

Fig. 5.4 (a), (b) Two typical SAED pattern of the Pd nanorod, demonstrating that the nanorod has a fivefold twinned structure.

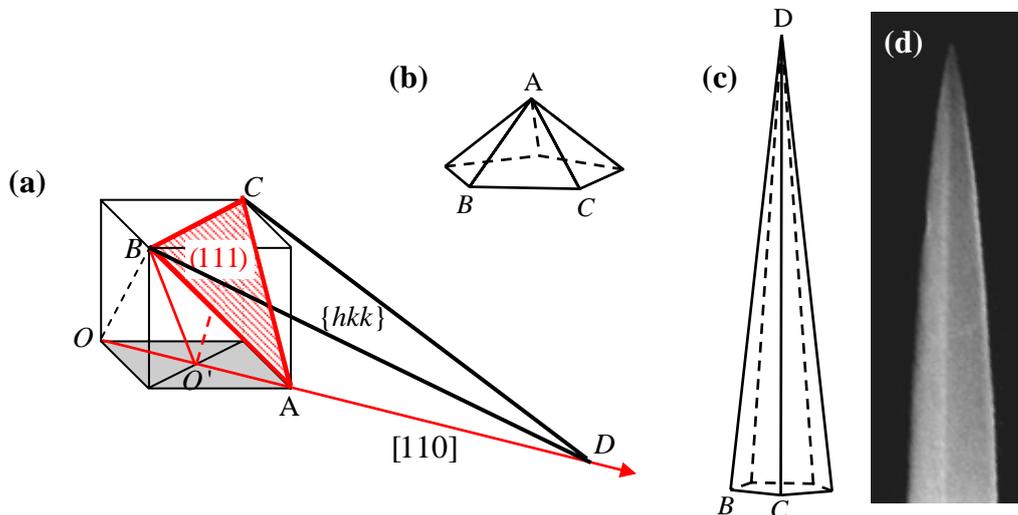


Fig. 5.5 (a) schematic model of transformation from $\{111\}$ facet to $\{hkk\}$ ($h>k>0$) facet; (b) a pentagonal pyramid bound by five $\{111\}$ facets; (c) a pentagonal pyramid bound by five $\{15,1,1\}$ facets; (d) SEM image of the tip of a Pd nanorod.

如 § 4.2.3 中所介绍的典型五重孪晶纳米棒的侧面为 $\{100\}$ 晶面，端面为 $\{111\}$ 围面，直径沿生长轴方向是均匀的。Pd 纳米棒的中部直径较均匀，其表面应该很接近 $\{100\}$ 晶面。但直径沿两端逐渐减小，端头很尖锐，这明显不同于以 $\{111\}$ 晶面封闭的五重孪晶纳米棒的端头。值得提出的是，虽然它与第四章中介绍的 Pt 纳米棒都呈中间粗、两头细的形状，但 Pd 纳米棒的截面为五边形，即端头为拉长的五棱锥形状。根据五重孪晶亚晶的晶体模型图 (图 5.5 a)，这种类型的晶面应属于 $\{hkk\}$ ($h>k \neq 0$)晶面。Liu 等报道的 Au 五重孪晶纳米棒中，也存在一些拉长的 Au 五角双锥，

其表面为{711}晶面 [23]。根据 Pd 纳米棒端头的尖锐程度 ($h/2k =$ 锥高/底边边长 ≈ 7.5), 可以判断它比较接近{15,1,1}晶面。图 5.5 b 和 c 分别给出了{111}晶面和{15,1,1}晶面围成的五棱锥的模型图。可以看出, {15,1,1}晶面围成的五棱锥非常尖锐, 它与图 5.5 d 给出的 Pd 纳米棒的端头比较类似。

§ 5.2.4 Pd 纳米棒的循环伏安 (CV) 表征

实验中, 我们观察到方波上、下限电位对 Pd 纳米棒形貌有很大影响。为了清楚地认识方波上下限电位对 Pd 纳米棒形貌影响的原因, 我们测量了 Pd_{nm}/GC 电极在 0.1 M HClO₄ 溶液中的循环伏安曲线 (图 5.6)。从图中可以看出, Pd 纳米棒在 0.0 V 附近出现一对明显的氢吸脱附峰, 在 0.37 V 附近开始发生氧化。Woods 的研究结果指出, 在 0.1 M H₂SO₄ 中, Pd 在 0.45 V 附近开始发生氧化, 形成表面氧化物种; 当电位高于 0.70 V 时, Pd 就会开始发生氧化而溶解, 形成可溶性的 Pd²⁺离子 [24]。而在 0.1 M HClO₄ 中, Pd_{nm}/GC 在 0.37 V 附近就开始发生氧化, 比在 0.1 M H₂SO₄ 中提前了 0.08 V, 这是由于后者存在硫酸根的竞争吸附延缓了氧吸附引起的。考虑到硫酸根的影响, 从 Woods 的结果可以推测在 0.1 M HClO₄ 溶液中, Pd 在 0.70 V 会发生明显的溶解, 在 0.65 V 可能会发生轻微的溶解。

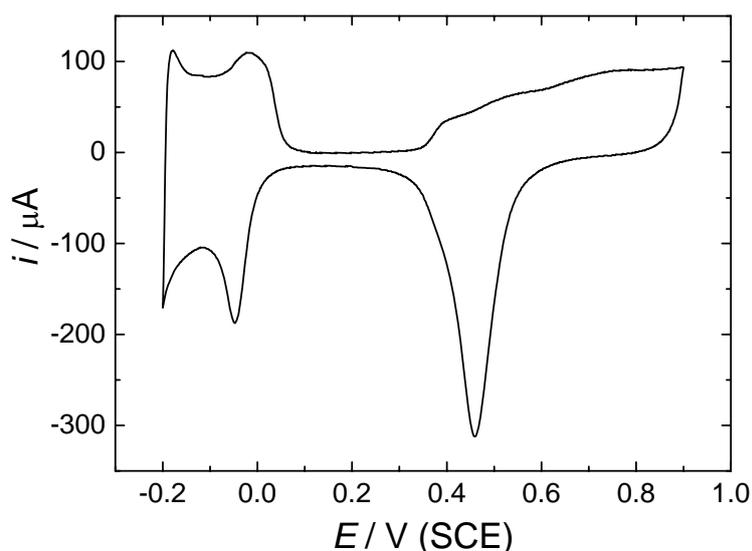


Fig. 5.6 Cyclic voltammogram of Pd_{nm}/GC in 0.1 M HClO₄ solution.

§ 5.3 Pd 纳米棒的生长过程及机理研究

在镀液中方波电沉积制备 Pd 纳米棒时，在方波的下限电位 (-0.15 V)， PdCl_4^{2-} 被还原，成核并生长为 Pd 纳米棒。而在方波的上限电位时 (0.65 V)，Pd 纳米棒不再生长，表面发生氧化；在电位阶跃到方波下限电位时，Pd 的氧化物种被还原，纳米棒继续生长。方波电位的周期性施加使得 Pd 纳米棒间歇性生长，同时表面不断被氧化、还原。

§ 5.3.1 Pd 纳米棒的生长过程

为了研究 Pd 纳米棒的生长机理，我们首先观察了它的生长过程。图 5.7 为方波电位 ($E_l = -0.15, E_u = 0.65\text{ V}$) 沉积不同时间得到的 Pd 纳米结构的 SEM 图。其中，图 5.7 a 的沉积时间为 1 min ，电极表面上只有 Pd 纳米粒子，观察不到纳米棒。纳米粒子粒径较小 ($\sim 20\text{ nm}$)，排列较致密，但仍有部分 GC 基底裸露。图 5.7 b 的沉积时间为 8 min ，可以看出 Pd 纳米粒子的粒径变大，排列更加致密，在电极表面形成了一层 Pd 膜。在这些 Pd 纳米粒子之上，生长出来一些纳米棒，它们的投影基本上为五边形 (用矩形框标出)。有些纳米棒的顶部较尖锐，有些则较钝。

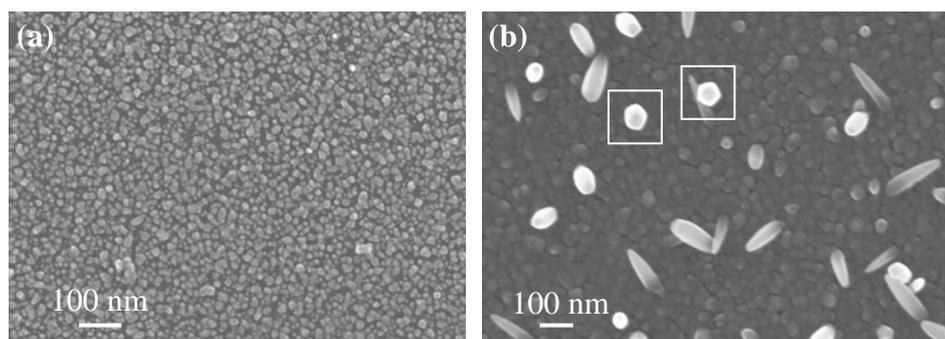


Fig. 5.7 SEM images of Pd nanostructures electrodeposited by square-wave potential of $E_l = -0.15, E_u = 0.65\text{ V}$ of different time. (a) 1 min ; (b) 8 min .

根据上述结果，提出在 GC 基底上电沉积制备 Pd 纳米棒的过程如下：首先 Pd 在 GC 表面成核并生长成为 Pd 纳米粒子，随着沉积时间增加，Pd 纳米粒子更加密集。当 Pd 继续成核时，Pd 在 Pd 纳米粒子上成核的几率增大。由于 Pd 在 Pd 表面

上成核速度较快, 因而容易形成五重孪晶晶核 [25,26], 而五重孪晶晶核倾向于沿纵向生长形成纳米棒或纳米线。这与方波电位处理 Pt 纳米球生成五重孪晶 Pt 纳米棒的结果类似。

§ 5.3.2 方波上下限电位对 Pd 纳米棒形貌的影响

图 5.8 为在不同方波上、下限电位时制得的 Pd 纳米棒的 SEM 图, 沉积时间均为 20 min。a 图与图 5.2 相同, 即 $E_l = -0.15$, $E_u = 0.65$ V; b, c 为改变方波的下限电位, d 为改变上限电位。

当方波下限电位为 0.15 V (图 5.8 b, 即 $E_l = 0.15$, $E_u = 0.65$ V) 时, 电极表面上可观察到大量纳米棒, 密度约 1.6×10^8 个/cm², 纳米棒的表面较为粗糙。与图 5.8 a 不同, 大部分纳米棒的两端都很尖锐, 只有少量直径较大且长度较短的纳米棒的顶端为钝头。Pd 纳米棒最粗部分的平均直径为 208 nm, 平均长度为 3.5 μ m, 长径比约为 17。除了这些较粗的纳米棒, 还可观察到一些细长的纳米线, 其直径约为 50 nm, 长径比为 30~50。

继续升高方波下限电位至 0.25 V (图 5.8 c, 即 $E_l = 0.25$, $E_u = 0.65$ V), Pd 纳米棒的密度明显减少, 直径有大有小, 长度约为 1.5 μ m, 端头也很尖锐, 同时电极表面有很多粒径较大、形状不规则的 Pd 纳米粒子。纳米棒的密度降低是由于方波下限电位较高, Pd 的沉积速度较慢, 成核数量少, 且较高电位下不利于形成五重孪晶晶核。

图 5.8 d 是改变方波上限电位为 0.50 V (即 $E_l = -0.15$, $E_u = 0.50$ V), 可观察到电极表面全部为 Pd 纳米粒子, 而没有 Pd 纳米棒。

在图 5.8 中, a, b, c 三个样品的方波上限电位相同, 为 0.65 V, 均能得到 Pd 纳米棒; 而 d 样品的方波上限电位为 0.50 V, 却得不到纳米棒。根据图 5.1, 电位为 0.65 V 时 Pd 停止生长, 表面发生明显氧化。而在 0.50 V 时, Pd 表面的氧化程度可能较弱 (在镀 Pd 液中, 起始氧化电流出现在 0.50 V)。这说明生成 Pd 纳米棒需要较高的上限电位。

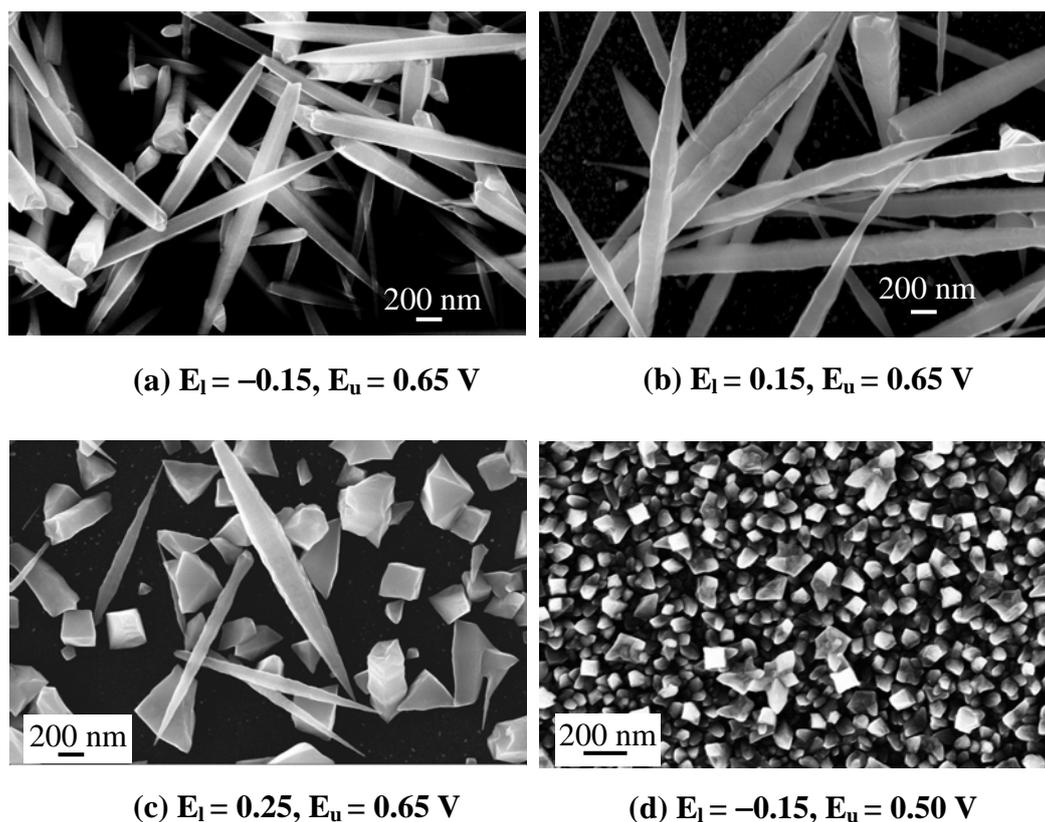


Fig. 5.8 SEM images of Pd nanostructures prepared at different square-wave potential.

虽然 Pd 纳米棒的生长需要较高的方波上限电位，但如果上限电位太高，Pd 会发生溶解，显然也不利于生成较多的 Pd 纳米棒。例如，我们将方波上限电位升高至 0.85 V (即 $E_1 = 0.15$, $E_u = 0.85$ V)，Pd 纳米棒的数量明显减少，且形貌发生了明显变化，呈纺锤形 (图 5.9)。纳米棒的表面较光滑，从图中可以观察到不同尺寸的纳米棒，纳米棒的平均直径约为 340 nm，长度为 2.1 μm 。图 5.9 b 为纺锤形 Pd 纳米棒放大的 SEM 图，每个端头均可以观察到五个面，因此可推测它的两个尖端均为十棱锥，这与第四章中介绍的 Pt 纳米棒的尖端类似。根据 § 4.2.3 中的分析，围成十棱锥的晶面属于高指数晶面 $\{hk0\}$ 。通过测量锥的高度与宽度的比值，可以估算围成十棱锥的晶面为 $\{410\}$ 。Pd 表面形成 $\{hk0\}$ 高指数晶面的机理可能与 Pt 表面 $\{hk0\}$ 晶面的形成类似：随着方波电位的周期性施加，氧在 Pd 表面反复吸脱附，表面原子配位数较高的基础晶面被扰乱，而表面原子配位数较低的 $\{hk0\}$ (CN=6) 晶面得以保持。即在氧的周期性吸脱附作用下，能稳定存在的是 $\{hk0\}$ 高指数晶面。

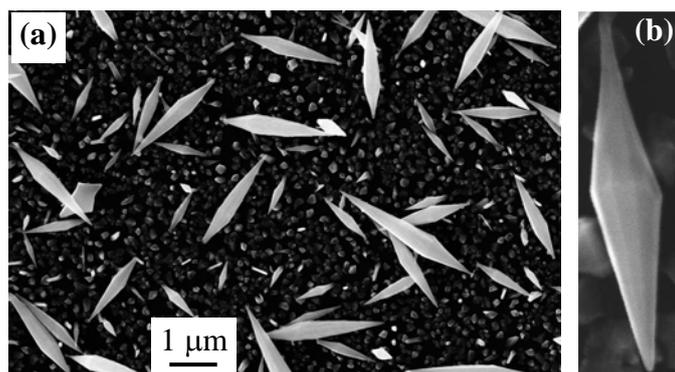


Fig. 5.9 (a) SEM images of spindle-like Pd nanorods; (b) a magnified spindle-like Pd nanorod.

提高方波的下限电位，有利于生成单分散的 Pd 纳米粒子。图 5.10 为方波电位为 $E_l = 0.25$, $E_u = 0.75$ V 时制得的 Pd 纳米粒子的 SEM 图。可以看出，大部分粒子呈二十四面体的形状，只有极少数为纳米短棒。根据 § 3.2.2 中对 Pt 二十四面体的分析可知，围成这种形状二十四面体的晶面为 $\{hk0\}$ 高指数晶面。

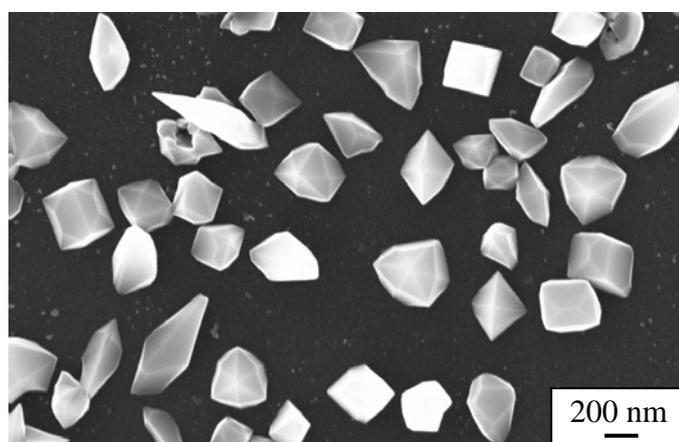


Fig. 5.10 Pd tetrahedra prepared at square-wave potential of $E_l = 0.25$, $E_u = 0.75$ V.

以上实验结果说明，我们可以通过控制沉积时的方波的上、下限电位，来调控生成的 Pd 纳米结构表面的高指数晶面的类型。如方波上限电位为 0.65 V 时，生成的 Pd 纳米棒表面有部分 $\{hkk\}$ 晶面；当方波上限电位较高时，如 0.75 V 甚至 0.85 V 时，生成的 Pd 二十四面体纳米粒子及纺锤形 Pd 纳米棒的表面均为 $\{hk0\}$ 晶面。

为了进一步认识方波电位的作用机理，我们观察了恒电位沉积制备的 Pd 纳米结构。图 5.11 a 和 b 分别为在 -0.15 和 0.15 V 恒电位沉积 10 min 制备的 Pd 纳米结构的 SEM 图，可以看出，在 -0.15 V 电位时，生成了一些纳米棒，其投影具有五重对称性；而在 0.15 V，表面没有纳米棒生成。这说明低电位有利于形成五重孪晶。对比图 5.11 a 与 5.8 a，可以看出，使用方波电位电沉积（将方波的上限电位设置在 0.65 V），可以显著增加 Pd 纳米棒的数量。这可能是由于较高的方波上限电位可以使 Pd 发生氧化，对 Pd 表面有清洁作用，有利于 Pd 纳米棒的生长。

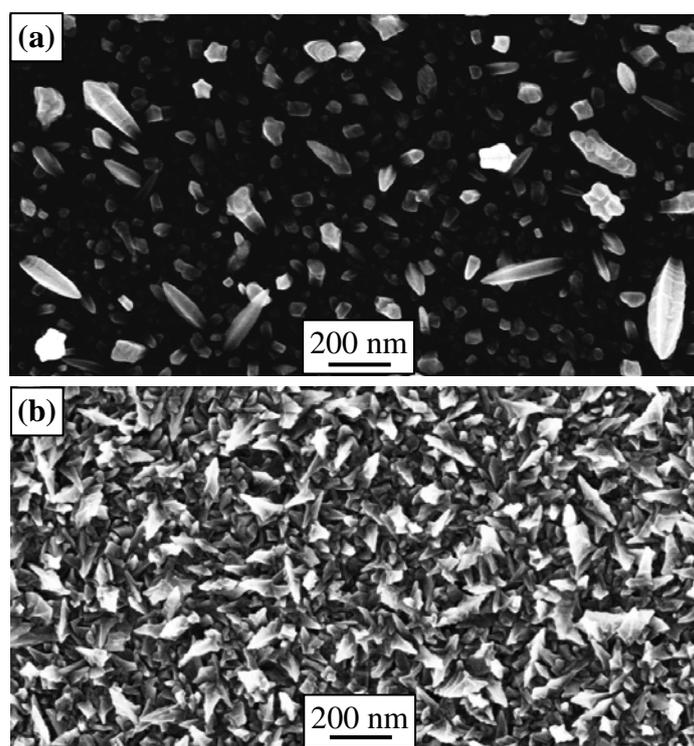


Fig. 5.11 Pd nanostructures prepared at constant potential. (a) -0.15 V; (b) 0.15 V.

我们还研究了其它一些上、下限电位对 Pd 纳米棒形貌的影响，汇总如图 5.12 所显示。可以看出，制备 Pd 纳米棒较优化的方波电位条件为： $E_l = -0.15 \sim 0.15$ V， $E_u = 0.65 \sim 0.75$ V。这些结果说明，通过改变方波的上下限电位，可以控制 Pd 的纳米结构，制备不同形状与长径比的 Pd 纳米棒（表 5.1）及 Pd 二十四面体。值得说明的是，在图 5.12 中， $E_l = -0.15$ V， $E_u = 0.85$ V 时制备的 Pd 纳米棒表现出与 § 4.4 中介绍的 Pt 纳米棒类似的分裂现象，这可能是由于较高的方波上限电位对 Pd 纳米棒的孪晶晶界处的原子溶解而引起的。

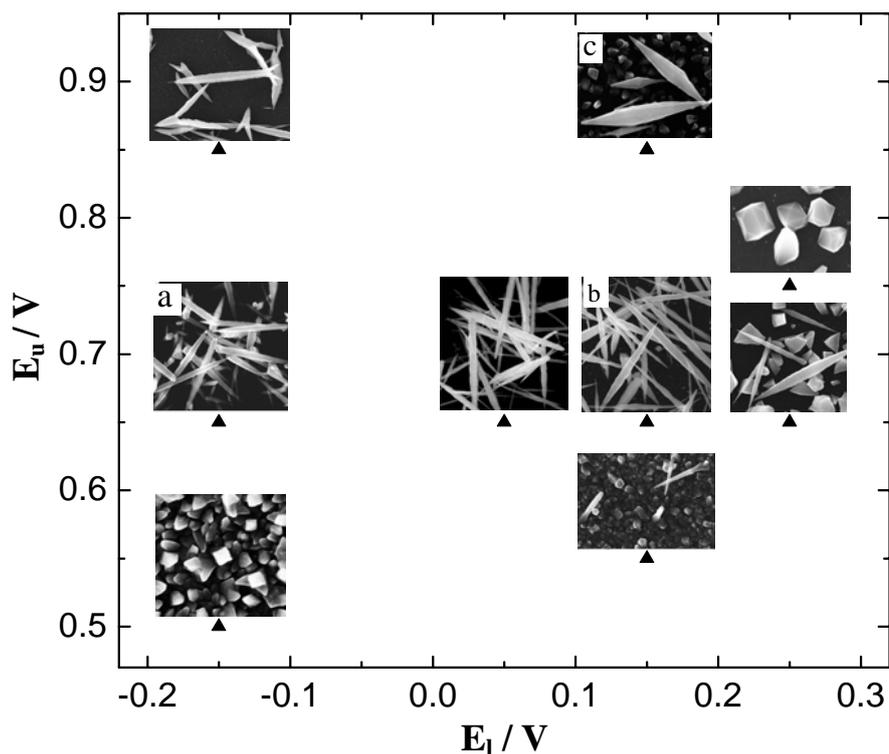


Fig. 5.12 SEM images of Pd nanostructures prepared at different square-wave potential.

Table 5.1 Diameter, length and aspect ratio of Pd nanorods

	直径/ nm	长度/ μm	长径比	粒子密度/ cm^2	可能晶面
a	192	2.0	10	2.5×10^8	{100}, {hkk}
b	50	3.0	30~70	1.6×10^8	{100}, {hkk}
	208	3.5	17		
c	340	2.1	6	0.15×10^8	{hk0}

综上所述，在方波的下限电位，Pd 生长；而在上限电位，Pd 停止生长，表面发生氧化甚至溶解（与电位有关）。Pd 在下限电位的生长速度决定了生成的纳米结构是单晶还是孪晶。如 $E_l = -0.15 \sim 0.15 \text{ V}$ 时，Pd 的生长速度较快，易于形成五重孪晶；而 $E_l = 0.25 \text{ V}$ 时，Pd 的生长速度较慢，则形成很多单晶结构的纳米粒子。方波的上限电位对纳米棒的生长也有很重要的作用：其一，合适的上限电位（如 $E_u = 0.65 \text{ V}$ ）使 Pd 发生氧化甚至轻度溶解，对 Pd 表面有清洁作用，有利于五重孪晶晶核成长为纳米棒，可以提高 Pd 纳米棒的产率。其二，过高的上限电位（如 $E_u = 0.85$

V) 对 Pd 产生氧化刻蚀作用, 尤其是五重孪晶结构因存在较大的应力而更易被刻蚀 [11,12], 使得纳米棒的数量显著减少。

随方波上下限电位的周期性施加, Pd 表面反复发生氧化还原, 即氧在 Pd 表面反复吸脱附, 诱导 Pd 表面重构形成高指数晶面。氧在 Pd 表面的反复吸脱附对 Pd 表面的重构作用可能类似于 § 3.4.2.2 中介绍的氧的吸脱附对 Pt 表面的重构作用。不同上限电位时, 氧吸脱附的强弱不同, 诱导生成的高指数晶面也不同。氧化电位较低时 (如 0.65 V), 氧对 Pd 表面的重构作用较弱, 可形成 {hkk} 高指数晶面 (位于 Pd 纳米棒端头); 而氧化电位较高时 (如 0.75~0.85 V), 氧对 Pd 表面的重构作用较强, 形成 {hk0} 高指数晶面, 得到十棱双锥形状的 Pd 纳米棒或二十四面体 Pd 纳米粒子。

§ 5.4 Pd 纳米棒对乙醇氧化的电催化性能

Pd 对乙醇、甲酸的氧化表现出较好的催化活性 [4-5,27-28]。Hoshi 等的研究结果表明, 不同的 Pd 单晶面对有机小分子的氧化具有明显的结构效应 [29]。我们制备的 Pd 纳米棒具有明显的晶面择优取向, 如图 5.2 中的 Pd 纳米棒表面可能由 {100}、{15,1,1} 等晶面围成。我们研究了碱性介质中 Pd 纳米棒对乙醇的电催化氧化活性, 作为对比, 我们同时观察了商业 Pd 黑催化剂的活性。

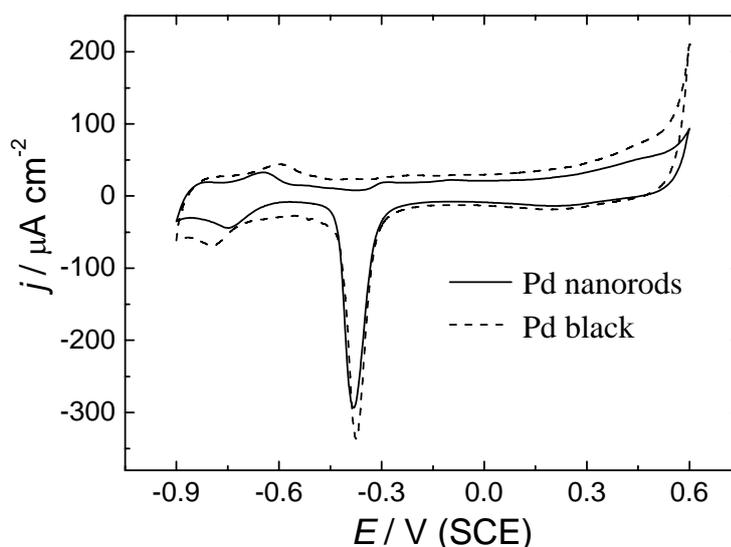


Fig. 5.13 Cyclic voltammograms of Pd nanorods (solid line) and commercial Pd black catalyst (dash line) in 0.1 M NaOH solution, scan rate: 50 mV s^{-1} .

图 5.13 为 Pd 纳米棒 (实线) 和商业 Pd 黑催化剂 (Johnson Matthey) (虚线) 在 0.1 M NaOH 溶液中的循环伏安曲线。制备 Pd 纳米棒的方波电位为 $E_l = -0.15$ V, $E_u = 0.65$ V (对应于图 5.2 中的样品)。电流密度是电流与电化学活性面积的比值。电化学活性面积根据文献 [30] 计算, 即在碱性介质中, 当上限电位为 1.50 V vs RHE 时, 所记录的循环伏安曲线上 Pd 氧化物的还原峰对应于单层吸附氧的完全还原, 还原电量为 $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ 。我们对负向扫描过程中 $-0.48 \sim -0.23$ V 电位区间的电流进行积分, 得到 Pd 纳米棒电极的还原电量为 $1184 \mu\text{C}$, 计算得电极的电化学活性面积为 2.8 cm^2 , 电极粗糙度约为 10。需要指出的是, 电化学活性面积的测量是在电催化活性表征后进行的, 因为经过这么高的电位扫描, Pd 纳米棒和 Pd 黑催化剂的表面会发生明显变化。

图 5.14 为 Pd 纳米棒 (实线) 及 Pd 黑催化剂 (虚线) 在乙醇溶液中的循环伏安曲线。从图中可以看出, 在正向扫描过程中, 乙醇在 Pd 纳米棒上的起始氧化电位和峰电位分别为 -0.58 V 和 -0.23 V, 峰电流密度为 1.16 mA cm^{-2} , 而在 Pd 黑催化剂上的起始氧化电位和峰电位分别为 -0.50 V 和 -0.21 V, 峰电流密度为 0.46 mA cm^{-2} ; 在负向扫描过程中, 乙醇在 Pd 纳米棒上的氧化峰电流密度为 1.33 mA cm^{-2} , 而在 Pd 黑催化剂上为 0.58 mA cm^{-2} 。可见与 Pd 黑催化剂相比, 乙醇在 Pd 纳米棒上的氧化电位明显提前, 且氧化峰电流密度提高了一倍多。Pd 纳米棒较好的催化活性可能与其晶面择优生长有关。

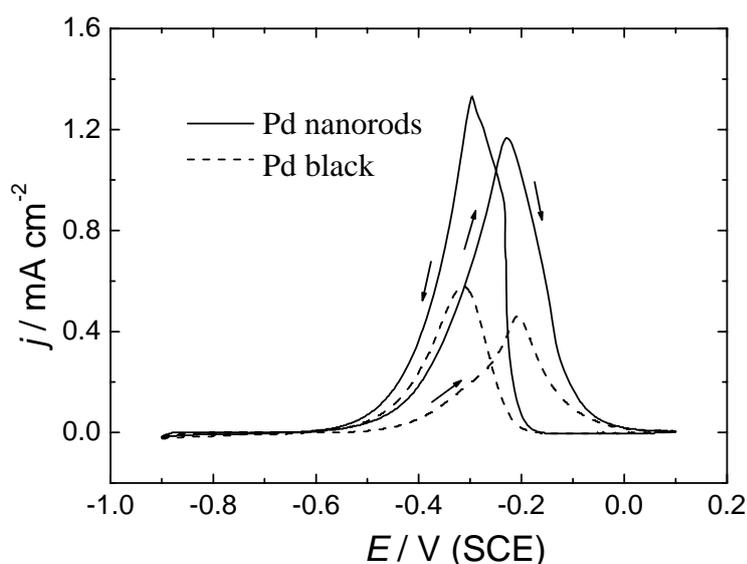


Fig. 5.14 Cyclic voltammograms of Pd nanorods (solid line) and Pd black catalyst (dash line) in solution of 0.1 M ethanol + 0.1 M NaOH, scan rate: 10 mV s^{-1} .

§ 5.5 本章小结

利用方波电位电沉积方法在 GC 基底上制备了 Pd 纳米棒。运用 SEM、HRTEM 对其形貌及结构进行了表征；通过系统改变沉积时间、方波电位等条件，研究了 Pd 纳米棒的生长过程和机理；用循环伏安方法研究了 Pd 纳米棒对乙醇电氧化的催化活性。得到的主要结论如下：

- (1) Pd 纳米棒为五重孪晶结构，其截面为五边形。纳米棒的中部直径较均匀，由{100}晶面围成；其顶部非常尖锐，由{hkk}高指数晶面围成。
- (2) 通过控制沉积时方波的上、下限电位，可以调控 Pd 纳米结构的形状和表面的高指数晶面的类型：Pd 在较低的方波下限电位，易形成五重孪晶结构的纳米棒；而在较高的下限电位，易形成单晶纳米粒子。方波上限电位为 0.65 V 时，生成的 Pd 纳米棒表面有部分{hkk}晶面；方波上限电位较高时，如 0.75 V 甚至 0.85 V 时，生成的 Pd 二十四面体及纺锤形 Pd 纳米棒的表面均为{hk0}晶面。
- (3) Pd 纳米棒对碱性介质中的乙醇电氧化有显著的催化活性，乙醇的氧化峰电流密度比商业 Pd 黑催化剂提高了一倍多。

参考文献

- [1] C. Christofides, A. Mandelis, Solid-state sensors for trace hydrogen gas detection [J]. *J. Appl. Phys.*, 1991, 68: R1-R30.
- [2] E. C. Walter, F. Favier, R. M. Penner, Palladium mesowire arrays for fast hydrogen sensors and hydrogen-actuated switches [J]. *Anal. Chem.*, 2002, 74(7): 1546-1553.
- [3] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsuhashi, N. Kamiya, K. -I. Ota, New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium [J]. *Electrochem. Commun.*, 2004, 6(2): 105-109.
- [4] A. Capon, R. Parsons, The oxidation of formic acid on noble metal electrodes, (II) A comparison of the behaviour of pure electrode [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1973, 44: 239-249.
- [5] H. T. Zheng, Y. L. Li, S. X. Chen, P. K. Shen, Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation [J]. *J. Power Sources*, 2006, 163(1): 371-375.
- [6] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology* [M]. Wiley, New York, USA, 1992, pp. 19-112 and 413-414.
- [7] 申燕, 朱培德, 刘柏峰, 杨秀荣, 董绍俊, 钯纳米粒子在电极表面的制备及其对氧的催化还原 [J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(11): 2080-2082.
- [8] R. M. Heck, R. J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts [J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2001, 221: 443-457.
- [9] 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.
- [10] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution [J]. *Nano Lett.*, 2004, 4: 1343-1348.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] J. L. Yao, J. Tang, D. Y. Wu, D. M. Sun, K. H. Xue, B. Ren, B. W. Mao, Z. Q. Tian, Surface enhanced Raman scattering from transition metal nano-wire array and the theoretical consideration [J]. *Surf. Sci.*, 2002, 514: 108-116.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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(6): 1765-1770.
- [21] A. Filankembo, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, M. P. Pileni, J. Urban, Structural investigations of copper nanorods by high-resolution TEM [J]. *Phys. Rev. B*, 2000, 61(7): 4968-4974.
- [22] H. Y. Chen, Y. Gao, H. C. Yu, H. R. Zhang, L. B. Liu, Y. G. Shi, H. F. Tian, S. S. Xie, J. Q. Li, Structural properties of silver nanorods with fivefold symmetry [J]. *Micro*, 2004, 35(6): 469-474.
- [23] M. Z. Liu, P. Guyot-Sionnest, Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 22192-22200.
- [24] D. A. J. Rand, R. Woods, A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 35: 209-218.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] M. Watanabe, T. Suzuki, S. Motoo, [J]. *Electrochem.*, 1971, 39: 394-399.
- [28] G. Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, Formic acid decomposition on polycrystalline platinum and palladized platinum electrodes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103 (44): 9700-9711.
- [29] 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.
- [30] D. A. J. Rand, R. Woods, The nature of adsorbed oxygen on rhodium, palladium and gold electrodes [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1971, 31: 29-38.

第六章 刺球状 Pt 纳米粒子的制备及其拉曼和红外性能

过渡金属纳米粒子的性质与其形状密切相关，因此对纳米粒子的形状控制合成及其性质研究受到了广泛的关注 [1]。当前对于 Pt 纳米结构的形状控制合成主要集中在立方体、立方八面体、四面体和纳米线等 [2-5]，但一些 Pt 纳米结构的聚集体，如多孔结构、枝状结构等，它们具有较高的比表面，表现出较好的电催化性能，近年来也引起了人们的重视 [6-10]。此外组成 Pt 聚集体的纳米粒子之间还存在着较强的相互作用，有望在红外增强吸收、表面增强拉曼光谱 (SERS) 方面得到应用。

SERS 是一种很好的检测金属表面吸附分子的方法。Au、Ag、Cu 等币族金属的增强因子可达 10^6 ，这些金属的 SERS 已得到广泛研究和应用 [11,12]；但具有重要应用价值的过渡金属却仅有很弱的增强，这极大地限制了拉曼光谱在过渡金属中的研究。田中群研究组通过对本体过渡金属进行电化学粗糙，得到表面具有特殊纳米结构的电极，显著提高其 SERS 活性，从而使得 SERS 研究从 Au、Ag、Cu 拓展到具有高催化活性的过渡金属 (Pt、Rh、Pd、Fe、Ni 等) [13-15]。由于 Pt 应用非常广泛，进一步提高铂 SERS 基底的活性仍具有重要意义。基底的 SERS 活性与其表面纳米粒子的形貌密切相关，理论研究指出，在纳米粒子的尖端处，局域电场 $|E|^2$ 值可达到所施加电场的 500 倍 [16]。Xia 等的研究工作表明具有尖端或者棱角的 Rh 多角叉等表现出较好的 SERS 活性 [17-19]。因此制备刺球状结构的 Pt 纳米粒子有望显著提高其 SERS 活性。

本章中我们利用方波电位电沉积法在 GC 基底上电沉积制备了刺球状 Pt 纳米粒子，研究了它的拉曼增强和红外增强效应。观察到吡啶吸附在这种刺球状 Pt 纳米粒子上的拉曼信号强度明显优于用传统的方波电位法粗糙或用恒电位沉积制备的表面，CO 在刺球状 Pt 纳米粒子电极上原位红外信号强度也显著增强。

§ 6.1 刺球状 Pt 纳米粒子的制备

以 GC 为工作电极, 在 2 mM K_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4 镀 Pt 液中, 利用方波电位电沉积法制备刺球状 Pt 纳米粒子。方波电位波形与图 3.4 所示的波形相似, 方波的下限电位 $E_l = -0.20$ V, 上限电位 $E_u = 0.80$ V, 频率 $f = 10$ Hz, 沉积时间 $t = 20$ min。沉积刺球状 Pt 纳米粒子后的 GC 电极标记为 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 。

§ 6.2 刺球状 Pt 纳米粒子的表征

§ 6.2.1 刺球状 Pt 纳米粒子的 SEM 表征

图 6.1 a 是 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 的 SEM 图, 刺球状 Pt 纳米粒子在电极表面分布均匀, 粒径为 200~350 nm, 粒子在 GC 表面的密度约为 1.5×10^9 个/ cm^2 。图 6.1 b 为单个刺球状 Pt 纳米粒子放大的 SEM 图。可以清楚地看出, 它由几十个从中心向外伸长的 Pt 刺组成。Pt 刺的顶端非常尖锐, 刺的长度为 80~160 nm, 底端宽度为 40~80 nm。Pt 刺的侧视图 (图 6.1 c) 显示 Pt 刺呈四棱锥状, 而俯视图 (图 6.1 d) 则指出刺的投影为边内凹的菱形。综合侧视图和俯视图可以得出, Pt 刺为顶部尖锐、侧面内凹的四棱锥结构。

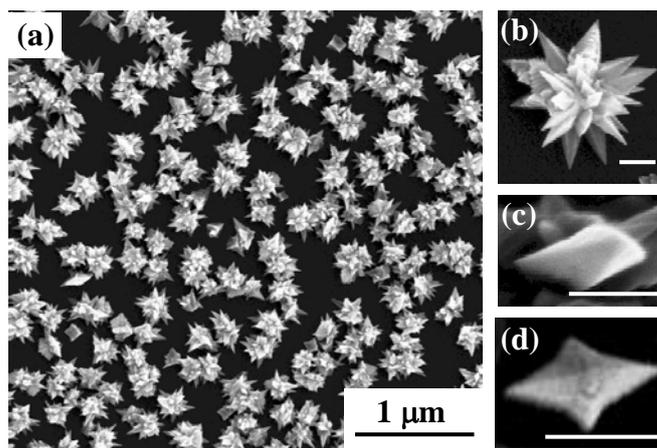


Fig. 6.1 SEM images of Pt nanothorn assemblies. (a) Overview SEM image; (b) high-magnification SEM image of a Pt nanothorn assembly; (c) side view of a nanothorn; (d) top view of a nanothorn. Scale bars in (b), (c), and (d), 100 nm.

在实验中我们还观察到,有些样品的电极边缘区域,刺球状 Pt 纳米粒子分布较稀疏,如图 6.2 所示。可观察到,其粒径明显增大,约为 700 nm,与图 6.1 中的刺球状 Pt 纳米粒子相比,这些粒子上 Pt 刺的数量明显增多,可达 50 个。

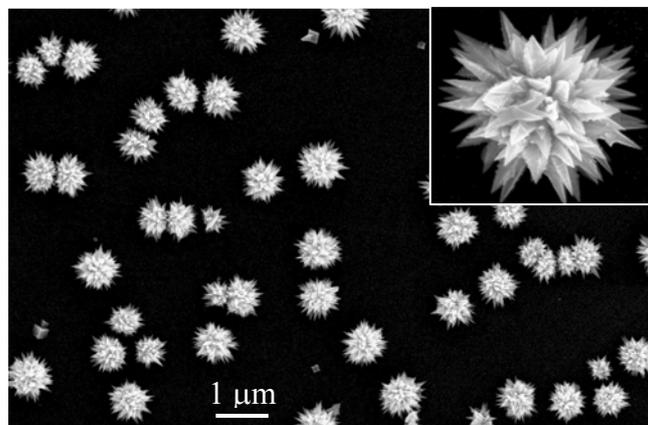


Fig. 6.2 SEM image of Pt nanothorn assemblies with more nanothorns.

§ 6.2.2 刺球状 Pt 纳米粒子的 XRD 表征

图 6.3 a 为 Pt_{nm}/GC 的 X 射线粉末衍射 (XRD),曲线 b 为空白 GC 基底的 XRD。比较两者可以看出,图 6.3 a 中较钝的衍射峰来自于 GC 基底 (*标注),而较尖锐的五个峰分别对应于面心立方 (fcc) 金属 Pt 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)的晶面衍射 (JCPDS Card No. 4-802)。图中没有观察到任何其它的杂质峰,说明制备的纳米刺球由纯 Pt 组成。

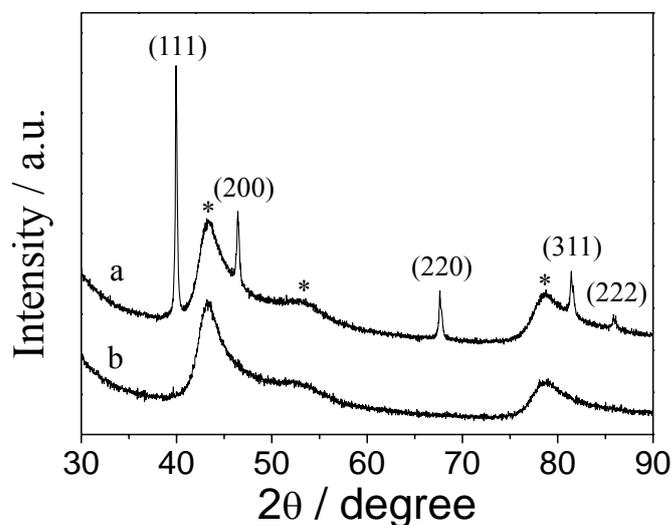


Fig. 6.3 X-ray diffraction (XRD) pattern of (a) Pt_{nm}/GC and (b) blank GC.

§ 6.2.3 刺球状 Pt 纳米粒子的 HRTEM 表征

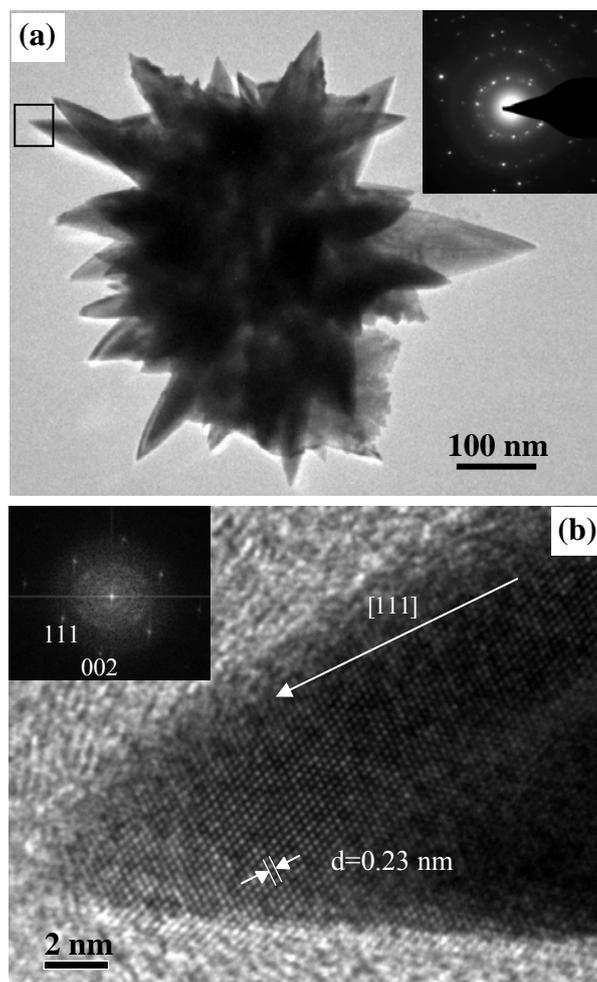


Fig. 6.4 (a) TEM image of a Pt nanothorn assembly; the inset is the SAED of the nanoparticle; (b) HRTEM image of the nanothorn marked in (a), indicating the growth direction is along [111]. The inset is the corresponding FFT image.

为进一步认识刺球状 Pt 纳米粒子的晶体结构，我们对其进行 HRTEM 表征。图 6.4 a 为单个刺球状 Pt 纳米粒子的 TEM 图，插图是它的选区电子衍射花样 (SAED)，主要由一些不连续的亮点组成的环，这表明刺球状 Pt 纳米粒子为多晶结构，但具有较好的结晶性，即每个 Pt 刺可能为单晶，它们的衍射花样叠加形成图 6.4 a 中的衍射环。我们对刺球状 Pt 纳米粒子边缘的 Pt 刺进行 HRTEM 表征，如对图 6.4 a 中的矩形区域进行放大，得到如图 6.4 b 所示的 HRTEM 图像，可以看到清晰的原子像和连续的晶格条纹。插图为该 HRTEM 的傅立叶变换图像 (FFT)，为单晶衍射花样，晶带轴为 $[1\bar{1}0]$ 。这些结果证明 Pt 刺为单晶。HRTEM 图像中沿刺生长方向的晶格条

纹间距为 0.23 nm，对应于 Pt 的 {111} 晶面间距。测量十几个 Pt 刺的 HRTEM，观察到 Pt 刺都沿 [111] 方向生长。纳米刺的顶端非常尖锐，从 HRTEM 图像中可测量出其曲率半径约 1 nm。非常尖锐的 Pt 刺是我们制备的粒子区别于近期文献报道的 Pt 纳米结构聚集体 [6-10] 的重要特征，它可能有助于提高 SERS 活性。

§ 6.3 刺球状 Pt 纳米粒子的生长过程及影响因素

刺球状 Pt 纳米粒子是由一些由中心向外伸出的 Pt 刺组成，但它们是怎样形成的，其中心结构怎样？在实验中我们观察到 (图 6.5)，有些样品的局部区域存在一些接近立方体形状的尺寸较小的 Pt 纳米粒子，有些立方体形的 Pt 纳米粒子表面已生长出少量 Pt 刺 (图 6.5 插图)。由插图可看出，这些立方体由鳞片状的 Pt 纳米片堆叠排列而成。由此我们推测，在刺球状 Pt 纳米粒子生长的初期阶段，先形成了一些由鳞片状 Pt 按规则堆叠而成的立方体形状的小纳米颗粒，然后 Pt 刺从这些立方体的表面上生长出来，逐渐形成刺球状 Pt 纳米粒子。

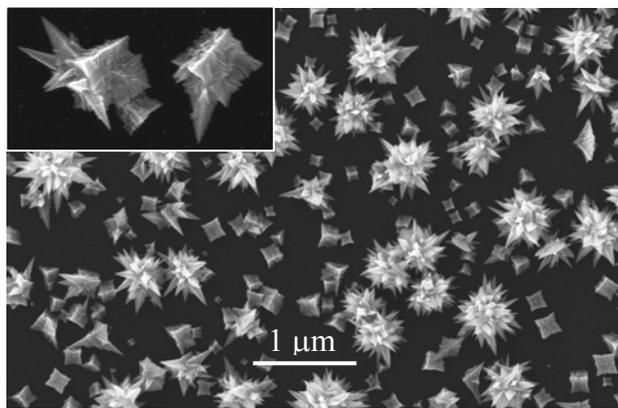


Fig. 6.5 SEM image of cube-like Pt nanostructures occasionally found in some region of the electrode.

方波的上、下限电位对生成的 Pt 纳米结构影响非常显著。当下限电位从 -0.20 V 升高至 -0.10 V 时，仅生成了表面较为粗糙的纳米粒子，无明显刺状结构 (图 6.6 a)。这说明较高的过电位对 Pt 刺的生长是非常重要的，因为过电位高，粒子生长速度快，反应受扩散控制，易于生成枝状结构 [20]。而保持方波的下限电位不变 (-0.20 V)，把方波上限电位升高至 1.00 V，仍可得到与纳米刺球类似的结构，但 Pt 刺的数目明

显减少, 且 Pt 刺变粗, 尖端变钝 (图 6.6 b)。当方波上限电位升高至 1.20 V 时, 仅得到叶片状的 Pt 晶体 (图 6.6 c)。若将方波电位改为恒电位, 如在 -0.20 V 沉积, 则仅得到表面粗糙、无明显刺状结构的 Pt 纳米粒子 (图 6.6 d)。说明制备刺球状 Pt 纳米粒子的较优化的方波上限电位为 0.80 V, 此时 Pt 表面仅发生氧化而不溶解 [21]。上限电位太高时, Pt 会发生溶解, 尤其是 Pt 刺尖端更易溶解, 所以生成的刺较钝。需要指出的是, 图 6.6 c 中使用的方波电位与第三章中所用的方波电位是相同的, 但不能得到 Pt 二十四面体, 这与镀 Pt 液浓度较高, 沉积速度太快, 氧的吸脱附作用不显著有关。

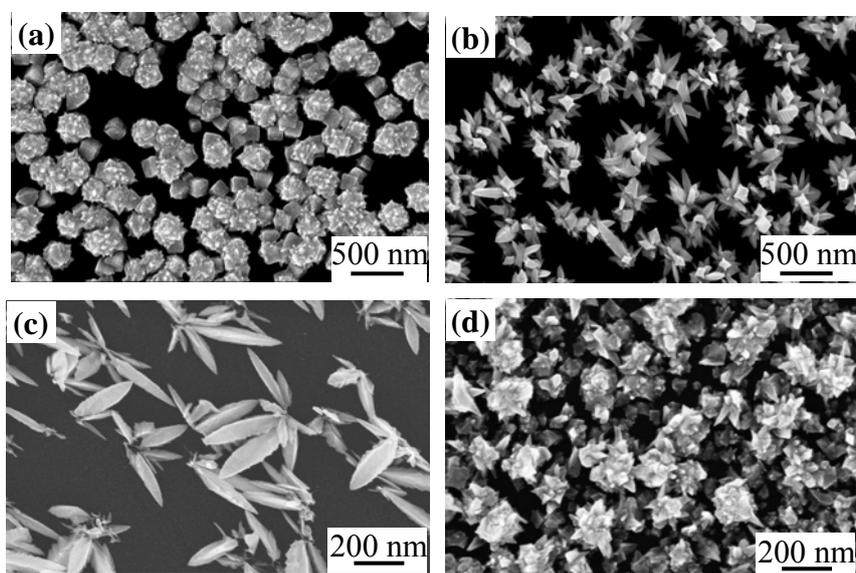


Fig. 6.6 SEM images of Pt nanostructures electrodeposited by square-wave potential for 20 min. (a) $E_l = -0.10$ V, $E_u = 0.80$ V; (b) $E_l = -0.20$ V, $E_u = 1.00$ V; (c) $E_l = -0.20$ V, $E_u = 1.20$ V; (d) SEM image of Pt nanostructure prepared by potentiostatic deposition at -0.20 V for 10 minutes.

§ 6.4 刺球状 Pt 纳米粒子的电催化性能

我们对所制备的刺球状 Pt 纳米粒子进行了电化学表征, 并研究了它对氨电氧化的催化性能。图 6.7 中曲线 a 和曲线 b 分别为 Pt_{nm}/GC 电极、本体 Pt 电极在 0.1 M H_2SO_4 中的循环伏安 (CV) 曲线, 电位扫描速度 50 mV/s。纵坐标为电流密度, 即电流除以电化学活性面积。电化学活性面积通过氢的吸脱附电量来计算, 取氢饱和单层吸附的电量为 $210 \mu C cm^{-2}$ [22]。经计算, Pt_{nm}/GC 电极电化学活性面积为 1.62

cm^2 ，与电极的几何面积 (0.283 cm^2) 相比，可得 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极的粗糙度 $R=5.7$ 。在图 6.7 中， 0.00 V 附近的电流峰为氢的强吸附峰 (I)，对应氢在 (100) 表面位上的吸附； -0.16 V 附近的电流峰为氢的弱吸附峰 (II)，对应氢在 (111) 台阶位上的吸附 [23,24]。与本体 Pt 相比， $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上氢的强吸附峰明显增大，氢的强、弱吸附峰峰电流的比值为 1.4，而在本体 Pt 电极上，该比值仅为 0.74，说明刺球状 Pt 纳米粒子具有明显的 (100) 择优取向 [25]。

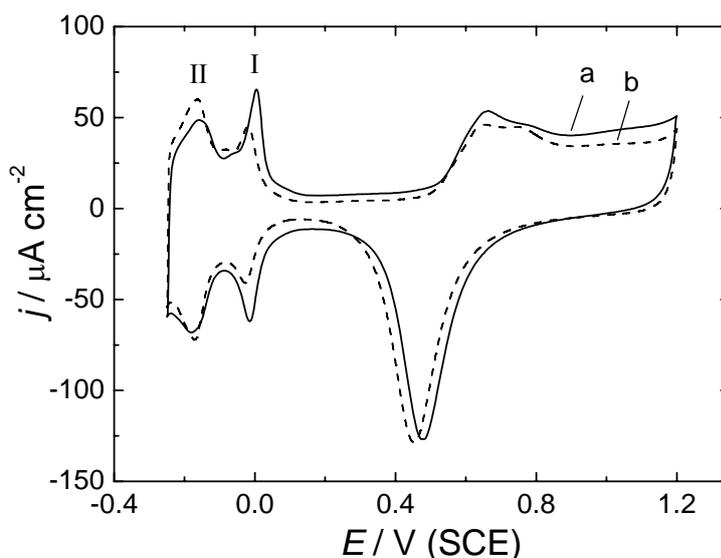


Fig. 6.7 Cyclic voltammograms of (a) $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ and (b) bulk Pt electrode in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, scan rate: 50 mV s^{-1} .

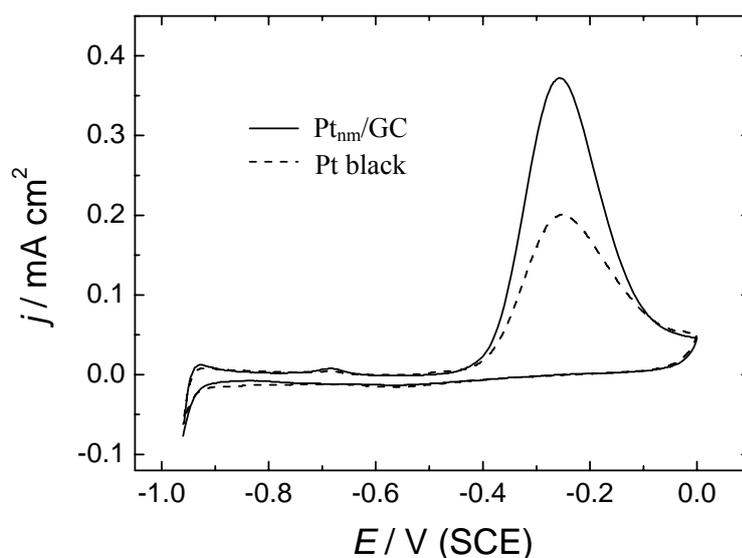


Fig. 6.8 Cyclic voltammograms of $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ (solid line) and Pt black catalyst (dash line) in $0.05 \text{ M NaOH} + 0.05 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution, scan rate: 10 mV s^{-1} .

氨可用作燃料电池的燃料 [26-29]，其氧化得到了广泛的研究 [30-33]。文献指出，不同 Pt 单晶面对氨电氧化的催化活性存在着显著差异，其中 Pt(100) 晶面的电催化活性最好 [34,35]。由于刺球状 Pt 纳米粒子具有 (100) 择优取向，因此我们研究了 Pt_{nm}/GC 电极对氨电氧化的催化性能。图 6.8 为 Pt_{nm}/GC 电极及商业 Pt 黑催化剂 (Johnson Matthey) 在 0.05 M NaOH + 0.05 M NH₃·H₂O 溶液中 CV 曲线，电位扫描速度 10 mV s⁻¹。从图中可以看到，Pt_{nm}/GC 电极上氨氧化的峰电位与 Pt 黑催化剂接近，都在 -0.25 V 附近，但 Pt_{nm}/GC 电极上的氧化峰电流为 0.37 mA cm⁻²，明显高于 Pt 黑催化剂上的 0.20 mA cm⁻²，证实 Pt_{nm}/GC 电极对氨氧化有较高的催化活性。

§ 6.5 刺球状 Pt 纳米粒子的表面增强拉曼散射

我们所制备的刺球状 Pt 纳米粒子具有许多非常尖锐的 Pt 刺，预期它将具有较强的 SERS 活性，因此我们以吡啶为探针分子，对 Pt_{nm}/GC 进行了 SERS 研究。

图 6.9 a 是 Pt_{nm}/GC 电极在 0.1 M NaClO₄ + 0.01 M 吡啶溶液中不同电位下采集的表面增强拉曼光谱，激发线波长 632.8 nm，采谱时间 20 s。在 -0.80 ~ -0.40 V 电位区间内，我们可以观察到清晰的吸附态吡啶分子的环呼吸振动 (1011 cm⁻¹)、面内 C-H 伸缩振动 (1203 cm⁻¹)、环伸缩振动峰 (1589 cm⁻¹)。另外，谱图中位于 932 cm⁻¹ 处的谱峰为溶液相 ClO₄⁻ 的振动峰，较宽的谱峰 (1332 cm⁻¹ 和 1596 cm⁻¹ 附近) 为 GC 基底无定型碳的拉曼峰。当电位控制在 -0.60 V 时，吡啶分子的环呼吸振动峰强度达 140 cps。作为对比，图 6.9 b 中同时给出采用 § 3.1.1 中方法制备的 Pt 纳米球 (d ≈ 500 nm) 表面吸附吡啶的表面拉曼光谱，采谱时间 100 s。这些 Pt 纳米球排列紧密，表面较光滑。-0.60 V 时，吡啶吸附在 Pt 纳米球上的拉曼信号强度仅约 10 cps。这表明刺球状 Pt 纳米粒子的 SERS 活性比表面光滑的 Pt 纳米球高出约一个数量级。

增强因子是定量衡量基底 SERS 活性的物理量，粗糙金属电极的表面增强因子可表示为 [36]:

$$G = \frac{I_{Surf}}{I_{Bulk}} \times \frac{hcN_A\sigma}{R} \quad (6.1)$$

I_{Surf} : 电极表面吸附物种的 SERS 强度; I_{Bulk} : 溶液中该物种的常规 Raman 光谱强度; h : 共焦拉曼系统的特征值; c : 吡啶溶液的浓度; N_A : 阿佛加德罗常数; σ :

单个吡啶分子垂直吸附时所占据的表面积，为 0.254 nm^2 [36]；R：电极的粗糙度，通过积分 CV 曲线 (图 6.7) 中氢吸脱附电位区间的电量，计算得 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极的粗糙度 $R=5.7$ 。

利用图 6.9 a 中 -0.60 V 时谱线的环呼吸振动峰，据公式(6.1)得吡啶在 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极表面的增强因子约为 2000，比通常采用方波电位处理得到的粗糙 Pt 表面 (增强因子约 148) [36] 提高了一个数量级。

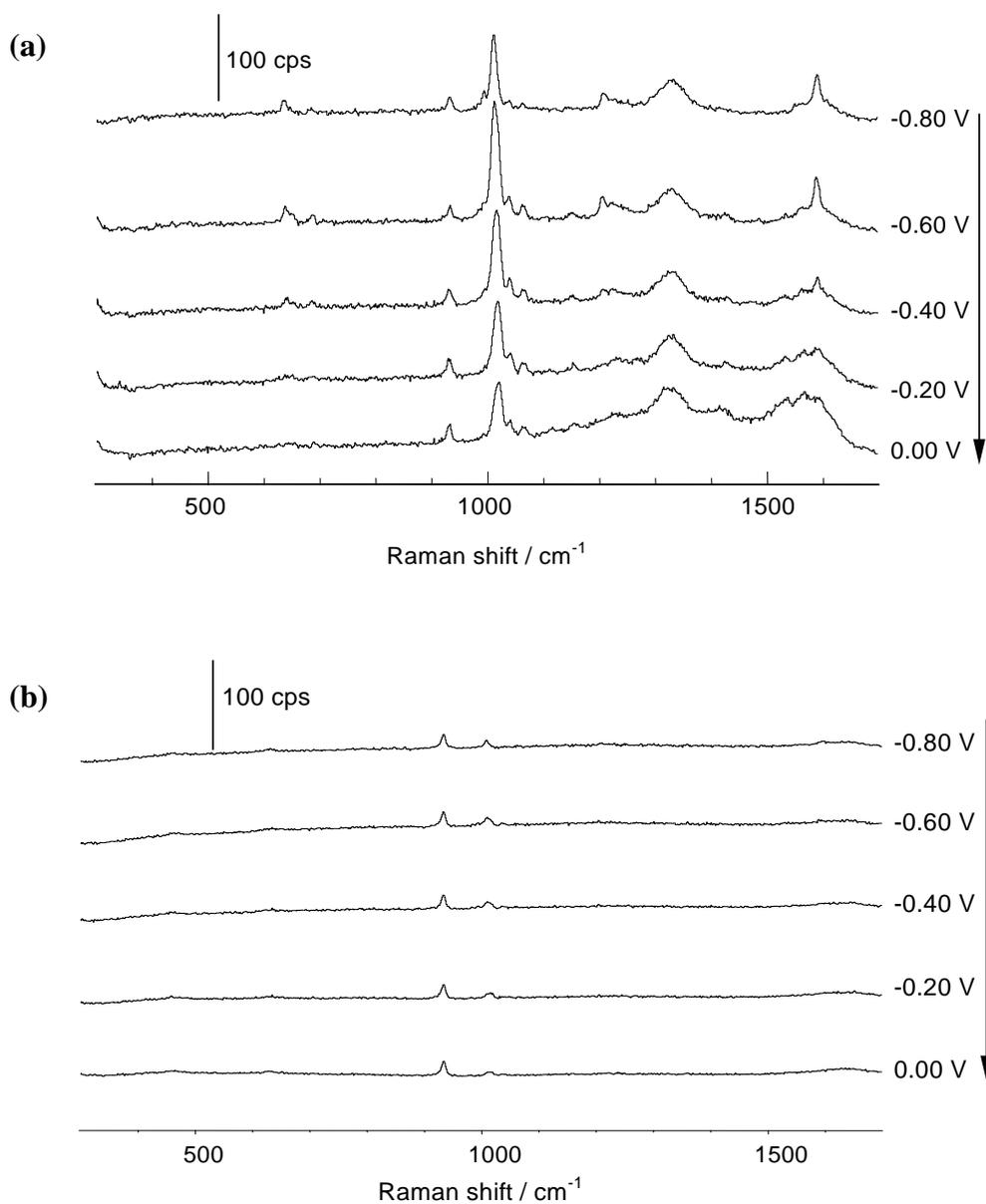


Fig. 6.9 Potential-dependent Raman spectra of pyridine adsorbed at (a) Pt nanothorn assemblies, acquisition time: 20 s; (b) smooth Pt nanospheres, acquisition time: 100 s. solution: 0.1 M NaClO_4 + 0.01 M pyridine, excitation line: 632.8 nm.

为了进一步考察 Pt 刺对 SERS 的影响, 我们还研究了图 6.6 所示的各种纳米结构上吡啶吸附的表面增强拉曼光谱, 如图 6.10 所示。经计算, a, b, c, d 的增强因子依次为 160, 420, 220, 300。当 Pt 刺变钝时, 增强因子显著减小 (从曲线 b 到 c, 对应于图 6.6 中的样品 b 到 c), 没有刺的纳米结构的增强因子最小 (曲线 a, 对应于图 6.6 中的样品 a)。这些结果进一步证明, 刺状结构显著增强了 SERS 活性。

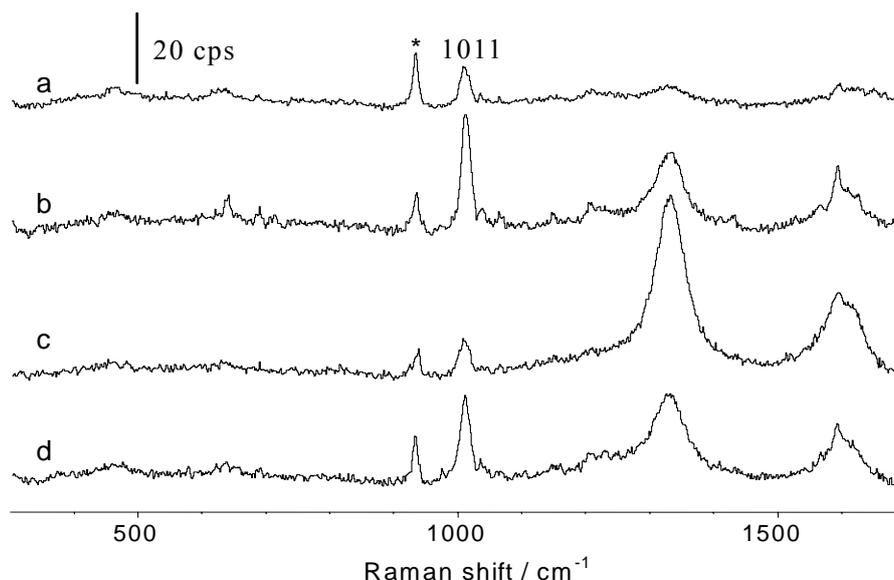


Fig. 6.10 Raman spectra of pyridine adsorbed on Pt nanostructures as shown in Fig. 6.4, respectively. Solution: 0.1 M NaClO₄ + 0.01 M pyridine; excitation line: 632.8 nm; acquisition time: 20 s.

目前普遍认同的关于金属表面拉曼增强的机理有电磁场 (EM) 增强机理和电荷转移 (CT) 增强机理两种。其中, 引起 EM 增强机理的因素主要有三种: (1) 表面等离子共振; (2) 避雷针效应; (3) 镜像场作用 [37]。对于金属, 特别是 Au、Ag、Cu, EM 增强主要来自于表面等离子共振 [16,38]。Pt 上的表面等离子共振由于导带电子与带间电子跃迁的耦合而被大大降低。Pt 纳米刺尖端的曲率非常大, 会产生很强的电场而引起 SERS 增强 (即避雷针效应) [13,38], 这种避雷针效应可能在 Pt 纳米刺的 EM 增强中占很大的比重。

§ 6.6 刺球状 Pt 纳米粒子的异常红外光谱性能

本研究组已经系统研究了 Pt 族、Fe 族金属纳米结构薄膜的异常红外性能 [39-42]。贡辉、陈友江等用三角波或方波电位法处理本体 Pt 微电极，观察到随着处理时间的增长，表面形成 Pt 纳米岛，并逐渐长大，相应的吸附态 CO 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 (AIRES) [43-45]。刺球状 Pt 纳米粒子结构新颖、尺寸比较均匀，研究 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上吸附态 CO 的红外光谱，有利于深入了解异常红外光谱特征，为理论解释提供更为丰富的实验信息。

图 6.11 为 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上吸附态 CO 氧化的循环伏安图。CO 的氧化峰电位为 0.56 V，在 0.60 V 附近已几乎被完全氧化，因此我们采集 CO 的 MS-FTIRS 谱图时，选取参考电位为 CO 完全氧化的电位 0.75 V，研究电位为 CO 稳定吸附的电位 -0.25 ~ 0.00 V。

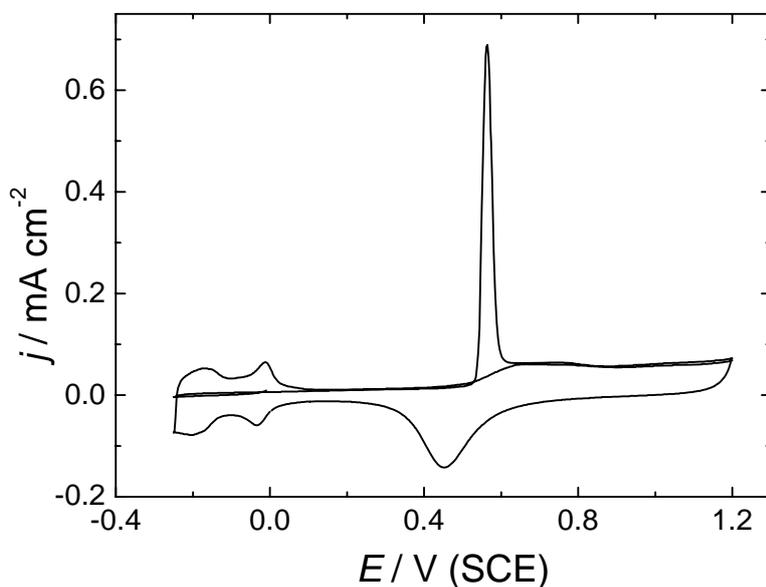


Fig. 6.11 Cyclic voltammogram of CO oxidation on $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ electrode in 0.1 M H_2SO_4 , scan rate: 50 mV s^{-1} .

为了对比，我们首先给出本体 Pt 电极上吸附态 CO 的 MS-FTIRS 谱图 (图 6.12)。可观察到在 2070 cm^{-1} 附近有一负向的吸收谱峰，对应于线式吸附态 CO (CO_{L}) 的红外吸收。其峰位随电位的升高而线性地向高波数方向移动，给出的 Stark 系数 dv_{CO}

$\Delta R/R = 29.6 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ (图 6.15 中的曲线 b), 与文献报道 [46,47] 的结果接近。除了 CO_L 的红外吸收谱峰外, 位于 2345 cm^{-1} 的正向谱峰归属于溶液相 CO_2 的不对称伸缩振动红外吸收, 它是由吸附态 CO 氧化生成的。

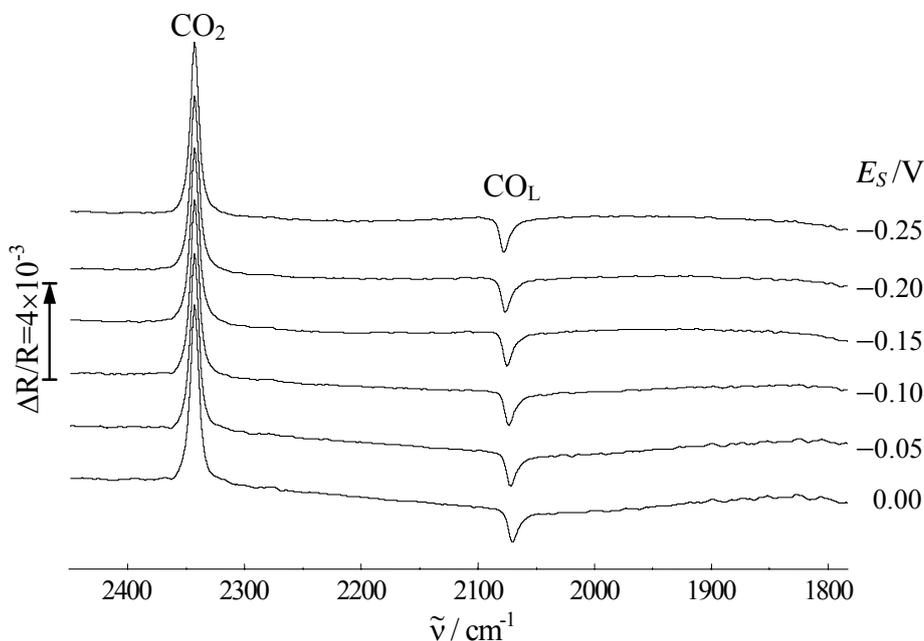


Fig. 6.12 In situ FTIR spectra of CO adsorbed on bulk Pt electrode at different potential in 0.1 M H_2SO_4 , $E_R = 0.75 \text{ V}$, 4 cm^{-1} , 1000 scans

图 6.13 为不同电位下 CO 吸附在 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上的单光束红外光谱。可以明显看到在 2070 cm^{-1} 附近有一红外吸收峰, 对应于 CO_L 的红外吸收, 吸收峰方向朝上, 而不是通常的负向吸收峰。

图 6.14 是差减归一化后的 CO 吸附在 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上的 MS-FTIRS 谱图。可以观察到三个谱峰, 在 2345 cm^{-1} 左右的正向谱峰为 CO_2 的红外吸收; 在 2070 cm^{-1} 附近的双极谱峰归属于 CO_L 的红外吸收; 在 1900 cm^{-1} 附近的微弱谱峰对应于桥式吸附态 CO (CO_B) 的红外吸收。与本体 Pt 电极的 MS-FTIRS 谱图 (图 6.12) 相比, CO 在 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上的红外吸收特征明显不同。首先是谱峰方向发生了变化, 本体 Pt 电极上 CO_L 为负向吸收谱峰, $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上 CO_L 的红外吸收则表现为左低右高的双极谱峰, 位于较低波数的正向峰的强度较大, 正、负向峰的峰位相差 13 cm^{-1} (-0.25 V)。其次, CO 在 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上的红外谱峰显著增强, 谱峰强度约达 3%。从图 6.14 还可以看出, CO 在 $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ 电极上的红外谱峰两边的背景吸收曲线不在同一水平线上, 这种不对称的红外双极谱峰为类 Fano 型红外光谱特征 [44-45, 48-50]。这种

双极谱峰可能与刺球状 Pt 纳米粒子的结构及 GC 基底有关。双极谱峰的正、负向峰位都随电位升高而线性增加，如图 6.15 a 和 c 所示，Stark 系数分别为 $28.1 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 和 $33.4 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ，正向峰峰位的蓝移程度略大于负向峰。作为对比，图 6.15 b 同时给出了本体 Pt 上的 CO_L 谱峰峰位随电位增加而变化的情况，其 Stark 系数为 $29.6 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$ 。可以看出，本体 Pt 上的 CO_L 的峰位 (2070 cm^{-1} , -0.25 V) 位于双极谱峰的正向峰 (2064 cm^{-1}) 和负向峰 (2077 cm^{-1}) 之间。

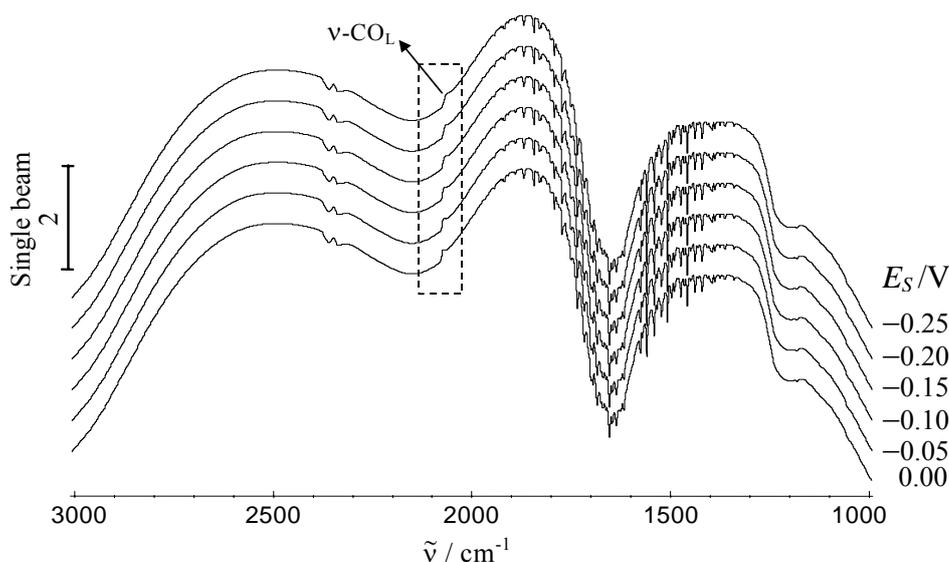


Fig. 6.13 In situ single beam spectra of CO adsorbed on $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ electrode at different potential in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_R = 0.75 \text{ V}$, E_S is indicated in each spectrum. 4 cm^{-1} , 400 scans.

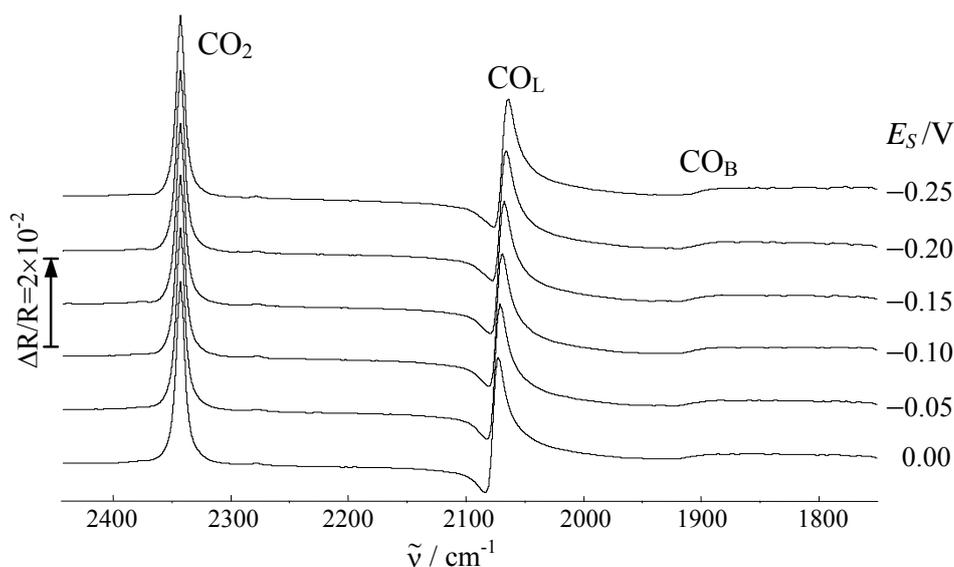


Fig. 6.14 In situ FTIR spectra of CO adsorbed on $\text{Pt}_{\text{nm}}/\text{GC}$ electrode at different potential in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_R = 0.75 \text{ V}$, E_S is indicated in each spectrum.

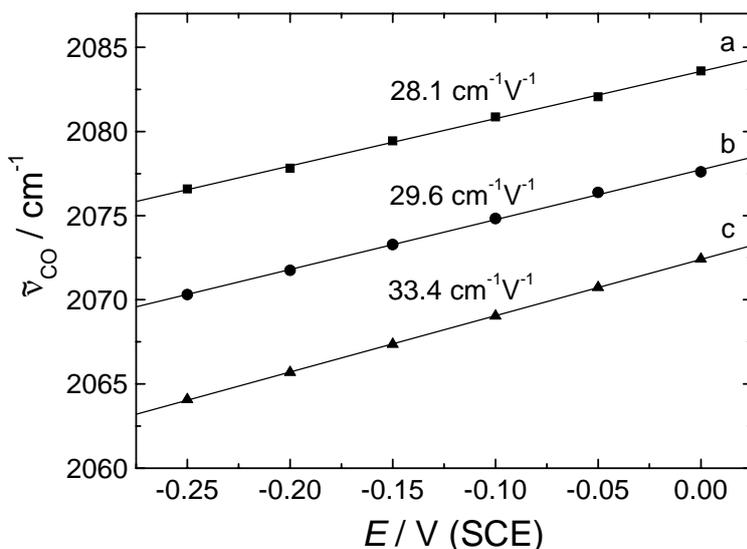


Fig. 6.15 Variation of the center of CO_L band against potential on (a, c) Pt_{nm}/GC and (b) bulk Pt electrode. (a) and (c) are of the negative- and positive-going peak of the CO_L bipolar band on Pt_{nm}/GC electrode, respectively.

为了计算 CO 在 Pt_{nm}/GC 电极上的红外增强因子，需要将 CO 的积分强度相对于其氧化产物 CO₂ 进行归一化。在 MS-FTIRS 实验中，为了提高谱图的信噪比，需叠加一定数量的谱图，一般需几分钟 (4 cm⁻¹ 时，1000 scans 需 530 s)。在采集参考光谱的时间段内，生成的 CO₂ 会逐渐从电极与红外窗片之间的薄层扩散到本体溶液中，导致检测到的 CO₂ 信号偏小。为此，我们采用时间分辨光谱技术采集参考光谱，跟踪 CO₂ 信号的变化过程，以求其最大值。图 6.16 为电位从 0.00 V 阶跃至 0.75 V 后 CO₂ 的时间分辨光谱图。图 6.16 a 为最初 5 s 内的谱图，可以观察到，CO₂ 的信号强度随时间迅速增加，约 1 s 就达到最大值，说明 CO 在短时间内就氧化完全。随着时间的延长，薄层中的 CO₂ 逐渐扩散到本体溶液中去，CO₂ 信号强度逐渐降低 (图 6.16 b)。CO₂ 的最大吸收强度 (t=1.19 s) 对应于 CO 氧化生成 CO₂ 的量。

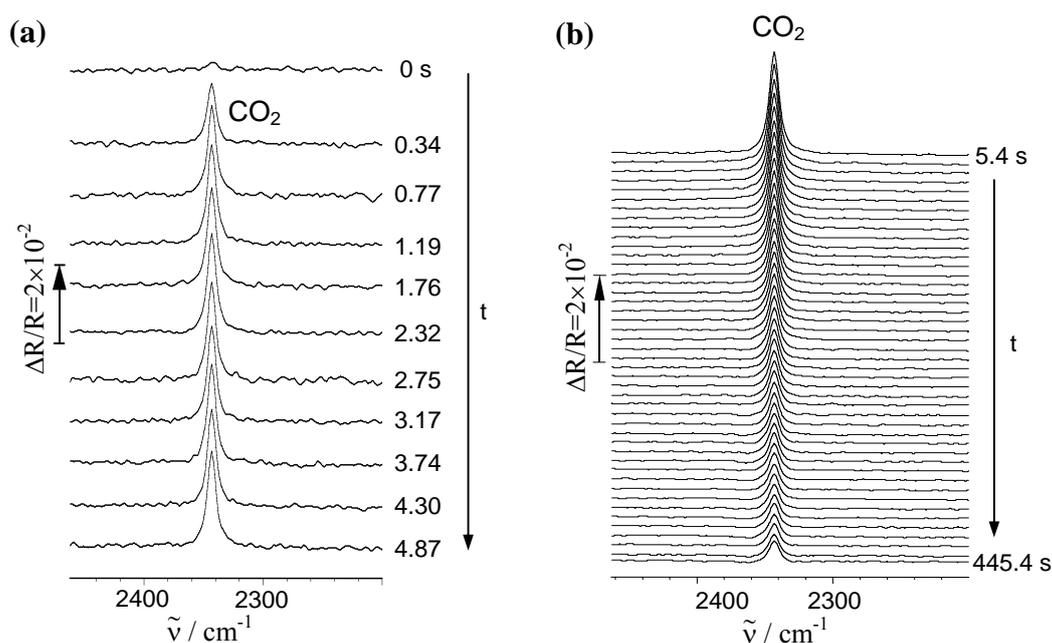


Fig. 6.16 Time dependent FTIR spectra of CO₂ generated from the oxidation of CO_{ad} in 0.1 M H₂SO₄ by stepping the potential from 0.00 to 0.75 V. (a) 0~4.87 s; (b) 5.4~445.4 s, time interval of 10 s.

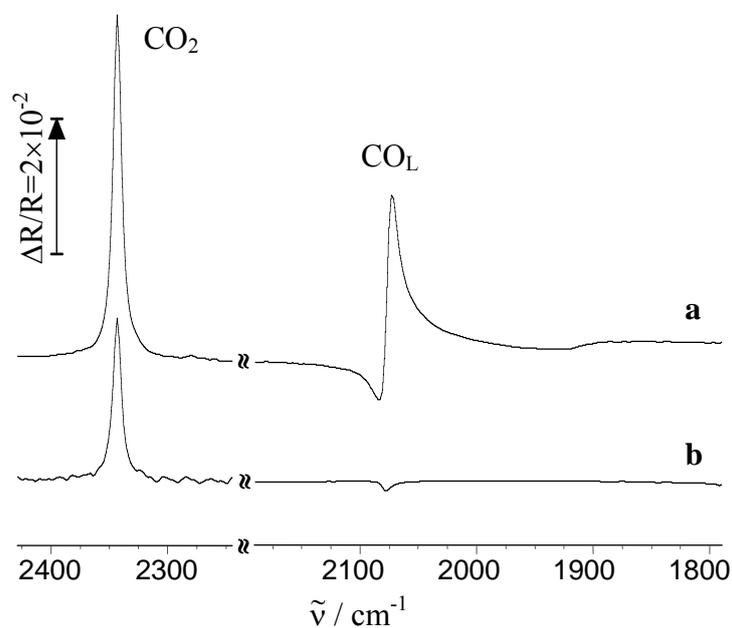


Fig. 6.17 In situ FTIR spectra of CO adsorbed on (a) Pt_{nm}/GC and (b) bulk Pt electrode in 0.1 M H₂SO₄, E_S = 0.00 V, E_R = 0.75 V.

图 6.17 列出 0.00 V 时 CO 在 Pt_{nm}/GC 电极和本体 Pt 电极上的红外光谱的比较图。CO₂ 的吸收峰附近 (2250~2425 cm⁻¹) 的谱图由参考电位下 CO₂ 吸收最强的单光束光谱与 0.00 V 时的单光束光谱差减归一化得到 (见图 6.16)。双极谱峰的谱峰面积的积分按照文献 51 的方法进行计算, 就是分别积分双极谱峰的正向峰和负向峰面积, 然后取其绝对值之和作为双极谱峰的积分面积。按照公式 (2.3) 计算得到 Pt_{nm}/GC 电极相对于本体 Pt 电极的增强因子 $\Delta_{IR} = 17$, 显示刺球状 Pt 纳米粒子具有较强的红外增强效应。

§ 6.7 本章小结

用方波电位电沉积方法制备了刺球状 Pt 纳米粒子, 通过 SEM、HRTEM 对其形貌和结构进行了表征; 通过改变方波电位等, 研究了制备条件对刺球状 Pt 纳米粒子形貌的影响; 用循环伏安方法研究了刺球状 Pt 纳米粒子对氨电氧化的催化活性; 研究了刺球状 Pt 纳米粒子电极上吡啶的表面增强拉曼光谱和 CO 吸附的红外光谱。得到的主要结论如下:

- (1) 利用方波电位电沉积法在 GC 基底上制备出刺球状 Pt 纳米粒子, 粒径为 200~350 nm; Pt 刺非常尖锐, 呈侧面内凹的四棱锥形状, 长度为 80~160 nm, 底端宽度为 40~80 nm, 为单晶结构, 沿 [111] 方向生长。
- (2) 方波的上、下限电位对生成的 Pt 纳米结构的形貌影响非常显著, 上限电位升高时 (≥ 1.0 V), 生成的 Pt 刺变粗、变钝, 且数目显著减少。
- (3) 循环伏安实验表明, 刺球状 Pt 纳米粒子具有明显的 (100) 择优取向, 对氨电氧化的催化活性为商业 Pt 黑催化剂的 1.8 倍。
- (4) 刺球状 Pt 纳米粒子表现出显著的表面增强拉曼效应。吸附态吡啶分子的环呼吸振动峰强度达 140 cps, 拉曼增强因子约为 2000, 比通常电化学粗糙法得到的表面提高了一个数量级, 这归结于 Pt 纳米刺尖端的曲率半径非常小, 产生很强的电场, 即避雷针效应。
- (5) 原位红外实验表明, 吸附态 CO 在刺球状 Pt 纳米粒子电极上谱峰强度可达 3%, 红外增强因子约为 17, 同样表现出较强的增强能力。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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 (35): 10854-10855.
- [3] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. G. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, Shape-Controlled synthesis of colloidal platinum nanoparticles [J]. *Science*, 1996, 272: 1924-1926.
- [4] H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. D. Yang, Pt nanocrystals: Shape control and Langmuir-Blodgett monolayer formation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 188-193.
- [5] J. T. Ren, R. D. Tilley, Preparation, self-assembly, and mechanistic study of highly monodispersed nanocubes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 3287-3291.
- [6] X. W. Teng, X. Y. Liang, S. Maksimuk and H. Yang, Synthesis of porous platinum nanoparticles [J]. *Small*, 2006, 2: 249-253.
- [7] M. H. Ullah, W. S. Chung, I. Kim, C. S. Ha, pH-selective synthesis of monodisperse nanoparticles and 3D dendritic nanoclusters of CTAB-stabilized platinum for electrocatalytic O₂ reduction [J], *Small*, 2006, 2 (7): 870-873.
- [8] X. W. Teng, H. Yang, Synthesis of platinum multipods: an induced anisotropic growth [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5: 885-891.
- [9] X. Zhong, Y. Feng, I. Lieberwirth and W. Knoll, Facile synthesis of morphology-controlled platinum nanocrystals [J]. *Chem. Mater.*, 2006, 18: 2468-2471.
- [10] Y. J. Song, Y. B. Jiang, H. R. Wang, D. A. Pena, Y. Qiu, J. E. Miller and J. A. Shelnett, Platinum nanodendrites [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1300-1308.
- [11] Y. W. C. Cao, R. C. Jin and C. A. Mirkin, Nanoparticles with raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection [J]. *Science*, 2002, 297: 1536-1540.
- [12] S. M. Nie and S. R. Emory, Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering [J]. *Science*, 1997, 275: 1102-1106.
- [13] Z. Q. Tian, B. Ren, Adsorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2004, 55: 197-229.
- [14] Z. Q. Tian, B. Ren, D. Y. Wu, Surface-enhanced Raman scattering: from noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 9463-9483.
- [15] Z. Q. Tian, B. Ren, B. W. Mao, Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications. 1. vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 1338-1346.

- [16] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 668-677.
- [17] N. Zettsu, J. M. McLellan, B. Wiley, Y. D. Yin, Z. Y. Li, Y. N. Xia, Synthesis, stability, and surface plasmonic properties of rhodium multipods, and their use as substrates for surface-enhanced Raman scattering [J]. *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2006, 45: 1288-1292.
- [18] J. M. McLellan, Y. J. Xiong, M. Hu, Y. N. Xia, Surface-enhanced Raman scattering of 4-mercaptopyridine on thin films of nanoscale Pd cubes, boxes, and cages [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, 417: 230-234.
- [19] Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Yin, Z. Y. Li, Y. Xia, Kinetically controlled synthesis of triangular and hexagonal nanoplates of palladium and their SPR/SERS properties [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 17118-17127.
- [20] 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.
- [21] D. A. J. Rand, R. Woods, A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 35: 209-218.
- [22] R. Woods, In *Electroanalytical Chemistry: a Series of Advances* [M] A. J. Bard, Ed.; Marcel Dekker: New York, 1974, Vol. 9, p 1.
- [23] J. Clavilier, D. Armand, Electrochemical induction of changes in the distribution of the hydrogen adsorption states on Pt(100) and Pt(111) surfaces in contact with sulphuric acid solution [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199: 187-200.
- [24] D. Armand, J. Clavilier, Electrochemical behavior of the (110) orientation of a platinum surface in acid medium: the role of anions [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 263: 109-126.
- [25] 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.
- [26] E. J. Cairns, E. L. Simons, A. D. Tevebaugh, Ammonia-oxygen fuel cell [J]. *Nature*, 1968, 217: 780-781.
- [27] R. Metkemeijer, P. Achard, Ammonia as a feedstock for a hydrogen fuel cell; reformer and fuel cell behaviour [J]. *J. Power Sources*, 1994, 49: 271-282.
- [28] K. Kordesch, J. Gsellmann, M. Cifrain, S. Voss, V. Hacker, R. R. Aronson, C. Fabjan, T. Hejze, J. D. Ivad, Intermittent use of a low-cost alkaline. Fuel cell hybrid system for electric vehicles [J]. *J. Power Sources*, 1999, 80: 190-197.
- [29] A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos, J. Van herle, Ammonia as a fuel in solid oxide [J]. *J. Power Sources*, 2003, 118: 342-348.
- [30] H.G. Oswin, M. Salomon, The anodic oxidation of ammonia at platinum black electrodes in

- aqueous KOH electrolyte [J]. *Can. J. Chem.*, 1963, 41: 1686-1694.
- [31] A. R. Despic, D. M. Drazic, P. M. Rakin, Kinetics of electrochemical oxidation of ammonia in alkaline solution [J]. *Electrochim. Acta*, 1966, 11: 997-1005.
- [32] H. Gerischer, A. Mauerer, Untersuchungen zur anodischen oxidation von ammoniak an platin-elektroden [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1970, 25: 421-433.
- [33] K. Endo, K. Nakamura, Y. Katayama, T. Miura, Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 2503-2509.
- [34] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, Ammonia selective oxidation on Pt(100) sites in an alkaline medium [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 12914-12919.
- [35] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, Shape-dependent electrocatalysis: ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (100) surfaces [J]. *Electrochem. Commun.*, 2004, 6: 1080-1084.
- [36] W. B. Cai, B. Ren, X. Q. Li, C. X. She, F. M. Liu, X. W. Cai, Z. Q. Tian, Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment [J]. *Surf. Sci.*, 1998, 406: 9-22.
- [37] J. Gersten, A. Nitzan, Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces [J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 3023-3037.
- [38] Z. Q. Tian, Z. L. Yang, B. Ren, J. F. Li, Y. Zhang, X. F. Lin, J. W. Hu, D. Y. Wu, Surface-enhanced Raman scattering from transition metals with special surface morphology and nanoparticle shape [J]. *Faraday Discuss.*, 2006, 132: 159-170.
- [39] S. G. Sun, Abnormal infrared effects of nanometer-scale thin film material of platinum group metals and alloys at electrode-electrolyte interfaces, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces* [M] A. Wieckowski, E. R. Savinova, C. G. Vayenas eds., New York: Marcel Dekker Inc., 2003, 785-826.
- [40] 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.
- [41] H. C. Wang, S. G. Sun, J. W. Yan, H. Z. Yang, Z. Y. Zhou, In situ STM studies of electrochemical growth of nanostructured Ni films and their anomalous IR properties [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (10): 4309-4316.
- [42] Q. S. Chen, S. G. Sun, J. W. Yan, J. T. Li, Z. Y. Zhou, Electrochemical preparation and structural characterization of Co thin films and their anomalous IR properties [J]. *Langmuir*, 2006, 22 (25): 10575-10583.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] A. Bewick, In situ infrared spectroscopy of the electrode/electrolyte solution interphase [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150: 481-493.
- [47] K. Kunimatsu, H. Seki, W. G. Golden, M. R. Philpott, Electrode/electrolyte interphase study using polarization modulated FTIR reflection-absorption spectroscopy [J]. *Surface Science*, 1985, 158: 596-608.
- [48] Y. Zhu, H. Uchida, M. Watanabe, Oxidation of carbon monoxide at a platinum film electrode studied by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated reflection technique [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 8757-8764.
- [49] U. Fano, Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts [J]. *Phys. Rev.*, 1961, 6, 1866-1878.
- [50] O. Krauth, G. Fehsold, A. Pucci, Asymmetric line shapes and surface enhanced infrared absorption of CO adsorbed on thin iron films on MgO(001) [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(6): 3113-3117.
- [51] A. E. Bjerke, P. R. Griffiths, Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy of p-nitrothiophenol on vapor-deposited platinum films [J]. *Appl. Spectrosc.*, 2002, 56 (10): 1275-1280.

结 论

实验总结

铂族金属纳米材料是燃料电池、石油化工、汽车尾气净化等重大领域中广泛使用的催化剂。由于铂族金属的资源匮乏、价格昂贵，如何进一步提高其催化活性、稳定性和利用效率一直是催化和电催化领域中的重大关键问题。模型催化基础研究指出 Pt 族金属高指数晶面含有高密度的台阶和扭结原子，其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催化剂是显著提高催化剂性能的有效途径。但是，晶体在生长过程中沿高指数晶面方向生长速度非常快，导致高指数晶面趋于消失，最终只能得到低指数晶面封闭的纳米晶体。

本论文发展纳米晶体表面结构控制和生长的电化学方法，制备了表面为高指数晶面结构的 Pt 二十四面体、Pt 纳米棒、Pd 纳米棒等纳米结构以及刺球状 Pt 纳米粒子。通过 SEM、HRTEM 对其形貌及表面结构进行了详细表征。通过考察不同方波电位、生长时间对纳米晶体形貌和结构的影响，揭示它们的生长过程和机理；通过循环伏安、程序电位阶跃法等研究了它们对有机小分子氧化燃料的电催化活性。本论文的主要创新点和取得的主要研究结果如下：

1. 发展了一种纳米晶体表面结构控制和生长的电化学方法，采用方波电位处理 Pt 纳米球，首次成功制备出高指数晶面结构的二十四面体 Pt 纳米晶体。通过高分辨电镜表征，确定 Pt 二十四面体的表面为{730}、{520}、{210}、{310}等高指数晶面。通过循环伏安证实 Pt 二十四面体表面具有高密度的台阶原子。通过改变方波处理时间，控制纳米晶体的尺度，得到粒径为 20~240 nm 的 Pt 二十四面体。Pt 二十四面体对甲酸、乙醇电氧化的催化活性明显优于 Pt 纳米球和商业 Pt/C 催化剂，实验测得 Pt 二十四面体对甲酸氧化的电流密度是 Pt/C 催化剂的 2.0~3.1 倍，对乙醇的氧化电流密度是 Pt/C 催化剂的 2.5~4.6 倍。此外 Pt 二十四面体还具有较高的化学稳定性和热稳定性，可耐高达 800℃ 的温度。

2. Pt 二十四面体的成核-生长过程为：在方波的上限电位，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，

这些 Pt 离子被还原, 在 GC 表面形成晶核并长大。在生长过程中, $\{hk0\}$ 高指数晶面由于表面台阶原子的配位数很少 ($CN=6$), 在方波电位产生的氧化还原条件下具有更高的稳定性是 Pt 二十四面体形成的根本原因。

3. 延长方波处理时间或者降低 Pt 纳米球的分布密度可以制备花状结构的 Pt 纳米晶体。通过改变添加剂、镀液等条件, 可以进一步拓展方波电位法, 制备其它类型高指数晶面围成的纳米晶体, 如 $\{hkl\}$ 晶面结构的 Pt、Pd 凹四十八面体, $\{hk0\}$ 晶面结构的 Pd 二十四面体和 $\{hkk\}$ 晶面结构的 Pd 偏方三八面体等, 结果表明方波电位方法是制备高指数晶面纳米晶体的一个通用方法。

4. 通过方波电位方法, 制备了形状新颖的五重孪晶结构 Pt 纳米棒, 纳米棒的两端呈十棱锥形状, 侧面由一系列上下起伏的小晶面围成。与通常五重孪晶纳米棒的表面为 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 晶面不同, 所制备 Pt 纳米棒的表面均为 $\{hk0\}$ 高指数晶面: Pt 纳米棒的顶端较尖锐, 由台阶原子密度较低的 $\{410\}$ 晶面围成; 底端较钝, 由台阶原子密度很高 $\{320\}$ 、 $\{210\}$ 、 $\{730\}$ 等晶面围成; 侧面主要为 $\{520\}$ 晶面。这是由于 Pt 纳米棒在生长过程中, 顶部端头、底部端头及纳米棒中部的生长速度不同, 氧对其表面重构作用的程度不同而导致的。这表明在方波电位处理过程中, 可以通过改变晶体生长速度调控 $\{hk0\}$ 晶面的指数。此外还首次观察到 Pt 五重孪晶纳米棒的亚晶之间在生长过程中有分裂现象, 并通过改变方波处理时间, 研究分裂过程, 丰富了对五重孪晶结构纳米棒生长过程的认识。

5. 在镀 Pd 液中利用方波电位电沉积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。方波的上限电位较低时, 如 0.65 V 时, 生成的 Pd 纳米棒截面为五边形, 纳米棒的中部直径较均匀, 表面由 $\{100\}$ 晶面围成, 纳米棒的顶部非常尖锐, 由 $\{hkk\}$ 高指数晶面围成; 方波的上限电位较高时, 如 0.85 V, 生成纺锤形的 Pd 纳米棒, 其端头呈十棱锥形状, 由 $\{hk0\}$ 高指数晶面围成。在碱性介质中, Pd 纳米棒对乙醇电氧化有较高的催化活性, 检测到乙醇氧化的峰电流密度比商业 Pd 黑催化剂提高了一倍多。

6. 利用方波电位电沉积法制备了刺球状 Pt 纳米粒子。经 HRTEM 表征, 刺球状 Pt 纳米粒子的 Pt 刺非常尖锐, 呈侧面内凹的四棱锥形状, 为单晶结构, 沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长。方波的上、下限电位对生成的 Pt 纳米结构的形貌影响非常显著, 上限电位升高时 (≥ 1.0 V), Pt 纳米刺变粗、变钝, 且数目显著减少。循环伏安结果指出,

刺球状 Pt 纳米粒子具有 (100) 择优取向, 对氨电氧化的催化活性为商业 Pt 黑催化剂的 1.8 倍。刺球状 Pt 纳米粒子表现出显著的表面增强拉曼效应和增强红外效应: 吸附态吡啶分子的环呼吸振动峰强度达 140 cps, 拉曼增强因子约为 2000, 比通常电化学粗糙法得到的表面提高了一个数量级, 这归结于 Pt 纳米刺尖端的曲率半径非常小, 产生很强的电场, 即避雷针效应; 吸附态 CO 在刺球状 Pt 纳米粒子电极上红外谱峰强度可达 3%, 红外增强因子约为 17。

本论文发展了一种电化学表面结构控制和生长技术, 突破化学法通常只能合成低指数晶面结构金属纳米晶体的局限, 成功制备出高指数晶面结构的铂族金属纳米晶体催化剂, 显著提高了它们对有机小分子氧化的电催化活性。所发展的方法不仅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, 必将在燃料电池、电催化等领域产生重大而深远的影响。

方波电位方法总结与展望

本文发展的方波电位方法是制备高指数晶面结构 Pt 族金属纳米晶体的一个简易可行的方法, 它的本质是通过氧在 Pt 族金属单晶表面吸脱附行为的差异, 筛选出较稳定的晶面, 从而控制纳米粒子的表面结构和形状。

方波电位方法可分为两类: (1) 在支持电解质中对金属纳米粒子进行方波电位处理, 从而形成不同结构的纳米粒子; (2) 在含金属前躯体的镀液中直接进行方波电位电沉积制备金属纳米粒子。最终得到的纳米晶体的表面结构和形状与方波的上、下限电位、纳米粒子的成核生长方式、溶液的浓度和添加剂有关。

纳米粒子的形成包括成核和生长两个过程, 它们对晶体的形状有重要影响。成核过程决定了形成的纳米粒子的晶体结构, 即是单晶、孪晶还是多晶; 如对 Pt 纳米球进行方波电位处理时, Pt 纳米球倾向于溶解, 在 GC 基底上生长出单晶结构的 Pt 二十四面体; 但是当 GC 基底表面较惰性时, 则倾向于在 Pt 纳米球表面生长出五重孪晶结构的 Pt 纳米棒。生长过程受晶体生长动力学、传质、表面吸附等因素控制。

根据球形扩散方程 ($J = \frac{DC^0}{r}$), 纳米粒子上曲率半径较小的尖端部位具有更高的

传质速度。当生长受扩散控制时，这些尖端部位生长得更快，甚至形成枝状生长，如长时间方波处理 Pt 纳米球，由于 Pt 源减少，Pt 二十四面体上沿各个顶点方向上的生长速度较快，而沿面的方向上的生长速度较慢，甚至被溶解，使得二十四面体逐渐演变成花状结构。

在方波电位方法中，可利用以下三条途径来对晶面指数进行调控：(1) 适当改变方波上、下限电位。如制备 Pd 纳米结构时，在较高方波上限电位 (0.75~0.85 V) 制备的纺锤形 Pd 纳米棒和 Pd 二十四面体，其表面均由{hk0}高指数晶面围成；在较低方波上限电位 (0.65 V) 制备的 Pd 纳米棒，其端部由{hkk}高指数晶面围成；(2) 调控方波处理与晶体生长的相对速度。高电位时氧在 Pt 表面可以快速形成单层化学吸附，但氧原子侵入表面并取代 Pt 原子形成氧化物是一个相对缓慢过程。如制备{hk0}晶面围成的 Pt 纳米棒时，虽然 Pt 纳米棒经受同样的方波电位处理，但底部端头由于生长速度较慢，氧的吸脱附作用较显著，其表面为台阶原子密度高的{210}、{730}等晶面，顶部端头由于生长速度很快，其表面为台阶原子密度较低的{410}晶面，侧面主要为{520}晶面，台阶原子密度居中；(3) 改变溶液中的添加剂也可以在一定程度上改变纳米晶体的表面结构，如方波处理 Pt 纳米球，加入 30 mM 柠檬酸三钠，则得到 Pt 二十四面体，表面为{hk0}高指数晶面，加入 50 mM 柠檬酸三钠，则得到 Pt 凹四十八面体，表面为{hkl}高指数晶面。

通过本文发展的方波电位方法，可以很容易地制备{hk0}、{hkk}、{hkl}等高指数晶面围成的铂族金属纳米晶体，显著提高催化剂的活性和稳定性。当前存在的主要问题是所合成的 Pt、Pd 纳米粒子的尺寸较大，导致利用效率偏低。例如商业 Pt 催化剂的粒径一般在 3-5 nm，而我们所制备的最小 Pt 二十四面体的尺寸约 20 nm。因此本研究的一个重要发展方向是改进制备方法，减小催化剂粒径，期望达到 10 nm 以内，以提高贵金属的利用效率。其它发展方向包括结合理论计算，深入认识高指数晶面结构纳米晶体的生长机理与物理化学性质，以及拓展方波电位方法的应用范围，制备更多新型结构的金属纳米催化剂。

作者攻读博士学位期间发表与交流的论文

一、国内外期刊上正式发表的文章：

1. **N. Tian**, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity, *Science*, 2007 (316): 732-735.
2. **N. Tian**, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, L. Cui, B. Ren, Z. Q. Tian, Electrochemical preparation of platinum nanothorn assemblies with high surface enhanced Raman scattering activity, *Chem. Commun.* 2006 (39): 4090-4092.
3. Z.-Y. Zhou, **N. Tian**, Y.-J. Chen, S.-P. Chen, S.-G. Sun, In situ rapid-scan time-resolved microscope FTIR spectroelectrochemistry: study of the oxidation processes of methanol on nanostructured Pt electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 573: 111-119.
4. Y. Ding, Y. Gao, Z. L. Wang, **N. Tian**, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Facets and surface relaxation of tetrahedral platinum nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91: 121901-121903.
5. **田娜**, 陈卫, 孙世刚, 核-壳结构 Au-Pt 纳米粒子的光谱表征和电催化性能, *物理化学学报*, 2005, 21(1): 74-78.

二、申请专利：

1. 孙世刚, **田娜**, 周志有, 王中林, “铂二十四面体纳米晶体催化剂及其制备方法和应用”, 中国发明专利, 申请号: 200710008741.4, 申请日期: 2007, 3, 23.
2. Z. L. Wang, S.-G. Sun, **N. Tian**, Z.-Y. Zhou, “Synthesis and Fuel Cell Applications of Tetrahedral Pt Nanocrystals”, 美国发明专利, GTRC ID No. 4133, 申请日期: 2007, 3, 10.

三、在国际和全国学术会议上发表的文章：

1. **N. Tian**, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Tuning the shape and facets of the fivefold twinned palladium nanorods by electrochemistry, *58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Banff, Canada, Sep. 9-14, 2007, ise070312.
2. **N. Tian**, W. Chen, S.-G. Sun, Agglomeration effects of Au-core/Pt-shell nanoparticles on IR properties, *2nd Spring Meeting of the ISE, Electrochemistry at Nano-scale: Structuring, Characterization and Theories*, Xiamen, China, Mar.7-10, 2004, p15.
3. **N. Tian**, W. Chen, S.-G. Sun, Infrared properties of Au-core/Pt-shell nanoparticles, *International symposium on physical chemistry of surface nanostructures and related nanomaterials*, Xiamen, China, Oct. 18-21, 2003, p 32.
4. **田娜**, 周志有, 孙世刚, 不同聚集状态的 Au-Pt 核-壳纳米粒子的红外光学性能研究第13次全国电化学会议, 广州, 11月10-14, 2005, 70-032.
5. **田娜**, 陈卫, 孙世刚, 核壳结构 Au-Pt 纳米粒子的特殊红外性能, 第13届全国分子光谱学学术会议, 厦门, 11月19-23, 2004, *光谱学与光谱分析 增刊*, 2004, 24(11): 99.
6. **田娜**, 陈卫, 姜艳霞, 陈声培, 孙世刚, Au-Pt 纳米微粒红外光学性能研究, 第12次全国电化学会议, 上海, 11月26-29, 2003, F53.
7. S.-G. Sun, **N. Tian**, Y.-X. Chen, Q.-S. Chen, J.-T. Li, Z.-Y. Zhou, Y.-X. Jiang, S.-P. Chen, Nanostructuring and shape controlling synthesis through electrochemical methods, *58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Banff, Canada, Sep.9-14, 2007, ise070086.
8. Z.-Y. Zhou, **N. Tian**, D.-J. Chen, Z.-Z. Huang, S.-G. Sun, Electrodeposition of monodispersed Pt nanospheres and their size-dependent infrared spectroscopy, *58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Banff, Canada, Sep. 9-14, 2007, ise071049.
9. S.-G. Sun, **N. Tian**, Z.-Y. Zhou, C.-J. Fan, C.-H. Zhen, Well-defined Pt electrocatalysts of single crystal planes and nanoparticles, *11th ISEC (International Symposium on Electroanalytical Chemistry) & 1st SJBSEC (Sino-Japan Symposium*

- on Electroanalytical Chemistry*), Changchun, China, Aug. 16-19, 2007, PL-17.
10. S.-G. Sun, Y.-X. Jiang, **N. Tian**, Electrochemical construction of nanostructured materials and their anomalous IR properties, *5th Asian Conference on Electrochemistry (ACEC 2005)*, Shanghai, China, May 9-12, 2005, I-1-2.
 11. W. Chen, **N. Tian**, Y.-X. Jiang, S.-P. Chen, S.-G. Sun, IR properties of Pt nanoparticles with different agglomeration state investigated by in situ reflection and transmission IR spectroscopy, *International symposium on physical chemistry of surface nanostructures and related nanomaterials*, Xiamen, China, Oct. 18-21, 2003, p 31.
 12. Z.-Y. Zhou, **N. Tian**, Y.-J. chen, S.-G. Sun, In situ rapid-scan time-resolved FTIR spectroelectrochemistry: Study of the oxidation processes of methanol on nanostructured Pt electrode, *International symposium on physical chemistry of surface nanostructures and related nanomaterials*, Xiamen, China, Oct. 18-21, 2003, p 33.
 13. 孙世刚, 姜艳霞, **田娜**, 李永军, 李君涛, 李文翹, 黄伟珺, 陈青松, 吴晨旭, 纳米材料电催化、特殊红外性能及其本质探索, *第 1 届纳米与生物交叉科学研讨会*, 青岛, 5 月 4-7, 2005, V-11.
 14. 陈卫, **田娜**, 曾冬梅, 陈声培, 孙世刚, Pt 金属纳米粒子对甲醇氧化的原位 FTIR 研究, *第 9 届全国有机电化学与工业学术会议*, 厦门, 12 月 3-7, 2004, p 180.
 15. 陈卫, **田娜**, 姜艳霞, 陈声培, 孙世刚, Pt 纳米微粒聚集状态对其特殊红外光学性能的影响, *第 12 次全国电化学会议*, 上海, 11 月 26-29, 2003, A045.

致 谢

本论文是在我的恩师—孙世刚教授悉心指导下完成的。在攻读博士学位期间，孙老师不仅为我创造了良好的实验条件和宽松的学术氛围，而且在其它各个方面也都给予了热情的教导和帮助。孙老师渊博的学识、活跃的学术思想、严谨求实的治学态度和正直无私的高尚品德将是我终生学习的榜样。他忘我的工作精神时时刻刻激励着我去努力拼搏，奋发向上。值此论文完成之际，学生谨向孙老师表示最诚挚的谢意！

同时还要感谢本实验组的陈声培、姜艳霞副教授和甄春花老师，特别是周志有老师，他们在学习和生活上都给予了我许多关心和帮助。感谢国重的田中群、毛秉伟、林仲华、谢兆雄、任斌等教授对本论文工作的许多热情帮助和讨论，他们的热心点拨使我对研究中遇到的问题有了更深层次的认识。感谢美国佐治亚理工大学的王中林教授的热心指导和合作，与王教授的合作，使我们受益匪浅。在实验测试方面得到了翟和生、薛如、江智渊、倪子绵、陈平、叶艺文、周剑章、张淑红、洪麒明、吴元菲、卢云峰、杨晓东等老师的帮助，在此向他们表示感谢！感谢崔丽在拉曼光谱实验方面的帮助！

本论文能够顺利完成，离不开本实验组的师兄弟姐妹们对我的诸多支持和帮助。他们是杨宏洲、李永军、田利博士后以及贡辉、陈卫、樊友军、张麒、陈友江、王汉春、司迪、陈作峰、庄全超、樊小勇、范纯洁、黄桃、李君涛、周新文、魏国祯、李文翮、许金梅、曾冬梅、黄伟珺、陈青松、刘善科、苏章菲、楼乔奇、郑庆炜、廖宏刚、潘磊明、林东海、金兰英、陈燕鑫、邱谨、黄志忠、陈德俊、周宥辰、黄蕊、孔德文等。和他们的相处给我留下很多美好的回忆，在此向他们深表谢意！

感谢厦门大学优秀博士学位论文培育工程两年来的资助，感谢研究生院的领导和老师以及化学化工学院的领导和老师对我研究工作的支持！

最后，我要特别感谢我的父母和家人，他们在生活上的关心和精神上的鼓励，使我克服困难，完成五年学业。

感谢所有关心和帮助过我的人！

田 娜

2007年10月于厦门大学