image of Pt tetrahedra (small particles) and residual Pt nanospheres (large particles) after square-wave potential treatment, $t=30$ min.

当 Pt 纳米球的分布密度为 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8$ 个/ cm^2 ，在 GC 表面的覆盖度为 5~15% 时，比较有利于制备 Pt 二十四面体。Pt 纳米球分布密度太大时，不利于二十四面体的成核-生长。图 3.20 为方波处理 Pt 纳米球 30 min 后所得的电极表面的低倍 SEM 图。可以观察到，当 Pt 纳米球的分布密度较合适时，GC 表面有大量的二十四面体晶体生成。但位于 SEM 图左下角的 Pt 纳米球的分布密度太大 (用矩形框标出)，在这个区域基本没有 Pt 二十四面体生成。我们详细研究了 Pt 纳米球分布密度太大和太小时对二十四面体成核-生长的影响。

(1) Pt 纳米球的分布密度非常大

图 3.21 为对分布密度很大的 Pt 纳米球 (分布密度约为 6×10^8 个/ cm^2) 进行方波处理 30 min 后得到的电极表面 SEM 图，可以观察到，在 Pt 纳米球之间基本没有二十四面体生成。但 Pt 纳米球表面上出现一些小晶面，这些晶面的交点具有三重和四重对称性，非常类似于二十四面体的顶点，说明 Pt 纳米球本身被晶化，倾向于变为二十四面体的形状。

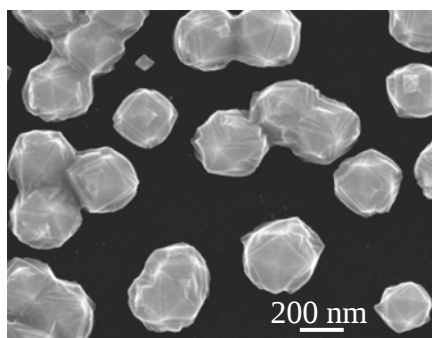


Fig 3.21 SEM image of the resultant Pt nanostructures after square-wave potential treatment of Pt nanospheres with high distribution density, $t=30$ min.

图 3.22 为溶液中无抗坏血酸, 即仅在 $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中对分布密集的 Pt 纳米球进行方波处理后的 SEM 图, 可以观察到, Pt 纳米球也倾向于变为二十四面体的形状。比较图 3.22 a 与 b, 还可发现粒径较小 (如粒径 $< 200\text{ nm}$) 的 Pt 纳米球更易变为二十四面体的形状。

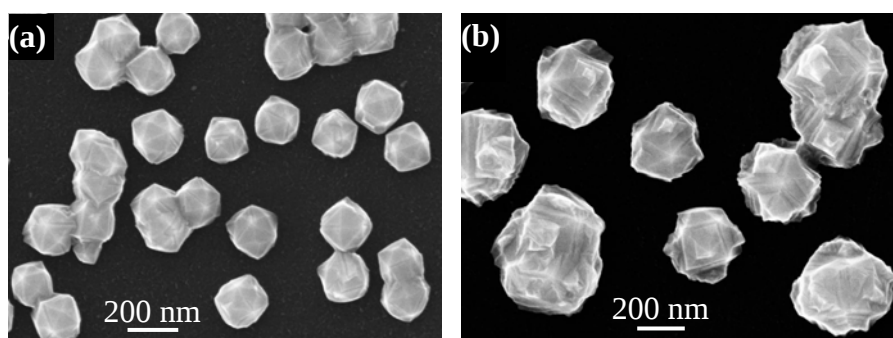


Fig 3.22 SEM image of the resultant Pt nanostructures after square-wave potential treatment of Pt nanospheres in $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$. (a) 15 min; (b) 30 min.

(2) Pt 纳米球的分布密度非常小

当 Pt 纳米球的分布密度非常小时 (分布密度约为 1×10^6 个/ cm^2), 在方波电位处理初期, 表面会有粒径较小的二十四面体生成; 但随时间延长, 小二十四面体会逐渐生长为花状结构。图 3.23 为对分布较稀疏的 Pt 纳米球进行方波电位处理 60 min 后的 SEM 图, 可观察到, 电极表面生长出一些花状结构的 Pt 纳米晶体。图 3.23 c, d, e, f 分别为从不同的角度观察 Pt 纳米花, 可以看出花状结构是二十四面体部分溶解并沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长而形成的: 四方锥顶点周围被部分溶解, 在 $\langle 100 \rangle$ 方向形成一个较小的四方锥; 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向朝外生长, 形成小的二十四面体 (花瓣)。

Pt 二十四面体向纳米花转变主要与扩散传质有关。制备 Pt 二十四面体时, 晶体的溶解与沉积过程是随方波电位交替进行。粒子增大还是减小和粒子的生长与溶解的相对速度有关。当 Pt 纳米球的分布较稀疏时, 电极表面附近 Pt 离子的浓度较低, 扩散传质对晶体生长影响很大。二十四面体上曲率半径较小的位置, 如顶点, 扩散传质的速度较大, 生长速度也较快, 生长速度大于溶解速度, 表现为长大; 对于扩散传质速度较慢的其它位置, 生长速度小于溶解速度, 表现为溶解而趋于消失, 这样便形成花状结构。由于方波电位的周期性施加, 氧在 Pt 表面反复吸脱附, 使得只有{hk0}晶面才能稳定存在, 因此在花状结构中仍会形成小二十四面体的形状。

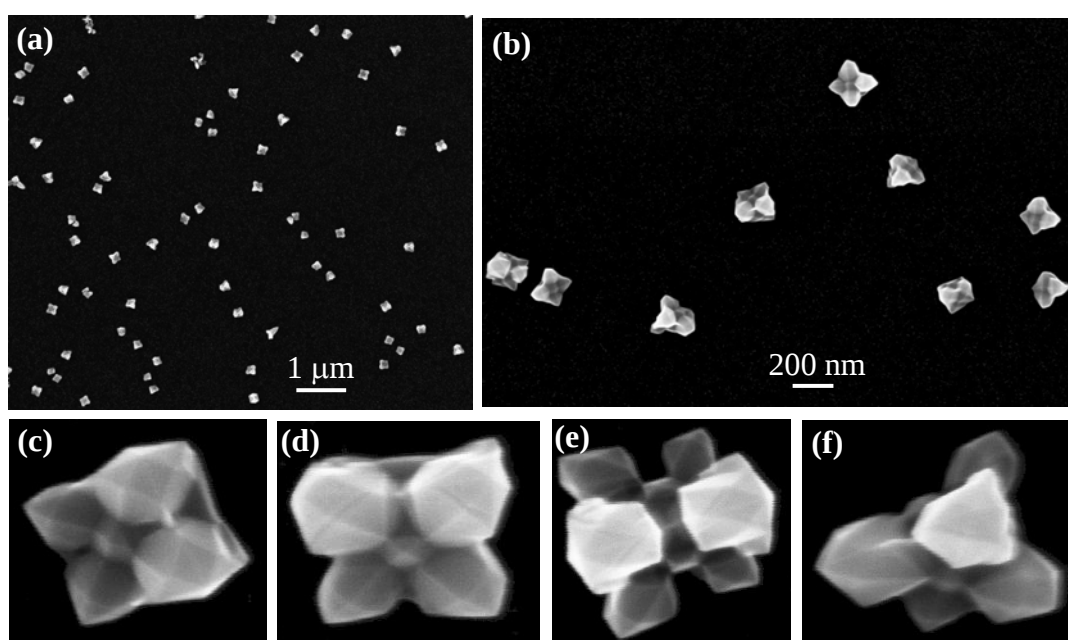


Fig 3.23 SEM image of flower-like structures obtained from square-wave potential treatment of Pt nanospheres with low density, $E_l=-0.20$, $E_u=1.20$ V, $t=60$ min.

增大 Pt 纳米球的密度或减少新生成的 Pt 二十四面体的成核密度, 则可以减弱扩散传质对晶体生长的影响, 仅生成二十四面体而不形成花状结构。如将方波的下限电位由 -0.20 V 改为 -0.10 V, 可以减少成核密度, 得到形状完美的 Pt 二十四面体。

§ 3.4.4.2 长时间方波处理对产物形貌的影响

在 § 3.3 中已指出, 在一定的时间内 (如 ≤ 60 min), 可以通过控制方波处理时间来调控 Pt 二十四面体的粒径。但若对 Pt 纳米球施加方波电位的时间过长, 则 Pt

二十四面体不但粒径增大,而且形貌也会发生变化。图 3.24 为方波处理 2 h 后得到的产物的 SEM 图,可以看出, Pt 二十四面体已变为粒径较大的花状结构,中心部位已被溶解。这是由于方波处理时间过长时,电极表面附近溶液中的 Pt 离子浓度减少,晶体上不同曲率位置的扩散传质速度不同引起的。

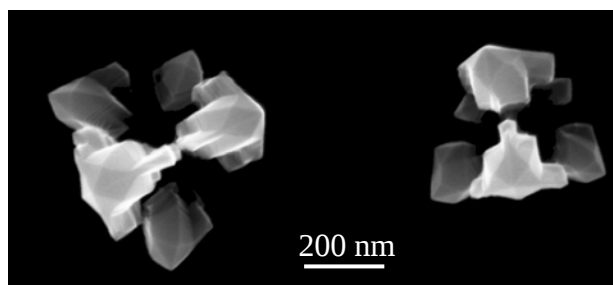


Fig 3.24 SEM image of the resultant flower-like structure after two hours of square-wave potential treatment. ($E_l=-0.20$ V, $E_u=1.20$ V, $f=10$ Hz, $t=2$ h)

图 3.25 中箭头所标示的各个粒子可以在一定程度上显示 Pt 二十四面体向花状结构转化的过程。

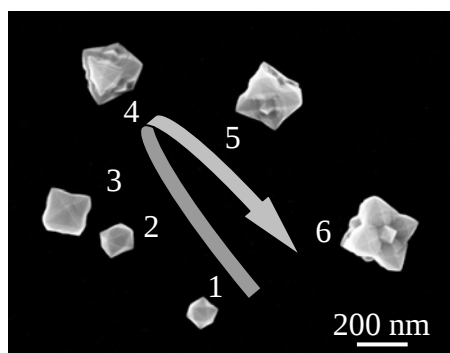


Fig 3.25 SEM image of the transformation of Pt tetrahexahedron to flower-like structure.

若扩散传质对晶体生长的影响不显著 (如方波的下限电位为 -0.10 V 时, Pt 离子的还原速度较慢), 当方波处理时间过长时, 则 Pt 二十四面体易发生溶解甚至形成空心结构, 但不会形成花状结构。图 3.26 为方波处理时间为 1.5 h 时得到的 Pt 二十四面体的 SEM 图。可以观察到, 有很多 Pt 二十四面体已发生溶解, 表面形成孔洞 (如图中用矩形框标出的粒子)。这可能是因为方波处理时间过长时, Pt 二十四面体周围 Pt 离子的浓度减少, Pt 二十四面体的生长速度减慢, 导致生长 (沉积) 速度