

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 19120051403076

UDC _____

厦门大学

博士 学位 论文

**CoPt 和 NiPt 合金纳米催化剂: 合成、自组装及
其电催化和异常红外性能**

**CoPt and NiPt Alloy Catalysts: Preparation, Self-Assembly,
Electrocatalytic and Anomalous IR Properties**

周新文

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: 2008 年 11 月

论文答辩时间: 2008 年 12 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2008 年 11 月

**CoPt and NiPt Alloy Catalysts: Preparation, Self-Assembly,
Electrocatalytic and Anomalous IR Properties**



A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor Philosophy

By

Zhou Xin-Wen

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

At

**Department of Chemistry, Xiamen University
2008**

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈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其他个人或集体已经发表的研究成果, 均在文中以适当方式明确标明, 并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外, 该学位论文为()课题(组)的研究成果, 获得()课题(组)经费或实验室的资助, 在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（）1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于

年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（）2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

中文摘要.....I

英文摘要.....III

第一章 绪论.....1

1.1 纳米材料概述.....1

1.2 纳米材料自组装.....6

1.3 铂基金属纳米材料的特殊性能及其研究现状.....7

 1.3.1 磁学性能.....8

 1.3.2 电催化性能.....10

 1.3.3 红外光学性能.....14

1.4 本论文研究目的与设想.....19

参考文献.....22

第二章 实验.....38

2.1 实验试剂.....38

2.2 纳米粒子的制备、分离及其表征.....38

 2.2.1 纳米粒子的制备及分离.....38

 2.2.2 纳米粒子的液/液界面自组装.....40

 2.2.3 纳米粒子的表征.....40

2.3 电化学实验.....44

 2.3.1 电化学实验.....44

 2.3.2 电化学仪器.....44

2.4 电化学原位 FTIR 光谱实验.....45

 2.4.2 反射红外光谱.....45

2.4.2 透射红外光谱.....	47
参考文献.....	49

第三章 一维链状 CoPt 纳米粒子的合成及其电化学和红外光学性能 50

3.1 引言	50
3.2 一维链状 CoPt 纳米粒子的合成与表征.....	51
3.2.1 一维链状 CoPt 纳米粒子的制备.....	51
3.2.2 一维链状 CoPt 纳米粒子的表征.....	51
3.2.3 一维链状 CoPt 纳米粒子生长机理研究.....	56
3.3 一维链状 CoPt 纳米粒子的性质研究.....	58
3.3.1 磁学性质.....	58
3.3.2 电催化性能.....	60
3.3.3 红外光学性能.....	68
3.3.3.1 固/液界面反射红外光学性能.....	68
3.3.3.2 固/气界面反射红外光学性能.....	78
3.4 本章小结	83
参考文献.....	85

第四章 单分散 NiPt 纳米粒子的合成及其红外光学性能..... 89

4.1 引言	89
4.2 NiPt 纳米粒子的合成与表征.....	90
4.2.1 NiPt 纳米粒子的制备.....	90
4.2.2 NiPt 纳米粒子的表征.....	90
4.2.3 NiPt 纳米粒子的合成机理研究.....	99
4.3 NiPt 纳米粒子的性能研究.....	102
4.3.1 磁学性质.....	102

4.3.2 红外光学性能.....	104
4.3.2.1 固/液界面反射红外光学性能.....	104
4.3.2.2 固/气界面反射红外光学性能.....	116
4.4 本章小结.....	118
参考文献.....	119

第五章 空心结构 NiPt、CoPt 纳米粒子的合成及其对甲醇电催化氧化性能.....122

5.1 引言.....	122
5.2 空心结构 NiPt 纳米粒子的合成与表征.....	123
5.2.1 空心结构 NiPt 纳米粒子的制备.....	123
5.2.2 空心结构 NiPt 纳米粒子的表征.....	123
5.3 空心结构 NiPt 纳米粒子的电催化性能研究.....	130
5.3.1 空心结构 NiPt 纳米粒子的循环伏安及对其 CO 的电催化氧化研究.....	130
5.3.2 空心结构 NiPt 纳米粒子对甲醇的电催化氧化 CV 研究.....	133
5.4 空心结构 CoPt、NiPt 纳米粒子上甲醇氧化的原位 FTIR 研究.....	140
5.4.1 空心结构 CoPt 纳米粒子上甲醇氧化的原位 FTIR 研究.....	141
5.4.2 空心结构 NiPt 纳米粒子上甲醇氧化的原位 FTIR 研究.....	144
5.5 本章小结.....	146
参考文献.....	148

第六章 核壳结构 CoPt@Pt 纳米粒子的合成、自组装及性能.....151

6.1 引言.....	151
6.2 CoPt@Pt 纳米粒子的合成及表征.....	151
6.2.1 CoPt@Pt 纳米粒子的制备.....	152

6.2.2 CoPt@Pt 纳米粒子的生长机理及表征.....	152
6.3 CoPt@Pt 纳米粒子的性质研究.....	160
6.3.1 CoPt@Pt 纳米粒子对 CO 的电催化氧化性能.....	160
6.3.2 CoPt@Pt 纳米粒子的自组装及红外光学性能研究.....	162
6.3.2.1 CoPt@Pt 纳米粒子的液/液界面自组装.....	162
6.3.2.2 CoPt@Pt 纳米粒子薄膜的透射红外性能.....	163
6.3.2.3 CoPt@Pt 纳米粒子薄膜与堆积态透射红外比较分析.....	165
6.4 本章小结.....	167
参考文献.....	169
结论与展望.....	172
博士期间发表与交流的论文.....	176
致谢.....	178

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Summarization of nanomaterials	1
1.2 Self-assembled of nanomaterials	6
1.3 Particular properties and overview of Pt-based nanomaterials	7
1.3.1 Magnetic properties.....	8
1.3.2 Electrocatalytic properties.....	10
1.3.3 IR optical properties.....	14
1.4 The objectives and plans of this thesis	19
References	22
Chapter 2 Experimental	38
2.1 Reagents	38
2.2 Synthesis, separation and characterization of nanomaterials	38
2.2.1 Preparation and separation of nanomaterials.....	38
2.2.2 Self-assembled of nanomaterials at liquid/liquid interface.....	40
2.2.3 Characterization of nanomaterials.....	40
2.3 Electrochemical experiments	44
2.3.1 Electrochemical experiments.....	44
2.3.2 Electrochemical instruments.....	44
2.4 Electrochemical <i>in situ</i> FTIR spectroscopic experiments	45
2.4.1 FTIR reflection spectroscopy.....	45

2.4.2 FTIR transmission spectroscopy.....	47
References.....	49

Chapter 3 Preparation, electrochemical and IR optical properties of one-dimensional chain-like CoPt nanomaterials.....50

3.1 Introduction.....	50
------------------------------	-----------

3.2 Preparation and characterization of one dimensional chain-like CoPt nanomaterials.....51

3.2.1 Preparation of 1D chain-like CoPt nanomaterials.....	51
3.2.2 Characterization of 1D chain-like CoPt nanomaterials.....	56
3.2.3 Formation mechanism of 1D chain-like CoPt nanomaterials.....	58

3.3 Properties of 1D chain-like CoPt nanomaterials.....	58
--	-----------

3.3.1 Magnetic properties.....	60
3.3.2 Electrocatalytic properties.....	68
3.3.3 IR optical properties.....	68
3.3.3.1 IR reflection properties studied at solid/liquid interface.....	68
3.3.3.2 IR reflection properties studied at solid/gas interface.....	78

3.4 Summary.....	83
-------------------------	-----------

References.....	85
------------------------	-----------

Chapter 4 Preparation and IR optical properties of monodispersed NiPt nanomaterials.....89

4.1 Introduction.....	89
------------------------------	-----------

4.2 Preparation and characterization of NiPt nanomaterials.....90

4.2.1 Preparation of NiPt nanoparticles.....	90
4.2.2 Characterization of NiPt nanomaterials.....	90

4.2.3 Formation mechanism of NiPt nanomaterials.....	99
4.3 Properties of NiPt nanomaterials.....	102
4.3.1 Magnetic properties.....	102
4.3.2 IR optical properties.....	104
4.3.2.1 IR reflection properties studied at solid/liquid interface.....	104
4.3.2.2 IR reflection properties studied at solid/gas interface.....	116
4.4 Summary.....	118
References.....	119

Chapter 5 Preparation and methanol electrooxidation of CoPt, NiPt nanomaterials with a hollow structure.....122

5.1 Introduction.....	122
5.2 Preparation and characterization of NiPt nanomaterials with a hollow structure.....	123
5.2.1 Preparation of NiPt with a hollow structure.....	123
5.2.2 Characterization of NiPt with a hollow structure.....	123
5.3 Electrocatalytic properties of NiPt nanomaterials with a hollow structure.....	130
5.3.1 CV characterization and the oxidation properties of adsorbed CO of NiPt nanomaterials with a hollow structure.....	130
5.3.2 CV studies of methanol electrooxidation of NiPt nanomaterials with a hollow structure.....	133
5.4 Investigation of methanol oxidation on CoPt, NiPt nanomaterials with a hollow structure by <i>in situ</i> FTIR.....	140

5.4.1 Investigation of methanol oxidation on CoPt nanomaterials with a hollow structure by <i>in situ</i> FTIR.....	141
---	-----

5.4.2 Investigation of methanol oxidation on NiPt nanomaterials with a hollow structure by <i>in situ</i> FTIR.....	144
---	-----

5.5 Summary	146
--------------------------	-----

References	148
-------------------------	-----

Chapter 6 Preparation, self-assembly and IR optical properties of CoPt nanomaterials with a core-shell structure.....151

6.1 Introduction	151
-------------------------------	-----

6.2 Preparation and characterization of CoPt@Pt nanomaterials	151
--	-----

6.2.1 Preparation of CoPt@Pt nanomaterials.....	152
---	-----

6.2.2 Formation mechanism and characterization of CoPt@Pt nanomaterials.....	152
--	-----

6.3 Properties of CoPt@Pt nanomaterials	160
--	-----

6.3.1 Electrochemical oxidation of adsorbed CO of CoPt@Pt nanomaterials.....	160
--	-----

6.3.2 Self-assembled and IR optical properties of CoPt@Pt nanomaterials.....	162
--	-----

6.3.2.1 Self-assembled of CoPt@Pt nanomaterials at liquid/liquid interface.....	162
---	-----

6.3.2.2 IR transmission properties of CoPt@Pt nanomaterials films.....	163
--	-----

6.3.2.3 Comparative analysis of IR transmission properties of CoPt@Pt films.....	165
--	-----

6.4 Summary	167
--------------------------	-----

References	169
-------------------------	-----

Conclusions and expectation.....172

Publications list during Ph.D study.....176

Acknowledgements.....178

摘要

纳米材料具有不同于常规材料的特殊性质，在科学技术的发展中具有重要地位。纳米材料的合成，尤其是形状和结构控制合成、纳米材料的表征及其特殊性能的研究是纳米材料科学的前沿课题。**CoPt** 和 **NiPt** 纳米材料由于其独特的磁学性能、高效的催化性能和特殊的光学性能而备受关注。本论文运用化学还原和电位置换法制备了不同结构的**CoPt** 和 **NiPt** 纳米粒子，系统研究了它们的磁学、电催化和特殊红外光学性能。主要研究内容和结果如下：

(1) 一维链状**CoPt** 纳米材料的合成及其性能研究。运用化学还原和电位置换法制备了两种不同结构的一维链状**CoPt** 纳米材料，其一为实心结构(**CoPt-a**)，另一种为空心结构(**CoPt-b**)。磁性研究指出，**CoPt-a** 和 **CoPt-b** 纳米材料均表现出超顺磁性，对应的阻塞温度 T_B 分别为 10.0 K 和 9.0 K。5 K 时测得矫顽力分别为 520 Oe 和 740 Oe；电化学循环伏安结果给出，**CoPt-a/GC** 和 **CoPt-b/GC** 纳米粒子电极对 CO 的氧化都具有较好的电催化活性。与本体 Pt 电极相比，CO 氧化峰电位分别提前了 140 mV 和 160 mV。还测得**CoPt-b** 纳米粒子对甲醇氧化具有很高的电催化活性，其氧化电流密度是商业 Pt/C 催化剂的 1.9 倍，稳定性与商业 Pt/C 催化剂相当。根据实验结果，**CoPt-b** 纳米粒子对甲醇氧化有较好的催化活性可归因于 Co 元素的协同作用和其特殊的空心结构。原位红外光谱结果表明，当**CoPt-a** 和 **CoPt-b** 纳米粒子负载在中等反射率的 GC 基底或高反射率的 Au 基底上时，无论是在固/液界面还是固/气界面，吸附态 CO 均给出异常红外效应(AIREs)的光谱特征。不同反射率的基底会影响增强红外吸收强度、半峰宽、Stark 系数等参数，但不会改变 AIREs 光谱特征。进一步证明 AIREs 是一维**CoPt** 纳米材料本身的特性，与基底无关。首次观察到一维纳米材料同样具有异常红外效应。研究结果有助于深入认识低维纳米材料异常红外性能的本质。

(2) 单分散**NiPt** 纳米粒子合成及其性能研究。首次将电位置换法成功地应用到较难合成的**NiPt** 体系，制备了单分散的**NiPt** 纳米粒子。在实验的基础上，提出了合成机理。结果指出，实验体系的温度、反应物的滴加顺序和反应物比例是决定产物组成和结构的关键因素。**NiPt** 纳米粒子同样表现出超顺磁性行为，测得阻塞温度 T_B 为 7.8 K，5 K 时矫顽力为 517 Oe；原位红外光谱研究结果给出，在固/液界面和固/气界面、在中等反射率的 GC 基底和高反射率的 Au 基底上获得的结果光谱和单光束光谱中，吸附在**NiPt** 纳

米粒子上的 CO 均给出类 Fano 红外效应特征。同时表现出很强的红外增强吸收，测得在 GC 基底和 Au 基底上的红外增强因子分别为 73 和 112。本研究首次在化学法合成的单分散 NiPt 纳米粒子上观察到类 Fano 红外效应，进一步验证了类 Fano 红外效应同样是低维纳米材料特殊的红外光学性能，对深入认识低维纳米材料特殊红外性能本质亦具有重要价值。

(3) 空心结构 NiPt 和 CoPt 纳米粒子对甲醇电催化氧化性能研究。首次运用电位置换法和共还原法得到空心结构(NiPt-a)和实心结构(NiPt-b)纳米粒子。电化学循环伏安研究结果指出，NiPt-a 纳米粒子对甲醇氧化具有很高的电催化活性，其氧化电流密度是商业化 Pt/C 催化剂的 1.9 倍，同时具有较好的稳定性。NiPt 纳米粒子对甲醇氧化有较好催化活性主要归因于双功能机理，也与纳米粒子的化学效应、电子效应及其特殊的空心结构相关联。运用原位红外光谱在分子水平研究了空心结构 CoPt 和 NiPt 纳米粒子上甲醇的电化学氧化过程。在空心结构 CoPt 纳米粒子上，检测到毒性中间体 CO 及其给出的异常红外效应光谱特征；而在空心结构 NiPt 纳米粒子上观察到类 Fano 红外效应，与直接用 CO 做为分子探针得到的结果一致。空心结构纳米粒子具有较高的催化活性，同时能提高金属催化剂利用率。因此，研究结果对发展燃料电池新型 Pt 基纳米催化剂具有指导意义。

(4) 核壳结构 CoPt@Pt 纳米粒子的合成、自组装及其红外光学性能研究。运用改进的化学还原和电位置换法得到了 CoPt 纳米粒子，以 HRTEM、XPS、XRD 等方法表征确认制备的纳米粒子为核壳结构。通过液/液界面自组装得到 CoPt@Pt 纳米粒子单层薄膜。透射红外光谱结果指出，吸附态 CO 在单分散无序堆积的 CoPt_d/Si 上给出增强红外吸收，而在纳米粒子薄膜 CoPt_a/Si 上给出类 Fano 红外效应。在 CoPt_a/Si 上吸附态 CO 的谱峰强度比在 CoPt_d/Si 上增强了约 5 倍。研究结果为合成核壳结构纳米粒子提供了一种新方法，进一步发展了液/液界面自组装方法。

本论文研究结果对深入认识 CoPt 和 NiPt 纳米粒子的特殊性能，探索低维纳米材料特殊红外性能的本质具有重要意义，同时对研制直接甲醇燃料电池新型电催化剂具有重要应用价值。

关键词：CoPt, NiPt 合金纳米粒子；液/液界面自组装；电催化；异常红外性能

Abstract

Synthesis, especially the controlled synthesis, characterization and properties of nanomaterials are the most important tasks in nanoscience because they have unusual properties that could not possessed by corresponding bulk materials. CoPt and NiPt nanomaterials have attracted multidisciplinary attentions because of their special magnetic, catalytic and optical properties. In this paper, CoPt and NiPt nanomaterials with different structure were prepared by chemical reduction and galvanic displacement reaction, and their magnetic, electrocatalytic and anomalous IR properties were studied. The main experiments and results are given as follow:

(1) Synthesis and properties of one-dimension (1D) chain-like CoPt nanomaterials. Two kinds of 1D CoPt nanomaterials were prepared by galvanic displacement reaction. One is a solid structure (CoPt-a), the other is a hollow structure (CoPt-b). The results of magnetic measures showed that both CoPt-a and CoPt-b are superparamagnetic. The blocking temperatures of CoPt-a and CoPt-b are 10.0 K and 9.0 K. The coercivities are 520 Oe and 740 Oe obtained at 5 K, respectively. The results of CV demonstrated that the 1D chain-like CoPt-a and CoPt-b nanomaterials exhibit better electrocatalytic properties for CO oxidation than that of bulk Pt does in 0.1 M H₂SO₄. The current peak potentials of CO oxidation are shifted negatively by 140 mV and 160 mV comparison with bulk Pt electrode, respectively. It is clearly that the catalytic activity of the hollow CoPt-b nanoparticles is much higher than that of commercial Pt/C catalyst for electrooxidation of methanol. The oxidation density on CoPt-b nanoparticles is nearly 1.9 times than that on Pt/C catalyst. The remarkably high activity of CoPt-b nanomaterials may come from the effect of the cooperating function of Co element and the special hollow structure. The fact that both CoPt-a and CoPt-b nanomaterials loaded on GC or Au substrates produce abnormal infrared effects (AIREs) has confirmed that the anomalous IR features were generated mainly by the 1D chain-like CoPt nanomaterials, and that the influence of the substrate materials on the IR spectral features may be neglected in the present study. The current study demonstrated that 1D nanomaterials also show AIREs

for the first time, and thrown a new insight into understanding the origin of anomalous IR properties observed on low-dimensional nanomaterials.

(2) Synthesis and properties of monodispersed NiPt nanomaterials. Galvanic displacement reaction was introduced to synthesize monodispersed NiPt nanoparticles successfully for the first time. The size, composition and morphology can be well controlled by varying reaction temperature and ratio of the reactants. A probable mechanism for the formation of the NiPt nanoparticles was proposed based on a series of assistant experiments. The obtained NiPt nanoparticles are superparamagnetic too. The blocking temperature is 7.8 K with a coercivity of 517 Oe at 5 K. *In situ* electrochemical FTIRS employing CO adsorption as probe reaction demonstrated that NiPt/GC or NiPt/Au electrodes exhibit characteristics of Fano-like infrared effects either in result spectra or single spectra. The substrate materials do not affect significantly the anomalous IR features, as illustrated by the similar anomalous IR features observed for CO adsorbed on both NiPt/GC and NiPt/Au electrodes. The results demonstrated that dispersed NiPt nanomaterials obtained by chemical method display characteristics of Fano-like infrared effects for the first time, and are of significant academic importance in understanding the origin of anomalous IR properties observed on low-dimensional nanomaterials.

(3) Properties of methanol electrooxidation of CoPt and NiPt nanomaterials with a hollow structure. Two kinds of NiPt nanomaterials were prepared by galvanic displacement reaction. One is a hollow structure (NiPt-a), the other is a solid structure (NiPt-b). The results of CV demonstrated that the electrocatalytic activity of NiPt-a nanoparticles is much higher than that of commercial Pt/C catalyst for the electrooxidation of methanol. The oxidation density on NiPt-a nanoparticles is nearly 1.9 times than that on Pt/C catalyst. The remarkably high activity of the NiPt nanomaterials for oxidation of methanol may come from the bifunctional mechanism, electron effect, chemical effect and the special hollow structure of the nanomaterials. The electrooxidation of methanol on CoPt-b and NiPt-a nanoparticles was studied on the molecular level by *in situ* FTIR. The poisonous intermediates CO observed on CoPt-b/GC electrode displays AIREs while shows Fano-like infrared effects on NiPt-a/GC electrode. The results are of significant academic importance in developing catalysts of fuel cell.

(4) Synthesis, self-assembly and IR optical properties of core-shell CoPt nanomaterials. We have synthesized spherical CoPt nanoparticles by modified galvanic displacement reaction, successfully. The results of HRTEM, XPS, XRD indicated that product has a core-shell structure, and can be signed as CoPt@Pt. An ordered monolayer film of CoPt nanoparticles was obtained on the Si wafer by a L/L interface technique. *In situ* FTIR transmission spectrum study indicated that the ordered self-assembled monolayer film of CoPt nanoparticles (CoPt_a) shown Fano-like infrared effects while the multilayer disordered CoPt nanoparticles (CoPt_d) give an enhanced IR adsorption. The results afford a new method to synthesize nanomaterials with a core-shell structure, and develop the Liquid/Liquid self-assembly technology.

The results in the current paper have contributed to understand deeply the special properties of CoPt, NiPt nanomaterials, and are of significant academic importance in understanding the origin of the anomalous IR properties of low-dimensional nanomaterials, as well as developing of new type DMFC electrocatalysts.

Key words: CoPt, NiPt alloy nanomaterials, Self-assembly at liquid/liquid interface, electrocatalyst, Anomalous IR properties

第一章 绪论

在充满生机的 21 世纪，信息、生物技术、能源、环境、先进制造技术和国防科技的高速发展必然对材料提出新的要求，元器件的小型化、智能化、高集成、高密度存储和超快传输等对材料的尺寸要求越来越小；航空航天、新型军事装备及先进制造技术等对材料性能要求越来越高。纳米材料是起重要作用的关键材料之一，纳米材料是当今新材料研究领域中最富有活力、对未来经济和社会发展有着十分重要影响的研究对象，也是纳米科技中最为活跃、最接近应用的重要组成部分。因此，纳米材料的合成，尤其是控制合成、纳米材料的表征及其特殊性能的研究是纳米材料中最重要的课题之一。本论文运用化学法控制合成不同组成和结构的 Pt 基纳米粒子，深入研究了其磁学、电催化及特殊的红外光学性能。

1.1 纳米材料概述

1.1.1 纳米材料基本概念

著名的诺贝尔物理学奖获得者 Feynman 在 20 世纪 60 年代初曾预言：如果我们对物体微小规模上的排列加以某种控制的话，我们就能使物体得到异乎寻常的性能，就会看到材料的性能发生丰富的变化。当时他所说的材料就是现在的纳米材料 [1]。

1984 年德国科学家 Gleiter 教授等人首次采用惰性气体凝聚法制备了具有清洁表面的纳米粒子，然后在真空室中原位加压成纳米固体，并提出纳米材料界面结构模型 [2]。20 世纪 90 年代以来，随着纳米技术的发展，更主要的是由于电子工业的技术革命对高密度、高容量电子材料的需求及 HRTEM(高分辨透射电子显微镜)、STM(扫描电镜)等表征手段的出现，使得纳米材料这一领域的研究得以飞速发展，形成了纳米技术与纳米材料相结合的纳米科学。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开的第一届国际纳米科学技术会议(NST)标志着这一全新学科—纳米科学的正式诞生。

纳米(nm)是长度单位， 1 nm 即 10^{-9} m (十亿分之一米)，对宏观物质来说，纳米是一个很小的单位，例如，人的头发丝的直径一般为 $7000 \sim 8000 \text{ nm}$ ，人体红细胞的直径一般为 $3000 \sim 5000 \text{ nm}$ ，一般病毒的直径也在几十至几百纳米大小，金属的晶粒尺寸一般在微米量级。

纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级(1 ~ 100 nm)的材料, 它是由尺寸介于原子、分子和宏观体系之间的纳米粒子所组成的新一代材料。一般认为纳米材料应该包括两个基本条件: 一是材料的特征尺寸在 1 ~ 100 nm 之间, 二是材料具有区别于常规尺寸材料的一些特殊物理化学特性。

1.1.2 纳米材料的分类 [3-4]

按纳米材料的结构可以分为三类。它包括零维纳米材料, 指空间三维尺度均处于纳米尺度, 如原子团簇、纳米粒子等; 一维纳米材料, 指空间有两维处于纳米尺度, 如纳米线、纳米棒、纳米管、纳米带等; 二维纳米材料, 指空间有一维处于纳米尺度, 如纳米薄膜、纳米涂层、超晶格等。因为这些纳米材料往往具有量子性质, 因此, 对零维、一维、二维纳米材料又分别有量子点、量子线和量子阱之称。

按纳米材料的化学组份来分, 可分为金属、金属合金及其氧化物纳米材料、无机纳米材料、有机纳米材料、纳米复合材料等

按纳米材料的物理性质来分, 可分为纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等。

按纳米材料的应用来分, 可分为纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能材料等。

1.1.3 纳米材料的特殊效应

纳米科学和纳米技术使人们认识自然又进入一个新的层次, 它是联系原子、分子和宏观体系的中间环节, 是人们过去从未探索过的新领域。实际上由纳米粒子组成的材料向宏观体系演变过程中, 在结构上有序度的变化, 在状态上的非平衡性质, 使体系的性质产生很大的变化, 从而产生一系列特殊的效应, 主要包括量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应。

1. 量子尺寸效应 [5-6]

当粒子尺寸下降到某一值时, 金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象称为量子尺寸效应; 当纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级, 出现能隙变宽现象也称为量子尺寸效应。宽频带强吸收、蓝

移现象、纳米微粒的发光等都是量子尺寸效应典型表现。在纳米粒子中处于分立的量子化能级中的电子的波动性带来了纳米粒子的一系列特殊性质，如高的光学非线性，特异的催化和光催化性质等。当纳米粒子的尺寸与光波波长，德布罗意波长，超导态的相干长度或与磁场穿透深度相当或更小时，晶体周期性边界条件将被破坏，非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近的原子密度减小，导致声、光、电、磁、热力学等特性出现异常。如光吸收显著增加、超导相向正常相转变、金属熔点降低、增强微波吸收等。利用等离子共振频移随颗粒尺寸变化的性质，可以改变颗粒尺寸，控制吸收边的位移，制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料，用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。

2. 表面效应 [7-8]

球形颗粒的表面积与直径的平方成正比，其体积与直径的立方成正比，故表面积与体积之比与直径成反比，颗粒直径越小，这个比值就越大。纳米材料尺寸小，表面能高，位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径的减小，表面原子数迅速增加。这是由于颗粒变小时，比表面积急剧变大所致。由于表面原子数增多，原子配位不足及高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其它原子结合，表现出很高的活性，这就是表面效应。利用这一性质，使用纳米材料可提高材料的性能，例如，提高催化剂效率、吸波材料的吸波率、涂料的遮盖率、杀菌剂的效率等。如此高的比表面积会出现一些极为奇特的现象，如金属纳米粒子在空中会燃烧、无机纳米粒子会吸附气体等。

3. 小尺寸效应 [9]

当超微粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等特征尺寸相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，声、光、电磁、热力学等特性均会呈现新的效应即小尺寸效应。对纳米材料而言，尺寸变小，同时其比表面积亦显著增加，从而产生如下一系列新奇的光学、热学、磁学和力学性质。如铜颗粒达到纳米尺寸时就变得不能导电；块体铜的熔点为 327 °C，而 20 nm 的铜微粒的熔点仅为 39 °C；绝缘的二氧化硅颗粒在 20 nm 时却开始导电，这些都是由于小尺寸效应引起的。

4. 宏观量子隧道效应 [10]

微观粒子具有穿越势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，例如

微粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等亦具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化，故称为宏观量子隧道效应。例如磁化强度，具有铁磁性的磁铁，其粒子尺寸达到纳米级时，即由铁磁性变为顺磁性或软磁性。

1.1.4 纳米材料的应用 [11-14]

纳米材料由于具有上述的量子尺寸效应、表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应，因而具有不同于本体材料的特殊的光、电、磁、热、声、力、化学和生物学性能，不仅在高科技领域有不可替代的作用，也为传统产业带来生机和活力。纳米材料已广泛应用于宇航、国防工业、磁记录设备、计算机工程、环境保护、化工、医药、生物工程和核工业等领域。

催化剂：纳米粒子表面积大、表面活性中心多，为做催化剂提供了必要的条件。目前用纳米粉材如铂黑、银、氧化铝和氧化铁等直接用于高分子聚合物氧化、还原及合成反应的催化剂，可极大提高反应效率。利用纳米镍粉作为火箭固体燃料反应催化剂，燃烧效率可提高 100 倍；用硅载体镍催化剂对丙醛的氧化反应表明，镍粒径在 5 nm 以下，反应选择性发生急剧变化，醛分解反应得到有效控制，生成酒精的转化率急剧增大。

磁性材料：纳米粒子属单磁畴区结构的粒子，它的磁化过程完全由旋转磁化进行，即使不磁化也是永久性磁体，因此用它可作永久性磁性材料。磁性纳米材料具有单磁畴结构及矫顽力很高的特征，用它来做磁记录材料可以提高信噪比，改善图象质量。当磁性材料的粒径小于临界半径时，粒子就变得有顺磁性，称之为超顺磁性，这时磁相互作用弱。利用这种超强磁性可作磁流体，磁流体具有液体的流动性和磁体的磁性，它在工业废液处理方面有着广阔的应用前景。

医学与生物工程：纳米粒子与生物体有着密切的关系。如构成生命要素之一的核糖核酸蛋白质复合体，其粒度在 15 ~ 20 nm 之间。生物体内的多种病毒也是纳米粒子。此外用纳米 SiO_2 微粒可进行细胞分离，用金的纳米粒子进行定位病变治疗，以减少副作用等。研究纳米生物学可以在纳米尺度上了解生物大分子的精细结构及其与功能的关系，获取生命信息，特别是细胞内的各种信息，利用纳米粒子研制成机器人，注入人体血管内，对人体进行全身健康检查，疏通脑血管中的血栓，清除心脏动脉脂肪沉积物，甚至还能吞噬病毒、杀死癌细胞等。

能源与环保：带隙大小可调的半导体纳米粒子具有制备更加有效太阳能电池的潜

力，该太阳能电池既可用于光伏电池(电的生产)，也可用于水的裂解(氢的生产)；在锂离子电池中，纳米材料已被证明具有很大的优势，例如：富士公司研究发现把纳米锡晶体($7 \sim 10 \text{ nm}$)放入由玻璃形成的无定形基质中就能产生被无定形氧化物网络包围的锡晶岛，在这样的电极中可以保持电导性；光激发半导体超细粒子能产生有利于污染物氧化和还原的电子空穴对，用于污水的净化。

传感材料：纳米粒子具有高比表面积、高活性、特殊的物理性质及超微小性等特征，是适合用作传感器材料的最有前途的材料之一。外界环境的改变会迅速引起纳料粒子表面或界面离子价态和电子运输的变化，利用其电阻的显著变化可做成传感器，其特点是响应速度快、灵敏度高、选择性优良。因此，纳米材料应用于传感技术具有相当大的优势。

光电材料与光学材料：纳米材料由于其特殊的电子结构与光学性能作为非线性光学材料、特异吸光材料、军事航空中用的吸波隐身材料，以及包括太阳能电池在内的储能及能量转换材料等具有很高的应用价值。

精细陶瓷材料：使用纳米材料可以在低温、低压下生产出质地致密且性能优异的陶瓷。因为这些纳米粒子非常小，很容易压实在一起。此外，这些粒子陶瓷组成的新材料是一种极薄的透明涂料，喷涂在诸如玻璃、塑料、金属、漆器甚至磨光的大理石上，具有防污、防尘、耐刮、耐磨、防火等功能。涂有这种陶瓷的塑料眼镜片既轻又耐磨，还不易破碎。

微纳米器件：纳米材料，特别是纳米线，可以使芯片集成度提高，电子元件体积缩小，使半导体技术取得突破性进展，大大提高了计算机的容量和进行速度，对微器件制作起决定性的推动作用。纳米材料在使机器微型化及提高机器容量方面的应用前景被很多发达国家看好，有人认为它可能引发新一轮工业革命。

防护材料：由于某些纳米材料透明性好和具有优异的紫外线屏蔽作用。在产品和材料中添加少量(一般不超过总量的 2 %)的纳米材料，就会大大减弱紫外线对这些产品和材料的损伤作用，使之更加具有耐久性和透明性。因而被广泛用于护肤产品、服装材料、外用面漆、木器保护、天然和人造纤维以及农用塑料薄膜等方面。

增强材料：纳米结构的合金具有很高的延展性，在航空航天工业与汽车工业中是一类很有应用前景的材料；纳米硅作为水泥的添加剂可大大提高其强度；纳米纤维作硫化橡胶的添加剂可增强橡胶并提高其回弹性，纳米管在作纤维增强材料方面也有潜在的应

用前景。

效应颜料：这是纳米材料最重要最有前途的用途之一，特别是在汽车的涂装业中，因为纳米材料能使汽车面漆大增光辉，深受专家的喜爱。当涂料中掺杂了吸光性的纳米粒子如 TiO_2 时，涂料就有自清洁功能。

材料的烧结：由于纳米粒子的小尺寸效应及活性大，不论高熔点材料还是复合材料的烧结，都比较容易。具有烧结温度低、烧结时间短，而且可得到烧结性能良好的烧结体。例如普通钨粉耐 3000 °C 的高温下烧结，而当掺入 0.1 % ~ 0.5 % 的纳米镍粉时，烧结成形温度可降低到 1200 °C 到 1311 °C。

纳米滤膜：采用纳米材料发展出分离仅在分子结构上有微小差别的多组分混合物，实现高能分离操作的纳米滤膜。其它还有将纳米材料用作火箭燃料推进剂、 H_2 分离膜、颜料稳定剂及智能涂料、复合磁性材料等方面。

1.2 纳米材料自组装

通常我们得到的纳米粒子是呈单分散或无序堆积，要想得到纳米粒子的有序结构，则需要采用其它的手段来实现 [15]。如涂膜法 [16]、模板法 [17-21]、电沉积法 [22-23]、自组装法 [24-25] 等。结合实验室之前的工作 [26-27]，下面我们重点介绍自组装法。

按照组装的不同驱动力，可以将自组装法分为两大类。一类是依靠外力来实现的，如 Langmuir-Blodgett 膜法(LB 膜法) [28-31]、电泳法 [32] 等；另一类是依靠自身来完成的自组装法，如聚电解质层层组装法(LBL) [33]、诱导组装法 [34]、溶剂自然挥发法 [35] 等。自组装形成有序纳米结构的关键是纳米体系单位体积内粒子数增加并发生相互作用，还得保证在组装过程中纳米粒子仍处于单分散状态。在实际组装过程中则很难控制，并且大多是在几百目的铜网上得到的局部有序结构，很难在其它基底上得到大面积的有序纳米粒子结构。为了解决这个问题，人们发展了直接将胶体粒子在液/液界面或液/气界面进行组装的方法，其中最为重要的方法就是 LB 膜法。这种方法得到的薄膜可以控制粒子之间的距离，有助于研究纳米粒子之间的相互作用，而且得到的薄膜很容易转移到其它基底上，这在器件研究领域具有实际意义。

1988 年，Yogev 等人 [36] 首次报道了银纳米粒子在二氯甲烷—水界面上形成类流体金属膜。此后，有关纳米粒子在液/液、液/气界面自组装的研究才得以迅速发展 [37-43]。

Wang 等人 [42] 合成得到了柠檬酸稳定的 Au 纳米粒子，由于吸附溶液中的一些负离子，如柠檬酸根离子、氯离子等，Au 纳米粒子表面带负电荷，当加入乙醇溶液时，乙醇分子与纳米粒子发生相互作用，与柠檬酸根离子、氯离子等形成竞争吸附，从而改变纳米粒子的接触角，使纳米粒子逃逸到液/液界面上并进行自组装形成 Au 纳米粒子单层膜。但是，在很多情况下，这些在液/液界面组装得到的纳米粒子是随机的，呈无序分布。

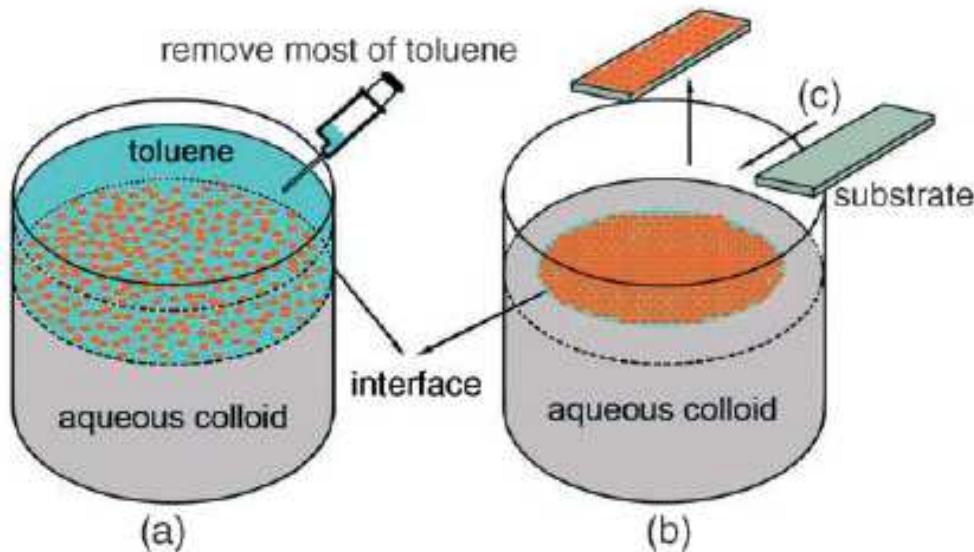


Fig. 1-1 Schematic representation of the formation and transfer of an interfacial monolayer film [44]

Li 等人 [44] 发展了一种液/液界面自组装亲水性纳米粒子的方法（如图 1-1），合成得到的纳米粒子处在下层的水溶液中，上层为甲苯溶液，这样就形成了一个液/液界面，加入一定量的诱导剂，能够将纳米粒子拉到界面上，从而形成纳米粒子薄膜。该方法能够得到大面积的薄膜，改变一些条件能使这些薄膜在一定程度上有有序，而且得到的薄膜能够转移到其它基底上进而研究这些有序纳米粒子薄膜的性质。该方法应用范围广，除了常见的 Au、Pt 等金属纳米粒子外， SiO_2 纳米球同样能够采用该方法在液/液界面上进行自组装。

1.3 铂基金属纳米材料的特殊性能及其研究现状

金属纳米材料占纳米材料中很大一部分，可以简单分为单金属和合金纳米材料两大类。其中铂基金属纳米材料由于具有独特的磁学性能、高效的催化性能和特殊的光学性

能而备受关注。

1.3.1 磁学性能

1.3.1.1 简述 [45-46]

物质在磁场的作用下会产生不同的磁现象，据此可以将他们进行分类。在外磁场作用下，原子系统获得或趋向于获得与外磁场反向的磁矩的现象称为抗磁性；顺磁性是一种原子尺度大小的磁矩热无序运动排列引起的现象，在无外磁场作用时，磁矩呈无序排列，但当加上外磁场时，磁矩就获得或趋向于获得一个与外磁场方向相同的排列；在无外磁场作用时邻近原子的磁矩，由于相互作用，近似地排列在相同方向上的一种现象成为铁磁性；在无外磁场时，邻近相同的原子或离子的磁矩由于相互作用，以相互抵消的方式排列，致使总磁矩为零的一种现象称为反铁磁性；在无外加磁场时，邻近的原子或离子磁矩由于相互作用，以部份抵消的方式排列，致使有一个合成磁矩的现象称为亚铁磁性；铁磁性或亚铁磁性微粒的尺寸小于一定值时，在一定温度下，由于热骚动的影响，使微粒的行为类似于顺磁性，这些微粒的集合体将呈现无磁滞的现象称为超顺磁性。据此，可以将常见的磁性材料分为顺磁性材料、铁磁性材料、反铁磁性材料、亚铁磁性材料和超顺磁性材料。

金属 Pt 在室温下属于顺磁性物质，当与铁磁性的 Fe、Co、Ni 等形成合金且处于纳米尺度时，则表现出特殊的磁学性能，在磁冷冻、磁流体、磁性靶向药物和高密度磁记录材料等领域有着巨大的应用价值。

1.3.1.2 磁学性能

FePt 合金纳米材料具有较高的矫顽力和高的极向磁光效应，在高密度磁光记录材料和微电器件方面有着很好的应用前景 [47-48]，对于 FePt 纳米材料，一般有两种不同的晶体结构，化学无序的面心立方结构(fcc)和化学有序的面心四方结构(fct)。合成 FePt 合金纳米材料的方法主要由磁控溅射法、真空电弧离子法等物理方法。2000 年，Sun 等 [49] 首次报道了用化学法合成 FePt 磁性纳米粒子，用乙酰丙酮铂和羰基铁为原料，油酸和油胺做还原剂，通过加热回流得到 FePt 纳米粒子。此后，采用化学法控制合成 FePt 磁性纳米粒子的报道有很多，如单分散的球形、立方体、棒状 FePt 纳米粒子 [50-54]。

CoPt 纳米材料由于具有较大的各向异性和矫顽力，其磁学性能同样受到研究者的重视 [55-58]。R E Schaak 等人 [59] 采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作保护剂、NaBH₄ 作为还原剂先制得 Co 纳米粒子，然后将 Co 纳米粒子作为原位模板，利用 Co²⁺/Co (-0.277 V vs

SHE)和 $PtCl_6^{2-}/Pt$ ($0.735\text{ V vs }SHE$)氧化还原电位的不同, 调节反应物和还原剂的比例, 得到了超顺磁性空心结构的 CoPt 纳米球(如图 1-2 所示), 磁性测试结果表明, 5 K 时矫顽力为 980 Oe 。Dai 等人 [60]采用溶剂热方法合成了 CoPt 纳米线, 得到的 CoPt 纳米线的居里温度高于室温。J Cheon 等人 [61-62]采用电位置换法和多孔氧化铝模板法分别合成了核壳结构 Co@Pt 纳米粒子和竹节状一维 CoPt 纳米棒, 并详细研究了不同比例的 Co 和 Pt 对其磁学性能的影响。H Weller [63]和 G Redmond [64]等人采用不同合成方法详细研究了 $CoPt_3$ 纳米粒子的磁学性能。其它 CoPt 纳米粒子 [65-68]、纳米线 [69]、多足纳米棒 [70]、纳米簇 [71]等均有报道。

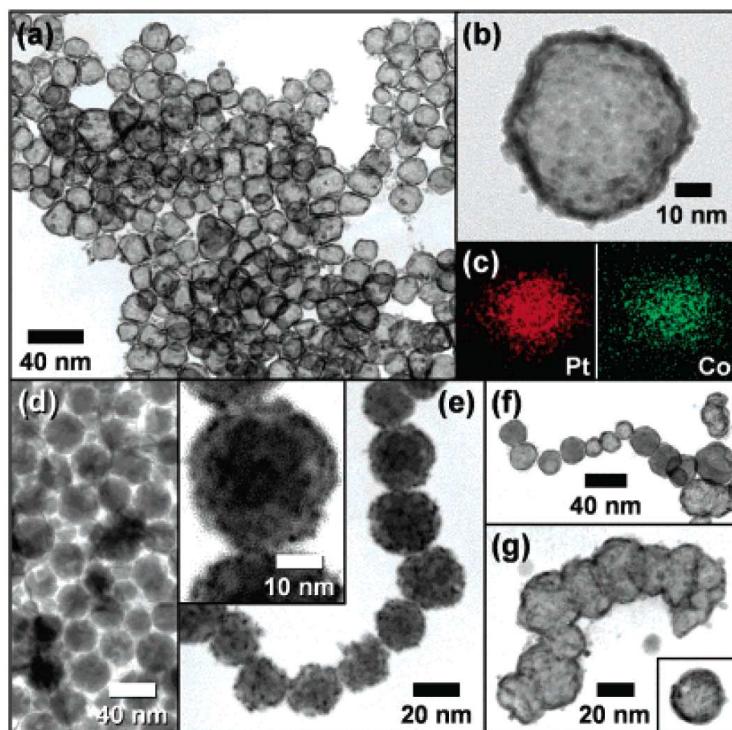


Fig. 1-2 TEM micrographs of (a) CoPt hollow spheres and (b) a single hollow sphere showing that it is comprised of smaller particles; (c) elemental mapping data (Co and Pt) for the sphere in (b); TEM micrographs of (d) the Co nanoparticles template generated in situ and CoPt samples taken after reaction times of (e) 1 min and (f) 5 min. The hollow structures remain stable after heating to 300 °C on a TEM grid (g) [59]

关于磁性 NiPt 纳米粒子的报道并不是很多 [72], 主要原因是在水溶液中采用常用还原剂还原 Ni 盐很难得到 Ni 纳米粒子 [73-74]。H Weller 等人 [75]采用有机金属溶剂

热的方法得到了不同尺寸和不同比例的超顺磁性 NiPt 纳米粒子，并指出，在还原过程中，不能得到纯的 Ni 纳米粒子，说明 Pt 前躯体对 Ni 纳米粒子的还原具有催化作用，T Pal 等人 [74] 的实验也观察到了同样的现象。

1.3.2 电催化性能

1.3.2.1 简述

Pt 基纳米粒子在烃类催化重整、加氢/脱氢、选择性氧化、汽车尾气等多相催化过程中具有较好的催化性能 [76-79]；在电化学方面，他们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 [80-81]。结合实验室以前的工作 [82-84]，我们选取直接甲醇燃料电池(DMFC)阳极催化剂作为研究对象。

1.3.2.2 直接甲醇燃料电池(DMFC)阳极催化剂

直接甲醇燃料电池(DMFC)具有结构简单、质量轻、体积小、比能量高、维修方便、容易操作等优点，有较好的应用前景，但也存在其问题，主要是：(1)阳极对甲醇的电催化性能差，容易被甲醇的解离吸附物 CO 等毒化，现在一般用 Pt 基复合催化剂来代替纯 Pt 催化剂；(2)甲醇渗透现象，即甲醇透过电解质膜到达阴极，不仅浪费燃料，而且透过的燃料会在阴极上氧化，造成阴极催化剂中毒，同时使阴极产生混合电位，降低电池性能 [85-86]。因此，直接甲醇燃料电池阳极催化剂的研究一直是燃料电池中的研究热点问题之一。目前研究的方向主要有新型 Pt 基纳米催化剂(包括新结构和新载体)和非 Pt 催化剂的控制合成。

1.3.2.2.1 新结构 Pt 基催化剂

已有研究表明，不同结构、不同形状的 Pt 基纳米材料对其催化活性和选择性有较大的影响。如 El-Sayed 小组研究了 Pt 四面体、立方体和近球形纳米粒子对电子传输反应 $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 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、角位置的原子有关，其中 Pt 四面体上处于棱、角位置的原子比例最大，因此催化活性最高 [87-89]。Feliu 等人 [90-91] 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，结果表

明, (100)晶面上的催化活性最高。除了催化活性, 不同形状 Pt 纳米粒子对反应的选择性也有很大影响 [92-93]。在直接甲醇燃料电池中, Pt 基催化剂的组成、形状和结构同样对其性能有较大的影响。

1. 具有规则形状(特定晶面)的 Pt 基纳米催化剂

Zubimendi 等人 [94]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, 结果表明, 在酸性介质中, (111)晶面取向的纳米粒子电极的催化活性高于(110)晶面取向的纳米粒子。研究表明, 高指数晶面不但具有很高的催化活性, 而且在电化学体系中表现出较高的稳定性 [84, 95]。

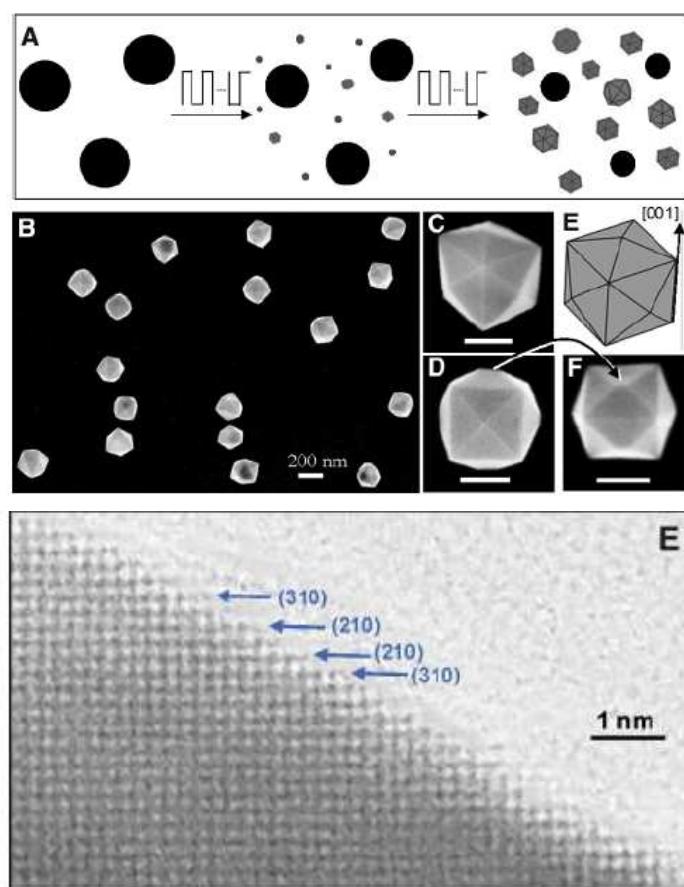


Fig. 1-3 Scheme of electrochemical preparation of Tetrahedra Pt nanocrystals and their SEM and HRTEM images [96]

2007年, 本课题组Tian等人 [96]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, 成功制备了具有高指数晶面结构的二十四面体Pt纳

米晶体(如图1-3所示),表面为(730), (520), (210), (310)等高指数晶面,该二十四面体Pt纳米晶体对乙醇和甲酸的催化活性明显优于商业化的Pt/C催化剂(E-TEK),实验测得Pt二十四面体对甲酸氧化的电流密度是商业催化剂的2.0~3.1倍,对乙醇的氧化电流密度是商业催化剂的2.5~4.0倍,同时表现出很好的化学稳定性和热稳定性,可耐高达800℃的温度,在燃料电池和各种电催化应用中具有很重要的价值。

Yang等人[97]采用化学法共还原Pt、Pb前躯体得到具有规则结构的PtPb纳米棒,并研究了他们对甲醇的电催化性能,结果表明,PtPb纳米棒比商业化PtRu/C催化剂对甲醇具有更高的催化活性。其它一些具有规则形状Pt基纳米粒子如立方体[98]、八面体[99]、Pt纳米线[100]、Y型Pt纳米粒子[101]等均有报道。

2. 具有空心结构的 Pt 基纳米材料催化剂

人们采用了很多种方法来提高纯Pt纳米粒子对甲醇氧化的催化活性。合金化是常见的方法之一[102-105],PtRu[106-112]、PtSn[113-114]、PtNi[115-119]等二元合金在甲醇的催化氧化过程中表现出较好的催化性能,其它多元合金如PtRuNi[120]、PtRuOs[121-122]、PtNiZr[123]等也均有报道。CoPt纳米粒子通常作为燃料电池阳极催化剂氧化甲醇等小分子,或作为阴极氧还原催化剂,研究者认为CoPt形成合金后,Pt-Pt间距缩短,使O₂在Pt上成桥式吸附的几率增加,同时Pt对氧的作用增强,加快O-O键的断裂,使氧还原速度加快,因此表现出较好的氧还原催化性能[124-127],稳定性也较纯Pt组分要好[128];对甲醇表现出较好的催化性能同样归功于Pt-Pt键和电子结构的改变。对NiPt纳米粒子作为燃料电池催化剂存在两种不同的观点,一种认为NiPt纳米粒子是很好的阳极催化剂,对甲醇等有较好的催化作用,NiPt(1:1)纳米粒子对甲醇的氧化性能甚至还高于PtRu(1:1)纳米粒子,而NiPtRu三元合金的催化性能则更高[115],原因在于Ni的氧化物或氢氧化物的化学效应的贡献以及Ni到Pt存在电子转移的电子效应的贡献;另一种观点认为,NiPt纳米粒子是一种很好的抗甲醇氧还原催化剂,对甲醇氧化几乎没有活性,对氧还原则表现出极高的活性[116, 118],归因于NiPt纳米粒子的结构效应和无序的结构。FePt纳米粒子作为燃料电池催化剂的报道相对较少[129]。

除了合金化之外,人们在合成具有特殊结构的Pt基纳米材料上寻求突破,空心结构纳米材料由于具有密度小、比表面积大、经济等优点引起人们的广泛关注[130],在直接甲醇燃料电池中,Pt基空心结构纳米材料也成为改善Pt纳米粒子催化性能的有效

途径之一。

Bai 等人 [131]采用柠檬酸做保护剂、 NaBH_4 作为还原剂先制得 Co 纳米粒子，然后将 Co 纳米粒子作为原位模板，利用 Co^{2+}/Co (-0.277 V vs SHE) 和 $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{Pt}$ (0.735 V vs SHE) 氧化还原电位的不同，调节反应物和还原剂的比例，合成了空心结构 Pt 纳米球(如图 1-4 所示)，并比较了相同大小的空心结构 Pt 纳米球和 Pt 纳米团簇对甲醇的电催化性能，结果表明，空心结构 Pt 纳米球给出更高的电催化活性。随后 Xing 等人 [132]采用类似的方法得到了空心结构 Pd 纳米粒子，并研究了空心 Pd 纳米粒子对甲酸氧化的性能，得到较好的结果。Zhang 等人 [133]采用热还原法得到了空心结构的 CoPt 纳米球，对甲醇氧化同样表现出较好的电催化性能。

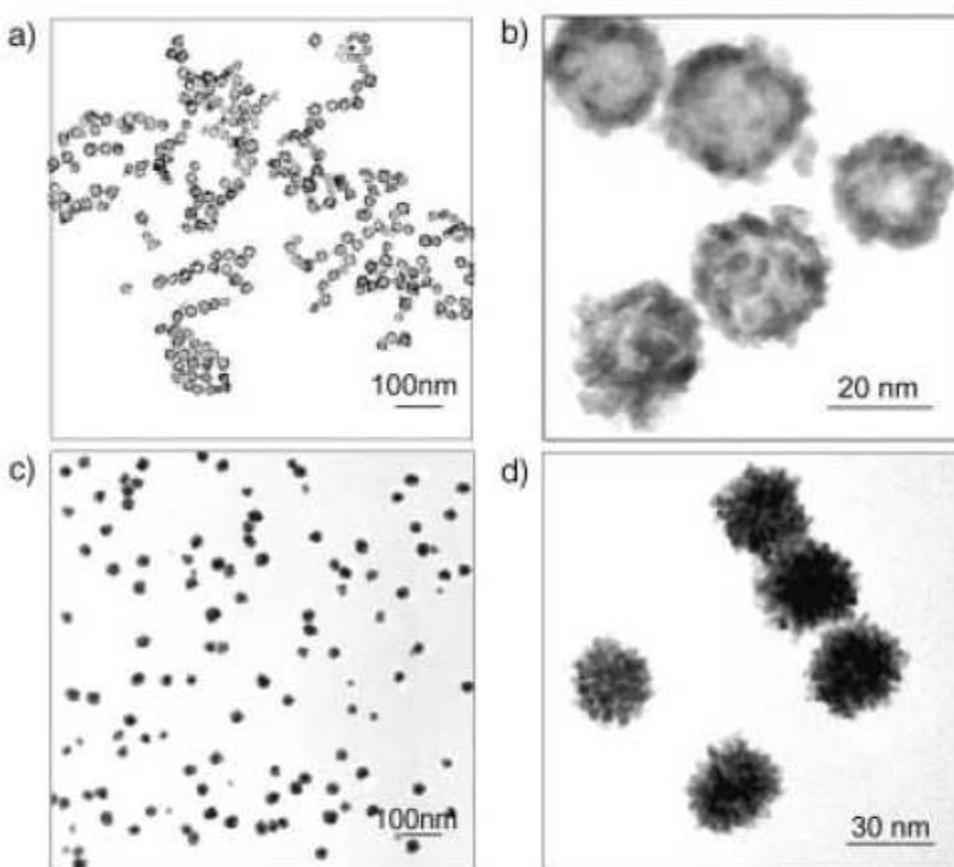


Fig. 1-4 TEM images of Pt hollow nanospheres (a) and (b), and solid nanoclusters (c) and (d) [131]

其它有关 Pt 基空心结构纳米材料也有一些报道。如 Li 等人 [134]采用碳球作为模板，在除去碳球之后得到空心结构的 Pt 球；Chen 等人 [135]采用一种聚合物小球作为

模板，采用化学还原得到 NiPt 纳米粒子，除去聚合物小球后得到了空心结构的 NiPt 纳米球，结果表明，它们对 NH_3BH_3 水解制氢具有较好的催化活性。

1.3.2.2 新型载体 Pt 基催化剂

除了 Pt 催化剂本身，载体的性质同样对材料的催化性能有较大的影响。常用的载体是碳材料和一些氧化物。碳材料主要有商业化 Vulcan XC-72R 碳黑 [136-137]、碳纳米管（带）[138-144]、介孔碳 [145-147] 等，氧化物载体主要有 TiO_2 [148]、 WO_x [149]、 CeO_2 [150]、 IrO_2 [151] 等。除了上述碳材料和氧化物之外，一些导电聚合物也是一种常见的载体 [152-155]。

近年来，为了提高 Pt 基催化剂的活性和稳定性，研究出现了一些新型的载体。Hyeon 等人 [156] 采用简单的固相反应得到了空心结构的石墨纳米粒子，并将这种空心结构石墨纳米粒子作为载体合成了 PtRu 纳米催化剂，并比较了他们同商业 E-TEK 催化剂和 Vulcan XC-72R 碳黑为载体的催化剂的性能，结果表明，以这种空心结构石墨为载体的催化剂对甲醇的催化性能最好。Xia 等人 [157] 合成了一种空心结构的碳材料，Pt 纳米粒子则分散在空心碳球里面，该复合材料对甲醇表现出较好的催化活性和稳定性。Fang 等人 [158] 同样研究了尺寸结构可控的空心结构介孔碳材料作为燃料电池催化剂载体的性能，得到较好的结果。

制约燃料电池商业化的一个重要问题是昂贵的催化剂，除了前面提到一些改进 Pt 基催化剂的方法之外，人们对非 Pt 基催化剂在直接醇类燃料电池中的研究也一直在进行。Kua 等人 [159] 利用非定域密度结构理论计算方法研究了 VIII 族过渡金属对甲醇氧化的电催化能力，结果发现，单金属锇(Os)对甲醇氧化具有较高的活性，本身抗 CO 毒化能力强于铂，有希望成为单组分催化剂。Raghubeer 等人研究了 $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{Cu}_{1-y}\text{NO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$; $\text{M} = \text{Sr, Ca, Ba}$; $\text{N} = \text{Ru, Sb}$) A_2BO_4 型钙钛矿类氧化物对甲醇的电催化氧化作用，氧化物的活性组分为 Cu^{3+} ，甲醇在 Cu^{3+} 的活性位吸附离解，然后在碱作用下 C-H 键断裂给出电子，同 Pt 相比，对甲醇氧化的电流密度要小，但具有更好的抗 CO 毒化能力 [160]。

1.3.3 红外光学性能

1.3.3.1 简述

纳米材料具有特殊的光学性能，而这些性能与纳米材料的微结构密切相关。因此，对纳米材料的结构和性能表征是纳米科学的重要研究课题之一。在众多的表征技术中，谱学技术独树一帜，尤其是一些原位谱学技术，不仅可以从分子水平研究微观结构的信息，还可以了解纳米材料的许多性质，尤其是光学方面的性质。

60年代以来，以调制为手段的微弱信号检测技术的发展、激光的问世、超大规模集成电路的实现、电子计算机的普及以及各种光谱仪的更新换代等使得固/液界面电化学过程的各种原位光谱检测成为可能 [161]。J. Feinleib 等人 [162]于 1966 年首次观察到 NaCl 溶液中金和银电极表面的电反射效应，奠定了电化学原位紫外可见反射光谱的发展基础。M. Fleichman 等人 [163]于 1974 年报道在 KCl 电解质溶液中经过 ORC(Oxidation-Reduction Cycle)处理的银电极表面上，吡啶吸附的拉曼散射信号增强了 5 到 6 个数量级，这一发现开创了表面增强拉曼散射(SERS)研究的新领域。在红外光谱方面，由于水或其它溶剂分子对红外能量的大量吸收，直到 1980 年才首次由 A. Bewick 等人 [164]成功地应用于固/液界面现场研究。在这里，采用薄层电解池和电位差谱技术是关键。除了上述电化学原位光谱外，其它谱学方法如穆斯堡尔谱 [165-166]、正电子湮没谱 [167]、质谱 [168]、核磁共振谱 [169]、光声光谱 [170] 等谱学技术也逐渐用于纳米材料的表征。

近年来，吸附分子在纳米结构上的红外光谱研究得到了广泛关注，主要是由于吸附分子吸附在纳米结构上与吸附在光滑的金属或单晶表面上表现出不同的特征，如产生表面增强红外吸收 (Surface Enhanced IR Absorption, SEIRA)、异常红外效应 (Abnormal IR Effects, AIREs)、类 Fano 红外效应 (Fano-like infrared effects) 等。

1.3.3.2 表面增强红外吸收 (SEIRA)

1980 年，Hartstein 等人 [171] 采用全内反射(ATR)方法研究溅射在 Si 基底的岛状 Au、Ag 薄膜吸附对硝基苯甲酸(PNBA)等分子时首次发现了表面增强红外吸收现象(SEIRA)，他们观察到 2800 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} 之间的三个红外谱峰的增强吸收并归属于芳香环 C-H 伸缩振动，但是芳香环的 C-H 伸缩振动一般在 3000 cm^{-1} 以上，这三个红外谱峰应该是烷基链上的 C-H 伸缩振动，由于 PNBA 不含烷基链，因此他们观察的增强吸收可能是杂质中的烷基链引起的，从而让人们对其结果产生了疑问。随后，Hatta 等人 [172-173] 重

复了这个实验，在红外指纹区清楚地观察到红外增强吸收，从而证实了 SEIRA 是一种客观存在的红外效应。进一步的研究表明[174-176]，SEIRA 与金属岛的尺寸以及岛之间的距离密切相关，岛的尺寸比吸收光的波长小得多是产生增强的必要条件，而且最大增强一般发生在岛之间距离较小但没有接触的时候。同时，基底材料的温度、金属薄膜的厚度、吸附分子的结构和振动模式等都能影响 SEIRA [177-178]。

对于 SEIRA 增强机制，到目前为止主要有两种解释，即电磁场机制和化学机制，其中以电磁场机制为主。SEIRA 电磁场机制是借鉴表面增强拉曼散射(SERS)中的电磁场增强机制，指入射激光在金属表面激发表面等离子体共振，使表面局域电场极大增强，从而增大了吸附分子的信号，从而产生红外增强。Osawa 等人 [179]阐明了 SEIRA 的表面增强定律：只有偶极矩变化方向或其分量垂直于金属表面的振动模式才是 SEIRA 活性的。Badilescu 等 [180-181]发现强极性基团如 COOH 和 NO₂ 的红外增强比弱极性的 CH 大很多，他们推断极性基团的振动通常使偶极矩发生较大变化，从而给出较大的增强。

自从 1980 年发现 SEIRA 以来，SEIRA 已经由最初的币族金属(Au、Ag、Cu)扩展到其它金属，如 Pt 族金属(Pt、Pd、Rh) [182-184]、铁族金属 (Fe、Co、Ni) [185]，在金属 Zn [186]上同样能观察到 SEIRA 现象。

1.3.3.3 异常红外效应 (AIREs)

1996 年，孙世刚研究组 [187]用电沉积法在玻碳电极表面得到纳米级厚度的 Pt 薄膜电催化材料(nm-Pt/GC)，以 CO 为探针分子，运用电化学原位红外光谱研究发现并首次报道了异常的红外增强吸收，并命名为异常红外效应(Abnormal IR Effects，简称 AIREs) [188]。如图 1-5 所示，与本体 Pt 电极相比，nm-Pt/GC 电极上 CO 吸附的红外光谱特征主要表现在三个方面的不同：(1) 红外谱峰方向倒反；(2) 红外吸收显著增强；(3) 谱峰半峰宽变宽。

除了纳米 Pt 薄膜外 [189-190]，在 Pd [191-192]、Ru [193-195]、Rh [196]、Os [197]、Ir [198]等铂族金属和 Pt-Pd [199-200]、Pt-Ru [201-202]等合金纳米薄膜材料上都观察到异常红外效应，在 Au 等币族金属[203]、Ni [204-205]、Co [206-207]等铁系纳米薄膜上同样观察到 AIREs，在 CO、CN⁻等强吸附分子和 SO₄²⁻等弱吸附分子上也能观察到 AIREs，除了在固/液界面，在固/气界面也观察到 AIREs [208]，进一步证明了 AIREs 是纳米薄膜

材料的普遍性质。但是这些异常红外的研究都是在用电化学方法得到的二维金属纳米材料(纳米薄膜)上得到的,与纳米薄膜的组成、尺度、厚度等密切相关,纳米薄膜的STM、SEM 等表征表明它们实际上是由一定的大小的纳米粒子组成。进一步的研究表明[209],单分散的 Pt 纳米粒子上 CO 给出正常的增强红外吸收,而团聚态的 Pt 纳米粒子给出 AIREs,说明 AIREs 在零维纳米材料上同样存在,同时与纳米粒子的聚集状态密切相关。

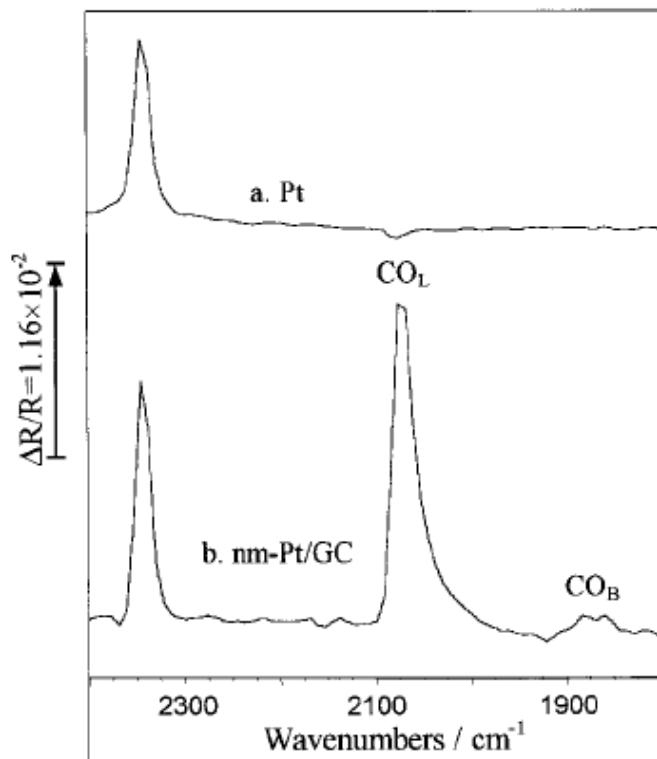


Fig. 1-5 In situ FTIR spectra for CO adsorbed on Pt (a) and nm-Pt/GC (b) electrodes ($E_S = 0.0$ V, $E_R = 0.7$ V, 0.1 M H₂SO₄) [188]

采用 Qsawa 的电磁场增强机制不能解释 AIREs 特征。Wu [210-211]等人在考虑分子间相互作用和电子空穴衰减的基础上给出了依赖于表面结构和界面间电子电子空穴移动的强度表达式,并对吸附强度进行了模拟,结果表明分子间相互作用和电子空穴衰减是形成 AIREs 的重要原因。Su [212]等人采用有效介质理论结合三层模型公式模拟了吸附态 CO 红外光谱随表面纳米结构的变化规律,模拟结果表明,CO 的谱峰随着有效层中纳米粒子的体积分数和有效层厚度的增大从正常红外吸收变为双极峰最后变为异常红外吸收,他们认为纳米粒子和纳米粒子、纳米粒子和 CO 之间的相互作用是产生特殊

红外效应的主要原因。

比较 SEIRA 和 AIREs，两者都有一定的红外增强，都可以用来提高红外检测灵敏度，但 AIREs 中谱峰方向的倒反预示着吸附分子与金属之间有着十分强烈的相互作用，因此，深入研究 AIREs 无论是在理论上还是应用上都具有重要的研究价值。因此本研究组对 AIREs 的研究一直保持着浓厚的兴趣。

1.3.3.4 类 Fano 红外效应 (Fano-like infrared effects)

Fano 效应是由一对竞争的光通道之间的量子力学共振或干涉所产生的一种光谱失真。该效应在原子、大体积固体和半导体异构体系的光谱中普遍存在。它反映了离散的能量状态(如一个原子的能量)是怎样与其环境中的连续状态耦合在一起的 [213]。1961 年，Fano [214]从理论上推导出，当一个孤立的激发态能级与一个连续的宽带发生作用时会发生振荡，导致产生谱线非对称现象，也称为 Fano 振荡效应(Fano Resonance Effects)。Watanabe [215]等也发现 CO 吸附在溅射在 Si 基底上的 Pt 薄膜上可产生 Fano 类型红外光谱，他们认为产生 Fano 振荡的原因可能是声子和电子激发态的相互作用引起的。Fano 效应已被广泛研究，但通常研究工作是在低激发功率下的线性体系中进行的。最近研究人员 [216]在一项利用半导体量子点进行研究的实验中对非线性 Fano 体系的物理学问题进行了探讨，同样观测到了明显的 Fano 共振现象。进一步说明了 Fano 效应是一种在纳米材料中广泛存在的现象。

研究表明，类 Fano 红外效应与纳米材料的尺寸、形状密切相关，在一定的条件下可以转化为正常红外光谱或 AIREs。Pucci [217-219]等人观察到 CO 吸附在几个纳米厚的 Fe 薄膜上给出不对称 Fano 类型红外吸收光谱，而且当在 MgO 晶体上外延生长的 Fe 薄膜超过 10 nm 时，吸附在 Fe 薄膜上的 CO 红外谱峰变为正常的红外吸收；Theiss 等人 [220]首次报道了在经过电化学方法处理的 Pt 电极上，吸附态 CO 随着处理时间的不同，红外谱峰会从正常的红外吸收变为类 Fano 红外效应，最终谱峰会发生倒反，即转变为异常红外效应。

我们研究小组同样发现类 Fano 红外效应是介于 AIREs 和 SEIRA 之间的过渡态红外特征，相对应的亦是一种特殊的纳米材料和纳米结构体系，即 CO 探针分子吸附在这些体系表面给出双极红外谱峰，表现出不对称的双极谱峰，与 SEIRA 的单极向下(吸收方向)谱峰和 AIREs 的单极向上谱峰有明显的区别，但三种光谱有一个共同点，就是红外

谱峰强度有不同程度的增强。Gong 等人[195]采用组合电化学的方法在 9 根电极上采用电化学方法沉积不同厚度的 Pt 纳米结构薄膜，结果发现，随着纳米 Pt 薄膜的厚度的增加，吸附在薄膜上的 CO 从正常的红外吸收逐渐转变为左高右低的类 Fano 红外效应，最后转变为异常红外效应(如图 1-6 所示)。

这种类 Fano 红外效应同样具有普遍性，与纳米薄膜的制备方法、材料的种类和选用的基底无关。如用电化学法制备的 Pt [195]、Ru [194]、Pd [194]、Rh [196]、Ni [205]、Co [207]等薄膜上能观察到类 Fano 红外效应；用化学法合成的呈一定聚集态的 Pt 纳米粒子上均观察到明显的类 Fano 红外效应 [82]。

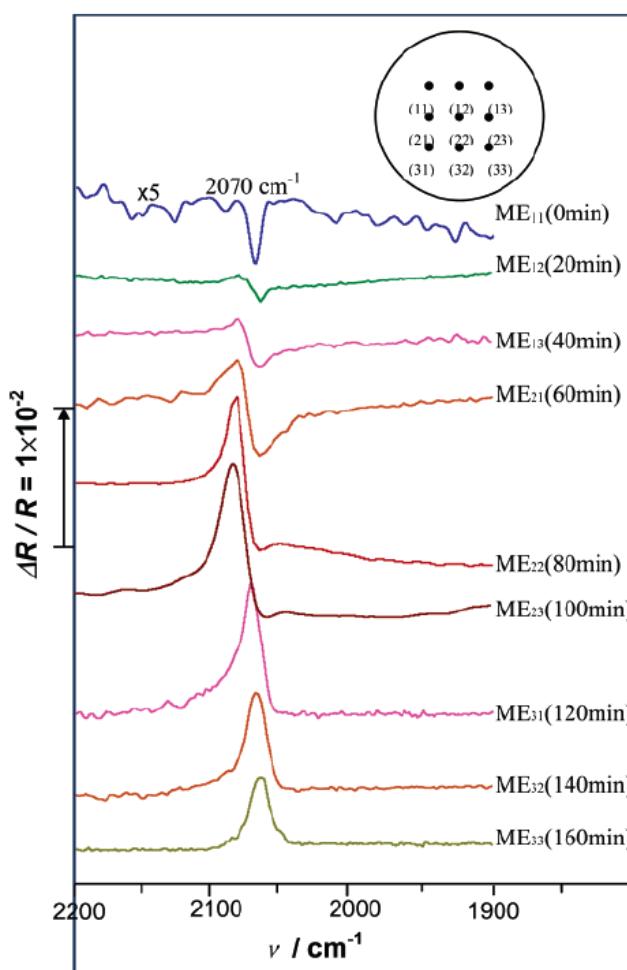


Fig. 1-6 Comparision of in situ MFTIR spectra of CO_{ad} for ME_{ij} on the array. $E_R = 1.00$ V, $E_S = 0.20$ V, 0.1 M H_2SO_4 solution saturated with CO [195]

从上面的分析可以看出，SEIRA、AIREs 和类 Fano 红外效应是纳米材料体系中普

遍存在的现象，是纳米结构与纳米材料体系的特殊性能，是相互密切联系的，在一定条件下可以相互转化。因此，研究这些特殊的光学效应不仅对红外光谱、电催化和表面分析等领域具有重要价值，而且对于深入研究纳米材料的结构与性能同样具有重要意义。

1.4 本论文研究目的与设想

纳米材料具有不同于本体材料的特殊的光、电、磁、催化等性能，在信息储存、医药、能源、环境等方面具有广泛的应用，同时这些性质与纳米材料的尺寸、形状、组成等密切相关。因此，纳米材料的控制合成一直是纳米科学中的重要研究课题之一。

Pt 基纳米材料在直接醇类燃料电池中是不可替代的催化剂，但纯 Pt 催化剂存在活性不够高和易中毒等不足，同时 Pt 很昂贵且其储量有限，因此提高 Pt 基纳米材料的催化性能和减少 Pt 的含量是直接醇类燃料电池催化剂的主要研究方向之一。合金化、合成具有特定晶面和特殊结构的 Pt 基纳米材料等手段是改善其性能的重要途径。空心结构 Pt 基纳米材料是潜在的一种燃料电池催化剂，但其报道并不是很多。

本实验室在纳米材料的研究方面首先发现并报道了异常红外效应，即 CO 等分子吸附在铂族、币族和铁族等低维纳米材料上表现出红外吸收增强，红外谱峰倒反和谱峰半峰宽变宽等现象，这一发现有助于丰富和发展表面反射光谱理论，对深入认识纳米材料特别是低维纳米材料的结构与特性，揭示相关规律具有重要意义。大量的研究结果已经证实，CO 吸附在很多具有纳米结构的过渡金属薄膜表面都会产生异常红外效应，即异常红外效应具有一定的普遍性，后来在团聚态 Pt、Pd 等纳米粒子上同样观察到异常红外效应。一维纳米材料也是低维纳米材料中的一种，它们是否同样具有这种特殊的红外光学性能呢？

基于以上问题，为了更深入地认识纳米材料的电化学、红外光学以及电催化性能，结合实验室的特色，本论文主要开展了以下几个方面的工作：

(1) 采用电位置换法制备了两种不同结构的一维 CoPt 纳米粒子，采用 TEM、SEM、XRD、EDX 等手段对它们的组成和结构进行表征，研究了它们的磁学性能，用电化学循环伏安法研究了它们对 CO 及 CH₃OH 的电催化性能，并以 CO 为探针分子，用电化学原位红外反射光谱研究了一维 CoPt 纳米粒子的红外光学性能，首次发现这种一维 CoPt 纳米粒子在玻碳基底和金基底上均表现出异常红外光谱特征，在固/液界面和在固/气界面均能得到相同的结果，证明了异常红外效应是纳米结构材料的特殊光学性能，与

红外光谱模式及基底无关。首次将异常红外效应从最初的二维 Pt 族金属纳米薄膜拓展到一维结构的纳米材料。

(2) 将电位置换法成功地应用到 NiPt 纳米粒子的合成，通过改变反应体系的温度、反应物的比例等可以很好的控制产物的结构、组成及粒径大小，在实验的基础上，对其合成机理进行了探讨。研究表明，得到的 NiPt 纳米粒子表现出超顺磁性，电化学原位红外反射光谱发现在制备的 NiPt 纳米粒子上表现出类 Fano 红外效应特征，这种红外光学特征同样与基底无关。

(3) 研究了空心结构 NiPt 纳米粒子对甲醇的电催化性能，并同商业催化剂做了对比分析。结果表明，空心结构的 NiPt 纳米粒子对甲醇的催化性能要优于商业催化剂，其原因在于 NiPt 纳米粒子的协同效应和特殊的空心结构。同时，用原位红外光谱对甲醇氧化过程的中间产物进行检测，得到毒性中间物种 CO 在空心结构 CoPt, NiPt 纳米粒子上特殊的红外光学特征。

(4) 用化学还原法合成了核壳结构的 CoPt@Pt 纳米粒子，对它们的结构和组成进行了分析，采用液/液界面自组装的方法在 Si 片上得到了单层 CoPt@Pt 纳米粒子薄膜，并采用红外透射光谱法研究了这种单层纳米粒子薄膜的红外光学性能，进一步与无序堆积的纳米粒子进行了对比分析。

参考文献

- [1] 张立德, 牟季美, 纳米材料和纳米结构 [M], 科学出版社, 2001.
- [2] R. Birringer, H. Gleiter, H. P. Klein, P. Marquardt, Synthesis of n-metals [J], *Phys. Lett.*, 1984, 102A(8): 365-369.
- [3] 张志焜, 崔作林, 纳米技术与纳米材料 [M], 国防工业出版社, 2000.
- [4] 白春礼, 纳米科学与技术 [M], 云南科技出版社, 1999.
- [5] A. Henglein, Small-particle research: Physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles [J], *Chem. Rev.*, 1989, 89: 1861-1873.
- [6] R. Kubo, Electric properties of metallic fine particles [J], *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1962, 17(5): 975-986.
- [7] P. Ball, L. Garwin, Science at the atomic scale [J], *Nature*, 1992, 355: 761-766.
- [8] 张立德, 纳米材料 [M], 化学工业出版社, 2000.
- [9] P. E. Cavucchi, R. H. Silsbee, Coulomb suppression of tunneling rate from small metal particles [J], *Phys Rev. Lett.*, 1984, 52: 1453-1456.
- [10] 刘吉平, 廖丽玲, 无机纳米材料 [M], 科学出版社, 2003.
- [11] 黄德欢, 纳米技术与应用 [M], 中国纺织大学出版社, 2001.
- [12] 杨祥良, 纳米药物 [M], 清华大学出版社, 2007.
- [13] 李晓俊, 刘丰, 刘小兰, 纳米材料的制备及应用研究 [M], 山东大学出版社, 2006.
- [14] 曾令可, 李秀艳, 纳米陶瓷技术 [M], 华南理工大学出版社, 2006.
- [15] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, Self-assembled monolayer into the 21th century: Recent advances and application [J], *Electroanalysis*, 2003, 15(2): 81-96.
- [16] C. W. Kuo, J. Y. Shiu, P. Chen, G. A. Somorjai, Fabrication of size-tunable large-area periodic silicon nanopillar arrays with sub-10-nm resolution [J], *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 9950-9953.
- [17] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, W. M. Gelbart, Crystallization of opals from polydisperse nanoparticles [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 75, 3466-3470.
- [18] M. Trau, D. A. Saville, I. A. Aksay, Assembly of colloidal crystals at electrode interface [J], *Langmuir*, 1997, 13: 6375-6381.
- [19] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, Materials: A class of porous metallic nanostructures [J], *Nature*, 1999, 401: 548-548.
- [20] Z. Chen, P. Zhan, Z. Wang, J. Zhang, W. Zhang, N. Ming, C. T. Chan, P. Sheng, Two- and

three-dimensional ordered structures of hollow silver spheres prepared by colloidal crystal templating [J], *Adv. Mater.*, 2004, 16(5): 417-421.

[21] M. H. Kim, S. H. Im, O. O. Park, Rapid fabrication of two- and three-dimensional colloidal crystal films via confined convective assembly [J], *Adv. Funct. Mater.*, 2005, 15: 1329-1335.

[22] P. N. Bartlett, P. R. Birkin, M. A. Ghanem, Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates [J], *Chem. Commun.*, 2000, 1671-1672.

[23] Q. Luo, Z. Liu, L. Li, S. Xie, J. Kong, D. Zhao, Creating highly ordered metal, alloy, and semiconducting macrostructures by electrodeposition, ion spraying, and laser spraying [J], *Adv. Mater.*, 2001, 13(4): 286-289.

[24] C. N. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, V. V. Agrawal, P. Saravanan, Films of metal nanocrystal formed at aqueous-organic interfaces [J], *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 7391-7395.

[25] K. M. Gattás-Asfura, C. A. Constantine, M. J. Lynn, D. A. Thimann, X. Ji, R. M. Leblanc, Characterization and 2D self-assembly of CdSe quantum dots at the air-water interface [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 14640-14646.

[26] 李永军, 厦门大学博士后研究工作报告 [D], 2005.

[27] 黄伟珺, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2006.

[28] B. O. Dabbousi, C. B. Murray, M. F. Rubner, M. G. Bawendi, Langmuir-Blodgett manipulation of size-selected CdSe nanocrystals [J], *Chem. Mater.*, 1994, 6: 216-219.

[29] S. W. Chen, Electrochemical studies of Langmuir-Blodgett thin films of electroactive nanoparticles [J], *Langmuir*, 2001, 17: 6664-6668.

[30] A. Swami, A. Kumar, P. R. Selvakannan, S. Mandal, M. Sastry, Langmuir-Blodgett films of laurylamine-modified hydrophobic gold nanoparticles organized at the air-water interface [J], *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2003, 260: 367-373.

[31] J. I. Park, W. R. Lee, S. S. Bae, Y. J. Kim, K. H. Yoo, J. Cheon, S. Kim, Langmuir monolayer of Co nanoparticles and their patterning by microcontact printing [J], *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 13119-13123.

[32] T. Taranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake, Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition [J], *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103: 3818-3827.

[33] H. A. Santos, M. Chirea, V. García-Morales, F. Silva, J. A. Manzanares, K. Kontturi, Electrochemical study of interfacial composite nanostructures: Polyelectrolyte/Gold nanoparticles multilayers assembled on

phospholipids/deastran sulfate monolayer at a liquid-liquid interface [J], *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 20105-20114.

[34] R. Zirbs, F. Kienberger, P. Hinterdorfer, W. H. Binder, Directly assembly of Au nanoparticles on to planar surface via multiple hydrogen bonds [J], *Langmuir*, 2005, 21: 8414-8421.

[35] I. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, J. Douin, P. M. Pileni, Self-organization into 2D and 3D superlattices of nanosized particles differing by their size [J], *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 138-144.

[36] D. Yoge, S. Efrima, Novel silver metal liquidlike films [J], *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 5754-5760.

[37] M. Sastry, V. Patil, K. S. Mayya, D. V. Paranjape, P. Singh, S. R. Sainkar, Organization of polymer-capped platinum colloidal particles at the air-water interface [J], *Thin Solid Film*, 1998, 324: 239-244.

[38] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters [J], *Nature*, 1998, 396: 444-446.

[39] M. P. Pileni, Nanocrystal self-assembly: Fabrication and collective properties [J], *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 3358-3371.

[40] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, A new approach to crystallization of CdSe nanoparticles into ordered three-dimensional superlattice [J], *Adv. Mater.*, 2001, 13(24): 1868-1871.

[41] J. W. Hu, G. B. Han, B. Ren, S. G. Sun, Z. Q. Tian, Theoretical consideration on preparing silver particles films by adsorbing nanoparticles from bulk colloids to an air-water interface [J], *Langmuir*, 2004, 20: 8831-8838.

[42] H. Duan, D. Wang, D. G. Kurth, H. Möhwald, Directing self-assembly of nanoparticles at water/oil interface [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 5639-5642.

[43] F. Reincke, S. G. Hickey, W. K. Kegel, D. Vanmaekelbergh, Spontaneous assembly of a monolayer charged gold nanocrystal at the water/oil interface [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 458-462.

[44] Y. J. Li, W. J. Huang, S. G. Sun, A universal approach for the self-assembly of hydrophilic nanoparticles into ordered monolayer films at a toluene/water interface [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 2537-2539.

[45] U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y. Xia, Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche application [J]. *Adv. Mater.*, 2007, 19: 33-60.

[46] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and

- application [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 1222-1224.
- [47] 任静, 顾正飞, 成钢, 王仲民, 周怀营, Fe-Pt 纳米晶永磁材料的研究进展 [J], *金属功能材料*, 2004, 11(6): 23-28.
- [48] 杨治军, 于振涛, 李争显, 胡涛, Fe/Pt 磁性薄膜的研究进展 [J], *稀有金属快报*, 2007, 26(2): 7-11.
- [49] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic nanocrystal superlattices [J], *Science*, 2000, 287: 1989-1992.
- [50] E. Shevcheko, D. Talapin, A. Kornowski, F. Wiekhorst, J. Kötzler, M. Haase, A. Rogach, H. Weller, Colloidal crystals of monodisperse FePt nanoparticles grown by a three-layer technique of controlled oversaturation [J], *Adv. Mater.*, 2002, 14(4): 287-289.
- [51] L. E. M. Howard, H. L. Nguyen, S. R. Giblin, B. K. Tanner, L. Terry, A. K. Hughes, J. S. O Evans, A synthetic route to size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 10140-10141.
- [52] A. K. Sra, T. D. Ewers, Q. Xu, H. Zandbergen, R. E. Schaak, One-pot synthesis of bi-disperse FePt nanoparticles and size-selective self-assembly into AB₂, AB₅, and AB₁₃ superlattices [J], *Chem. Commun.*, 2006: 750-752.
- [53] A. Asthana, Y. K. Takahashi, Y. Matsui, K. Hono, Effect of base pressure on the structure and magnetic properties of FePt thin films [J], *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2008, 320(3-4): 250-256.
- [54] A. C. Cheng, J. H. Hwa, P. C. Kuo, H. L. Huang, Onset of hard magnetic L1₀ FePt phase with (001) texture [J], *Thin Solid Films*, 2008, 516(6): 1155-1159.
- [55] L. H. Lewisa, J. Kimb, K. Barmak, The CoPt system: A nature exchange spring [J], *Physica B*. 2003: 327-329.
- [56] J. Maclarens, R. Victor. Theoretical predictions of interface anisotropy in the presence of interdiffusion [J], *Appl. Phys.*, 1994, 76: 6069-6071.
- [57] 许小红, 段静芳, 杨治广, 武海顺, Co_{1-x}Pt_x 薄膜的结构与磁学性能 [J], *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(9): 1365-1368.
- [58] 韩庆艳, 顾正飞, 成钢, 赵家成, 黄治峰, 高宝杰, Co-Pt 永磁合金薄膜的研究进展 [J], *电工材料*, 2007, 3: 30-35.
- [59] Y. Vasquez, A. K. Sra, R. E. Schaak, One-pot synthesis of hollow superparamagnetic CoPt nanospheres [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12504-12505.

- [60] Z. Zhang, D. A. Blom, Z. Gal, J. R. Thompson, J. Shen, S. Dai, High-yield solvothermal formation of magnetic CoPt alloy nanowires [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125: 7528-7529.
- [61] J. I. Park, J. Cheon, Synthesis of “solid solution” and “core-shell” type cobalt-platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reaction [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5743-5746.
- [62] J. Choi, S. J. Oh, H. Ju, J. Cheon, Massive Fabrication of free-standing one-dimensional Co/Pt nanostructures and modulation of ferromagnetism via a programmable barcode layer effect [J], *Nano Lett.*, 2005, 5(11): 2179-2183.
- [63] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, Colloidal synthesis and self-assembly of CoPt₃ nanocrystals [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124: 11480-11485.
- [64] P. Beecher, E. V. Shevchenko, H. Weller, A. J. Quinn, G. Redmond, Magnetic-field-directed growth of CoPt₃ nanocrystal microwires [J], *Adv. Mater.*, 2005, 17(8): 1080-1083.
- [65] C. H. Jun, Y. J. Park, Y. R. Yeon, J. Choi, W. Lee, S. Ko, J. Cheon, Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticles as a dual-function nanoplatform [J], *Chem. Commun.*, 2006: 1619-1621.
- [66] M. Yamada, M. Maesaka, M. Kurihara, M. Sakamoto, M. Miyake, Novel synthetic approach to creating PtCo alloy nanoparticles by reduction of metal coordination nano-polymers [J], *Chem. Commun.*, 2005: 4851-4853.
- [67] V. Tzitaios, D. Niarchos, G. Margariti, J. Fidler, D. Petridis, Synthesis of CoPt nanoparticles by a modified polyol method: Characterization and magnetic properties [J], *Nanotechnology*, 2005, 16: 287-261.
- [68] J. Penuelas, C. A. Vignolle, P. Aadrazza, A. Ouerghi, N. Bouet. Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles [J], *Surf. Sci.*, 2008, 602(2): 545-551.
- [69] Y. Peng, T. Cullis, G. Moebus, X. Xu, B. Inkson, Nanoscale characterization of CoPt/Pt multilayer nanowires [J], *Nanotechnology*, 2007, 18(48): 485704-485711.
- [70] Y. Wang, H. Yang, Synthesis of CoPt nanorods in ionic liquid [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 5316-5317.
- [71] A. Hannour, L. B. Ardotti, B. Prêvel, E. Bernstein, P. Mélion, A. Perez, J. Gierak, E. Bourhis, D. Mailly, 2D arrays of CoPt nanocluster assemblies [J], *Surf. Sci.*, 2005, 594: 1-11.
- [72] J. C. Ododo, W. Howarth, Magnetic inhomogeneity of platinum-nickel alloys [J], *Solid State Communications*, 1978, 26(1): 39-42.
- [73] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, Sodium borohydride reduction of cobalt ions in nonaqueous media. Formation of ultrafine particles (nanoscale) of cobalt metal [J], *Inorg.*

Chem., 1993, 32: 474-477.

[74] M. Mandal, S. Kundu, T. K. Sau, S. M. Yusuf, T. Pal, Synthesis and characterization of superparamagnetic Ni-Pt nanoalloy [J], *Chem. Mater.*, 2003, 15: 3710-3715.

[75] K. Ahrenstorff, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, Colloidal synthesis of $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles with tuneable composition and size [J], *Small*, 2007, 3(2): 271-274.

[76] 孙兆林, 催化重整 [M], 中国石化出版社, 2006.

[77] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts? [J]. *Chem. Rev.*, 2002, 102(10): 3757-3778.

[78] M. Besson, P. Gallezot, Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2000, 57(1-2): 127-141.

[79] R. M. Heck, R. J. Farauto, Automobile exhaust catalysts [J], *Appl. Catal. A-Gen.*, 2001, 221: 443-457.

[80] S. Wasmus, A. Kuver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cell: A selective review [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 461: 14-31.

[81] 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.

[82] 陈卫, 厦门大学博士学位论文 [D], 2003.

[83] 李君涛, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2005.

[84] 田娜, 厦门大学博士学位论文 [D], 2007.

[85] 史鹏飞, 化学电源工艺学 [M], 哈尔滨工业大学出版社, 2006.

[86] 陆天虹, 张玲玲, 唐亚文, 高颖, 各种燃料电池产业化概况 [J], *电池工业*, 2007, 12(2): 119-121.

[87] 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.

[88] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Changing catalytic activity during colloidal platinum nanocatalysis due to shape changes: Electro-transfer reaction [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(23): 7149-7195.

[89] M. A. El-Sayed, Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes [J], *Acc. Chem. Rev.*, 2001, 34(4): 257-264.

[90] 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 reaction [J], *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 13573-13575.

[91] F. J. Vidal-Iglesias, N. Garcia-Araez, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, Selective electrocatalysis of

- ammonia oxidation on Pt(100) sites in alkaline medium [J], *Electrochim. Commun.*, 2003, 5: 22-26.
- [92] I. Balint, A. 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.
- [93] 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.
- [94] J. L. Zubimendi, G. Andreasen, W. E. Triaca, The influence of Pt crystalline surface morphology on oxygen electroreduction [J], *Electrochim. Acta*, 1995, 40: 1305-1314.
- [95] 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.
- [96] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, Synthesis of tetrahedra platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J], *Science*, 2007, 316: 762-735.
- [97] S. Maksimuk, S. Yang, Z. Peng, H. Yang, Synthesis and characterization of ordered intermetallic PtPb nanorods [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 8684-8685.
- [98] J. Ren, R. Tilley, Shape-controlled growth of platinum nanoparticles [J], *Small*, 2007, 3(9): 1508-1512.
- [99] H. Song, F. Kim, S. Connor, G. A. Somorjai, P. Yang, Pt nanocrystal: Shape control and Langmuir-Blodgett monolayer formation [J], *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 188-193.
- [100] J. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. Xia, Single-crystal nanowires of platinum can be synthesized by controlling the reaction rate of a polypol process [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 10854-10855.
- [101] S. Mahima, R. Kannan, I. Komath, M. Aslam, V. K. Pillai, Synthesis of platinum Y-Junction nanostructures using hierarchically designed alumina templates and their enhanced electrocatalytic activity for fuel cell applications [J], *Chem. Mater.*, 2008, 20(3): 601-603.
- [102] A. Hamnett, B. J. Kennedy, Bimetallic carbon supported anodes for the direct methanol air fuel-cell [J], *Electrochim. Acta*, 1988, 33(11): 1613-1618.
- [103] A. B. Anderson, E. Grantscharora, S. Seong, Systematic theoretical study of alloys of platinum for enhanced methanol fuel cell performance [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 43(6): 2075-2081.
- [104] Y. Ishikawa, M. S. Liao, C. R. Cabrera, Oxidation of methanol on platinum, ruthenium and mixed Pt/M metals (M = Ru, Sn): A theoretical study [J], *Surf. Sci.*, 2000, 463(1): 66-80.
- [105] P. Strasser, Combinatorial optimization of ternary Pt alloy catalysts for the electrooxidation of

- methanol [J], *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2008, 10(2): 216-224.
- [106] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu alloy fuel cell catalyst [J], *Electrochim. Commun.*, 1999, 1(1): 1-4.
- [107] X. Zhang, K. Y. Chan, Water-in-oil microemulsion synthesis of platinum-ruthenium nanoparticles, their characterization and electrocatalytic properties [J], *Chem. Mater.*, 2003, 15: 451-459.
- [108] J. Huang, Z. Liu, C. He, L. M. Gan, Synthesis of PtRu nanoparticles from the hydrosilylation reaction and application as catalyst for direct methanol fuel cell [J], *J. Phys. Chem.*, 2005, 109: 16644-16649.
- [109] Z. Chen, X. Qiu, B. Lu, S. Zhang, W. Zhu, L. Chen, Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells [J], *Electrochim. Commun.*, 2005, 7: 593-596.
- [110] X. Xue, T. Lu, C. Liu, W. Xing, Simple and controllable synthesis of highly dispersed Pt-Ru/C catalysts by a two-step spray pyrolysis process [J], *Chem. Commun.*, 2005, 1601-1603.
- [111] L. Cao, F. Scheiba, C. Roth, F. Schweiger, C. Cremers, U. Stimming, H. Fuess, L. Chen, W. Zhu, X. Qiu, Novel nanocomposite $\text{Pt}/\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{carbon}$ nanotube catalysts for direct methanol fuel cells [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 1-5.
- [112] S. H. Liu, W. Y. Yu, C. H. Chen, A. Y. Lo, B. J. Hwang, S. H. Chien, S. B. Liu, Fabrication and characterization of well-dispersed and highly stable PtRu nanoparticles on carbon mesoporous material for applications in direct methanol fuel cell [J], *Chem. Mater.*, 2008, 20(4): 1622-1628.
- [113] 魏子栋, 三木敦史, 大森唯义, 大泽雅俊, 甲醇在欠电位沉积Sn/Pt电极上催化氧化 [J], *物理化学学报*, 2002, 18(12): 1120-1124.
- [114] Y. G. Guo, J. S. Hu, H. M. Zhang, H. P. Liang, L. J. Wan, C. L. Bai, Tin/platinum bimetallic nanotube array and its electrocatalytic activity for methanol oxidation [J], *Adv. Mater.*, 2005, 17(6): 746-750.
- [115] S. A. Lee, K. W. Park, J. H. Chio, B. K. Kwon, Y. E. Sung, Nanoparticles synthesis and electrocatalytic activity of Pt alloys for methanol fuel cells [J], *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149(10): A1299-A1304.
- [116] T. C. Deivaraj, W. Chen, J. Y. Lee, Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol [J], *J. Mater. Chem.*, 2003, 13: 2555-2560.
- [117] F. Liu, J. Y. Lee, W. Zhou, Template preparation of multisegment PtNi nanorods as methanol electro-oxidation catalysts with adjustable bimetallic pair sites [J], *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 17959-17963.
- [118] T. C. Deivaraj, J. Y. Lee, Preparation of carbon-supported PtNi nanoparticles via single source

- molecular precursor approach [J], *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(11): A1832-A1835.
- [119] F. Liu, J. Y. Lee, W. J. Zhou, Segmented Pt/Ru, Pt/Ni, and Pt/RuNi nanorods as model bifunctional catalysts for methanol oxidation [J], *Small*, 2006, 2(1): 121-128.
- [120] Z. B. Wang, G. P. Yin, Y. Y. Shao, B. Q. Yang, P. F. Shi, P. X. Feng, Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell [J], *J. Power. Source*, 2007, 165(1): 9-15.
- [121] K. L. Ley, R. X. Liu, C. Pu, Q. B. Fan, N. Leyarovska, C. Seqre, E. S. Smotkin, Methanol oxidation on single-phase Pt-Ru-Os ternary alloys [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144(5): 1543-1548.
- [122] L. Liu, R. Viswanathan, R. X. Liu, E. S. Smotkin, Methanol oxidation on nafion spin-coated polycrystalline platinum and platinum alloys [J], *Electrochem. Solid. State. Lett.*, 1998, 1(3): 123-125.
- [123] J. F. Whitacre, T. I. Valdez, S. R. Narayanan, A high-throughput study of PtNiZr catalysts for application in PEM fuel cells [J], *Electrochimica Acta*, 2008, 53(10): 3680-3689.
- [124] 张云河, 李新海, 吴显明, 许名飞, 邓凌峰, PEMFC 用 Pt-Co/C 催化剂的制备与性能 [J], 贵金属, 2004, 25(1): 19-23.
- [125] L. Xiong, A. M. Kannan, A. Manthiram, Pt-M(M=Fe, Co, Ni, and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells [J], *Electrochim. Commun.*, 2002, 4: 898-903.
- [126] J. N. Soderberg, A. H. C. Sirk, S. A. Campbell, V. I. Birss, Oxygen reduction by sol-derived Pt/Co-based alloys for PEM fuel cells [J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(10): A2017-A2022.
- [127] L. Xiong, A. Manthiram, Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM(M=Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs [J], *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(4): A697-A703.]
- [128] P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse, PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCS [J], *J. Power. Source*, 2005, 144: 11-20.
- [129] 张萍, 巩英鹏, 潘牧, 袁润章, 质子交换膜燃料电池 Fe-Pt/C 催化剂合成及性能 [J], 电源技术, 2004, 28(5): 291-294.
- [130] A. J. Wang, Y. P. Lu, R. X. Sun, Recent progress on the fabrication of hollow microspheres [J], *Materials Science and Engineering A*, 2007, 460-461: 1-6.
- [131] H. P. Liang, H. M. Zhang, J. S. Hu, Y. G. Guo, L. J. Wan, C. L. Bai, Pt hollow nanoparticles: Facile synthesis and enhanced electrocatalysts [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43: 1540-1543.
- [132] J. Ge, W. Xing, X. Xue, C. Liu, T. Lu, J. Liao, Controllable synthesis of Pd nanocatalysts for direct

formic acid fuel cell (DFADC) application: From Pd hollow nanospheres to Pd nanoparticles [J], *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 17305-17310.

[133] G. Chen, D. Xia, Z. Nie, Z. Wang, L. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Facile synthesis of CoPt hollow sphere electrocatalyst [J], *Chem. Mater.*, 2007, 19: 1840-1844.

[134] R. Yang, H. Li, X. Qiu, L. Chen, A spontaneous combustion reaction for synthesis Pt hollow capsules using colloidal carbon sphere as template [J], *Chem. Eur. J.* 2006, 12: 4083-4090.

[135] F. Cheng, H. Ma, Y. Li, J. Chen, $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x= 0\text{-}0.12$) hollow spheres as catalysts for hydrogen generation from ammonia borane [J], *Inorg. Chem.*, 2007, 46(3): 788-794.

[136] A. Pozio, M. D. Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, Comparision of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry [J], *J. Power. Source*, 2002, 105: 13-19.

[137] M. Chen, Y. Xing, Polymer-mediated synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles on carbon black [J], *Langmuir*, 2005, 21: 9334-9338.

[138] C. L. Sun, L. C. Chen, M. C. Su, L. S. Hong, O. Chyan, C. Y. Hsu, K. H. Chen, T. F. Chang, L. Chang, Ultrafine platinum nanoparticles uniformly dispersed on arrayed CN_x nanotube with high electrochemical activity [J], *Chem. Mater.*, 2005, 17: 3749-3753.

[139] Y. Lin, X. Cui, C. Yen, C. M. Wai, Platinum/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid as electrocatalysts for low-temperature fuel cells [J], *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 14410-14415.

[140] T. Q. Tian, S. P. Jiang, Y. M. Liang, P. K. Shen, Synthesis and characterization of Platinum catalysts on multiwalled carbon nanotubes by intermittent microwave irradiation for fuel cell application [J], *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 5343-5350.

[141] J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, Y. Kuang, Platinum catalysts prepared with functional carbon nanotube defects and its improved catalytic performance for methanol oxidation [J], *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 11775-11779.

[142] A. M. Rocco, C. A. Silva, M. I. F. Macedo, L. F. Maestro, M. H. Herbst, G. Solorzano, A. L. Xavier, Purification of catalytically produced carbon nanotubes for use as support for fuel cell cathode Pt catalyst [J], *J. Mater. Sci.*, 2008, 43(2): 557-567.

[143] V. Selvaraj, M. Alagar, Ethylene glycol oxidation on Pt and Pt-Ru nanoparticles decorated polythiophene/multiwalled carbon nanotube composites for fuel cell application [J], *Nanotechnology*, 2008, 19(4): 045504.

- [144] G. Wu, D. Li, C. Dai, D. Wang, N. Li, Well-dispersed high-loading Pt nanoparticles supported by shell-core nanostructured carbon for methanol electrooxidation [J], *Langmuir*, 2008, 24: 3566-3575.
- [145] M. L. Lin, C. C. Huang, M. Y. Lo, C. Y. Mou, Well-ordered mesoporous carbon thin film with perpendicular channels: Application to direct methanol fuel cell [J], *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(3): 867-873.
- [146] S. H. Liu, W. Y. Yu, C. H. Chen, A. Y. Lo, B. J. Hwang, S. H. Chien, S. B. Liu, Fabrication and characterization of well-dispersed and highly stable PtRu nanoparticles on carbon mesoporous material for applications in direct methanol fuel cell [J], *Chem. Mater.*, 2008, 20(4): 1622-1628.
- [147] H. Pang, J. Chen, L. Yang, B. Liu, X. Zhong, X. Wei, Ethanol electrooxidation on Pt/ZSM-5 zeolite-C catalyst [J], *J. Solid. State. Electrochem.*, 2008, 12(3): 237-243.
- [148] H. Song, X. P. Qiu, X. X. Li, F. S. Li, W. T. Zhu, L. Q. Chen, TiO₂ nanotubes promoting Pt/C catalysts for ethanol electro-oxidation in acidic media [J], *J. Power. Source*, 2007, 170(1): 50-54.
- [149] E. J. Mcleod, V. I. Birss, Sol-gel derived Wo_x and Wo_x/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst application [J], *Electrochim. Acta*, 2005, 51(4): 684-693.
- [150] H. Xu, X. Hou, Synergistic effect of CeO₂ modified Pt/C electrocatalysts on the performance of PEM fuel cells [J], *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4397-4401.
- [151] C. D. Urso, L. Morales, B. A. Di, V. Baglio, R. Ornelas, G. Orozco, L. G. Arriaga, V. Antonucci, A. S. Arico, Preparation and application of Pt-IrO₂ electrocatalysts for regenerative fuel cells [J], *ECS Transactions*, 2007, 11(1): 191-196.
- [152] 彭程, 程璇, 张颖, 陈羚, 范钦柏, 直接甲醇燃料电池阳极催化剂的研究进展 [J], 电源技术, 2003, 27(5): 470-474.
- [153] S. Ye, A. K. Vijh, L. H. Dao, A new fuel electrocatalyst based on highly porous carbonized polyacrylonitrile foam with very low platinum loading [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(1): L7-L9.
- [154] G. Qiz, P. G. Pickup, Novel supported catalyst: platinum and platinum oxide nanoparticles dispersed on polypyrrole/polystyrene sulfonate particles [J], *Chem. Commun.*, 1998: 15-16.
- [155] M. C. Lefebure, G. Qiz, P. G. Pickup, Electrochemically conducting proton exchange polymers as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cell [J], *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146(6): 2054-2058.
- [156] S. Han, Y. Yun, K. W. Park, Y. E. Sung, T. Hyeon, Simple solid-phase synthesis of hollow graphitic nanoparticles and their application to direct methanol fuel cell electrodes [J], *Adv. Mater.*, 2003, 15(22):

1922-1925.

- [157] Y. Y. Song, Y. Li, X. H. Xia, One-step pyrolysis process to synthesize dispersed Pt/carbon hollow nanospheres catalysts for electrocatalysis [J], *Electrochim. Commun.*, 2007, 9: 201-205.
- [158] B. Fang, J. H. Kim, C. Lee, J. S. Yu, Hollow macroporous core/mesoporous shell carbon with a tailored structure as a cathode electrocatalyst support for proton exchange membrane fuel cells [J], *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(2): 639-645.
- [159] J. Kua, W. A. Goddard, Oxidation of methanol on 2nd and 3rd row group transition metals (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru): Application to direct methanol fuel cells [J], *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 10928-10941.
- [160] 李金峰, 宋焕巧, 邱新平, 直接甲醇燃料电池阳极催化剂的研究进展 [J], *电源技术*, 2007, 31(2): 167-170.
- [161] 孙世刚, 固/液界面现场光谱电化学 [J], *大学化学*, 1993, 8(6): 1-4.
- [162] J. Feinleib, Electroreflectance in metals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1966, 16(26): 1200-1202.
- [163] M. Fleichman, P. J. Hendra, A. J. Mcquilla, Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode [J], *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26(2): 163-166.
- [164] A. Bewick, K. Kunitatsu, B. S. Pons, Infrared-spectroscopy of the electrode-electrolyte interface [J], *Electrochim. Acta*, 1980, 25(4): 465-468.
- [165] G. Kataby, Y. Koltypin, J. Rothe, J. Hormes, I. Felner, X. Cao, A. Gedanken, The adsorption of monolayer coatings on iron Nanoparticles: Mössbauer spectroscopy and XANES results [J], *Thin Solid Film*, 1998, 333: 41-49.
- [166] Y. Ahn, E. J. Choi, S. Kim, H. N. Ok, Magnetization and mössbauer study of cobalt ferrite particles from nanophase cobalt iron carbonate [J], *Mater. Lett.*, 2001, 50(1): 47-52.
- [167] Y. Ito, S. Takamura, M. Kobiyama, Nano-crystalline gold studied by positron annihilation [J], *Phys. Status. Solidi.*, 2000, A179(2):297-303.
- [168] B. Guan, W. Lu, J. Fang, R. B. Cole, Characterization of synthesized titanium oxide nanoclusters by MALDI-TOF mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18(3): 517-524.
- [169] C. I. Ratcliffe, K. Yu, J. A. Ripmeester, M. B. Zaman, C. Badarau, S. Singh, Solid state NMR studies of photoluminescent cadmium chalcogenide nanoparticles [J], *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 30: 3510-3519.
- [170] L. Zhou, S. Y. Zhang, J. C. Cheng L. D. Zhang, Z. Zeng, Optical absorptions of nanoscaled CoTiO₃

- and NiTiO₃ [J], *Mater. Sci. Engineering. B*, 1997, 49: 117-122.
- [171] A. Hartstein, J. R. Kirtley, J. C. Tsang, Enhancement of the infrared-absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1980, 45: 201-204.
- [172] A. Hatta, T. Ohshima, W. Suetaka, Observation of the enhanced infrared-absorption of para-nitrobenzoate on Ag island films with an ATR technique [J], *Appl. Phys. A-Mater.*, 1982, 29(2): 71-75.
- [173] A. Hatta, T. Ohshima, W. Suetaka, Infrared-absorption enhancement of monolayer species on thin evaporated Ag films by use of Kretschmann conigureation-evidence for 2 types of enhanced surface electric-fields [J], *Appl. Phys. A-Mater.*, 1984, 35(3): 135-140.
- [174] M. Osawa, Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy [J], *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, 70: 2861-2880.
- [175] A. Miki, M. Osawa, Surface-enhanced IR absorption on platinum Nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions [J], *Chem. Commun.*, 2002, 1500-1501.
- [176] Y. Nishikawa, T. Nagasawa, K. Fujiwara, M. Osawa, Silver island films for surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: effect of island morphology on the absorption molecules [J], *Vib. Spectrosc.*, 1993, 6: 43-53.
- [177] A. E. Bjerke, P. R. Griffiths, W. Theiss, Surface-enhanced infrared absorption of CO on platinized platinum [J], *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1967-1974.
- [178] Z. Zhang, T. Imae, Study of Surface-enhanced infrared spectroscopy: 1. Dependence of the enhancement on thickness of metal island films and structure of chemisorbed molecules [J], *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2001, 233: 99-106.
- [179] M. Osawa, K. Ataka, K. Yoshii, Y. Nishikawa, Surface-enhanced infrared spectroscopy: The origin of the absorption enhancement and band selection rule in the infrared spectra of molecules adsorbed on fine metal particles [J], *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47(9): 1497-1502.
- [180] S. Badilescu, P. V. Ashrit, V. V. Truong, Enhanced infrared attenuated-total-reflection spectra of p-nitrobenzoic acid with Ag films [J], *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52: 1551-1553.
- [181] S. Badilescu, P. V. Ashrit, V. V. Truong, I. I. Badilescu, Enhanced infrared ATR spectra of o-niteobenzoic, m-niteobenzoic, and p-niteobenzoic acid with Ag films [J], *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43(3): 549-552.
- [182] Y. G. Yan, Q. X. Li, S. J. Huo, M. Ma, W. B. Cai, Ubiquitous strategy for probing ATR surface-enhanced infrared absorption at platinum group metal electrolyte interface [J], *J. Phys. Chem. B*,

2005, 109: 7900-7906.

[183] Y. G. Yan, B. B. Huang, J. Y. Wang, H. F. Wang, W. B. Cai, In situ surface-enhanced IR absorption spectroscopy on the adsorption and reduction of nitric oxide at ruthenium electrode [J], *J. Catal.*, 2007, 249(2): 311-317.

[184] 严彦刚, 复旦大学博士学位论文[D], 2007.

[185] 霍胜娟, 复旦大学博士学位论文 [D], 2007.

[186] D. A. Heaps, P. R. Griffiths, Band shapes in the infrared spectra of thin organic films on metal nanoparticles [J], *Vib. Spectrosc.*, 2006, 42: 45-50

[187] G. Q. Lu, S. G. Sun, S. P. Chen, N. H. Li, Y. Y. Yang, Z. W. Tian, In Electrode Processes VI [M] A Wieckowski and K Itaya (Eds), *The Electrochemical Society, Inc.*, PV 96-8, 1996, 136.

[188] 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: The abnormal infrared effects (AIREs) [J]. *Langmuir*, 2000, 16(2): 778-786.

[189] 陈友江, 孙世刚, 贡辉, 陈声培, 周志有, 李君涛, 纳米结构 Pt 膜方波电位法制备及其特殊红外性能 [J], *物理化学学报*, 2004, 20(2): 129-133. Y

[190] 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: 9920-9925.

[191] 蔡丽蓉, 孙世刚, 夏盛清, 陈芳, 郑明森, 陈声培, 卢国强, 纳米钯膜电极的制备、结构表征和特殊反应性能 [J], *物理化学学报*, 1999, 15(11): 1023-1029.

[192] 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红外性能 [J], *高等学校化学学报*, 2005, 26(4): 710-714.

[193] 郑明森, 陈声培, 孙世刚, 碱性介质中纳米薄膜 Ru 电极上 CO 吸附的异常红外效应 [J], *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(6) 755-757.

[194] M. S. Zheng, S. G. Sun, In situ FTIR spectroscopic studies of CO adsorption on electrode of nanometer thin film of ruthenium in sulfuric acid solutions [J], *J. Electroanal. Chem.*, 2001, 500(1-2): 223-232.

[195] 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 towards CO adsorption [J]. *Electrochim. Acta*, 2003, 48(20-22), 2933-29421.

- [196] W. G. Lin, S. G. Sun, Z. Y. Zhou, S. P. Chen, H. C. Wang, Abnormal Infrared Effects of nanostructured thin film material of Rhodium for CO adsorption at solid/gas interfaces [J], *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106(45): 11778-11783.
- [197] G. Orozco, C. Gutierrez, Adsorption and electro-oxidation of carbon monoxide, methanol, ethanol and formic acid on osmium electrodeposited on glassy carbon [J], *J. Electroanal. Chem.*, 2000, 484(1): 64-72.
- [198] R. Ortiz, A. Cuesta, O. P. Marquez, C. Gutierrez, Origin of the infrared reflectance increase produced by the adsorption of CO on particulate metals deposited on moderately reflecting substrates [J], *J. Electroanal. Chem.*, 1999, 465(2): 234-238.
- [199] 卢国强, 蔡丽蓉, 孙世刚, 何俊翔, 纳米薄层 Pt-Ru 及 Pt-Pd 表面合金电极上 CO 吸附的原位 FTIR 研究 [J], *科学通报*, 1999, 44 (11), 1165-1168.
- [200] Z. Chen, S. G. Sun, N. Ding, Zhiyou Zhou, Abnormal infrared effects of nanometer scale thin film material of PtPd alloy in CO adsorption [J], *Chinese Science B*, 2001, 46(17): 1439-1442.
- [201] 卢国强, 蔡丽蓉, 孙世刚, 何俊翔, 表面合金电极上 CO 吸附的红外光谱研究 [J], *光谱学与光谱分析*, 1998, 18(4): 19-20.
- [202] M. S. Zheng, S. G. Sun, S. P. Chen, Abnormal infrared effects and electrocatalytic properties of nanometer scale thin film of PtRu aloys for CO adsorption and oxidation [J], *J. Appl. Electrochem.*, 2001, 31: 749-757.
- [203] 甄春花, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2007.
- [204] 王汉春, 周志有, 汤薇, 孙世刚, 纳米 Ni 薄膜的电化学制备及其异常红外效应研究 [J]. *科学通报*, 2004, 49(1): 57-60.
- [205] 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: 4309-4316.
- [206] 陈青松, 李君涛, 周志有, 颜佳伟, 孙世刚, 纳米结构钴薄膜电极的制备及其异常红外性能研究 [J], *高等学校化学学报*, 2006, 27(8): 1500-1504.
- [207] 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.
- [208] 姜艳霞, 陈卫, 廖宏刚, 金兰英, 孙世刚, 钯纳米粒子及其团聚体特殊红外性能的 CO 分子探

针红外光谱 [J], *科学通报*, 2004, 49(14): 1363-1367.

[209] W. Chen, S. G. Sun, Z. Y. Zhou, S. P. Chen, IR optical properties of Pt nanoparticles and their agglomerates investigated by in situ FTIRS using CO as the probe molecule [J], *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 9808-9812.

[210] C. X. Wu, H. Lin, Y. J. Chen, W. X. Li, S. G. Sun. Abnormal IR effects of Pt nanostructured surfaces upon CO chemisorption due to interaction and electron-hole damping [J]. *J. Chem. Phys.*, 2004, 121:1553-1556.

[211] 黄晓菁, 吴晨旭, 陈友江, 林海, 姜冬华, 孙世刚, 纳米结构 Pt 膜上 CO 吸附的异常红外效应机理研究 [J], *物理学报*, 2005, 54(1): 429-433.

[212] Z. F. Su, S. G. Sun, C. X. Wu, Z. P. Cai, Study of anomalous infrared properties of nanomaterials through effective medium theory [J], *J. Chem. Phys.*, 2008, 129: 44707.

[213] 陈友江, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2004.

[214] U. Fano, Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts [J], *Phys. Rev.*, 1961, 6: 1886-1878.

[215] Y. Zhou, 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.

[216] M. Kroner, A. O. Govorov, S. Remi, B. Biedermann, S. Seidl, A. Badolato, P. M. Petroff, W. Zhang, R. Barbour, B. D. Gerardot, R. J. Warburton, K. Karrai, The nonlinear Fano effect [J], *Nature*, 2008, 451(17): 311-314.

[217] O. Krauth, G. Fahsold, A. Pucci, IR-spectroscopy of CO on iron ultrathin films [J], *J. Mol. Struct.*, 1999, 482-483: 237-240.

[218] O. Krauth, G. Fahsold, A. Pucci, Asymmetric line shape and surface enhanced infrared absorption of CO adsorbed on thin iron films on MgO (001) [J], *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(6): 3113-3117.

[219] O. Krauth, G. Fahsold, N. Magg, A. Pucci, Anomalous infrared transmission of adsorbates on ultrathin metal films: Fano effect near the percolation threshold [J], *J. Chem. Phys.*, 2000, 113(15): 6330-6333.

[220] A. E. Bjerke, P. R. Griffiths, W. Theiss, Surface-enhanced infrared absorption of CO on platinized platinum [J], *Anal. Chem.*, 1999, 71: 1359-1368.

第二章 实验

2.1 实验试剂

试剂	规格	产地
氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	AR	上海试剂一厂
氯铂酸钾 ($\text{K}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	AR	上海试剂一厂
氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	AR	上海化学试剂总厂
聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)	$K = 27 \sim 33$	上海化学试剂分装厂
柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	AR	国药集团化学试剂有限公司
硼氢化钠 (NaBH_4)	96 %	国药集团化学试剂有限公司
浓硫酸 (H_2SO_4)	AR	国药集团化学试剂有限公司
浓硫酸 (H_2SO_4)	GR	上海振兴化工二厂有限公司
浓盐酸 (HCl)	AR	国药集团化学试剂有限公司
浓硝酸 (HNO_3)	AR	上海化学试剂有限公司
氢氧化钠 (NaOH)	GR	上海山海工学团实验二厂
无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	AR	国药集团化学试剂有限公司
庚烷 (C_7H_{16})	AR	国药集团化学试剂有限公司
甲醇 (CH_3OH)	>99.8 %	国药集团化学试剂有限公司
高纯氢气 (H_2)	99.98 %	厦门林德特气公司
高纯氮气 (N_2)	99.999 %	厦门空分特气实业有限公司
高纯一氧化碳 (CO)	99.86 %	上海雷磁·创意仪器仪表有限公司
商业 Pt/C 催化剂	20 wt % Pt	英国 Johnson-Matthey 公司
超纯水	$18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	Milli-Q 超纯水装置

2.2 纳米材料的制备、分离及其表征

2.2.1 纳米材料的制备及分离

纳米材料的制备装置见图 2-1，主要包括控温、磁力搅拌和反应装置。反应装置由三颈瓶和两个恒压滴液漏斗组成，滴液漏斗用来控制反应物的滴加顺序和滴加速度，反应过程的保护气或还原气由另一个瓶口通入。所有的玻璃仪器包括搅拌磁子在使用前都需用新制的王水浸泡，再用超纯水冲洗干净。



Fig. 2-1 Synthesis installations of metal nanomaterials in our experiments



Fig. 2-2 Separation installations of metal nanomaterials in our experiments

图 2-2 是上海安亭科学仪器厂生产的飞鸽牌离心机，最大转速是 16000 rpm/min，离心试管是 2.0 mL 的塑料管。通过选择一定的离心速度和离心时间可以较好得将样品分离出来，反复离心数次以除去纳米粒子中的杂质，重新分散于水或其它体系中。

2.2.2 纳米粒子的液/液界面自组装 [1-3]

对实验室发展的液/液界面界面组装装置进行一定的改进，如图 2-3 所示。取一定量分散好的纳米粒子水溶液，加入到漏斗中，再加入一定量的庚烷，从而形成一个液/液界面，然后逐滴滴加一定量的诱导剂乙醇，纳米粒子就能在界面上形成一层肉眼能观察到的黑色的薄膜，将上层大部分的庚烷用注射器抽掉就能使得到的薄膜更加致密，通过漏斗放掉底部的水溶液，组装的纳米粒子单层就能沉积在硅片上，硅片事先经过亲水性处理。

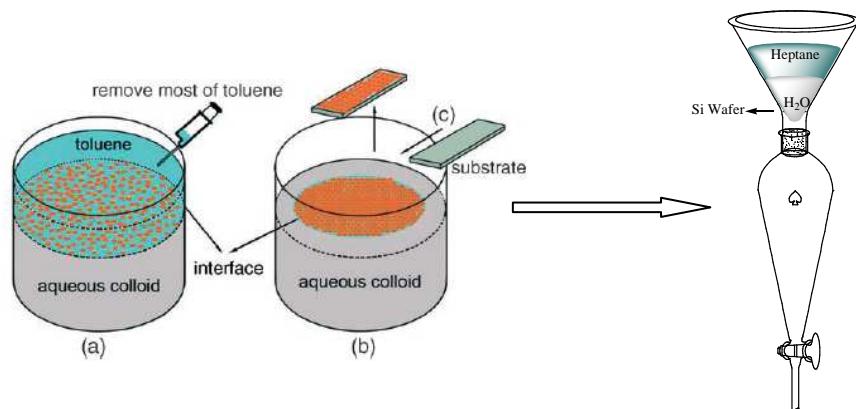


Fig. 2-3 Improved schematic representation of the formation and transfer of the nanoparticles monolayer obtained at the interface

2.2.3 纳米材料的表征

2.2.3.1 透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM) [4]

透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM)是纳米材料研究中的重要表征手段，可以直观得用来观测和分析纳米粒子的粒径和形貌。透射电子显微镜在成像原理上与光学显微镜类似。它们的根本不同在于光学显微镜以可见光作照明束，透射电子显微镜则以电子为照明束。在光学显微镜中将可见光聚焦成像的玻璃透镜，而在电子

显微镜中则为磁透镜。由于电子波长极短，同时与物质作用遵从布拉格(Bragg)方程，产生衍射现象，使得透射电镜自身在具有高的成像分辨本领的同时兼有结构分析的功能。

图 2-4 是透射电子显微镜的光路原理示意图。由电子枪发出的电子，在阳极加速电压的作用下，经过聚光镜会聚为电子束照射样品。电子的穿透能力很弱，因此样品必须很薄(厚度与样品成份、加速电压等有关，一般约小于 200 nm)。穿过样品的电子携带了样品本身的结构信息，经物镜、中间镜和投影镜的接力聚焦放大最终以图像或衍射谱(衍射花样)的形式显示于荧光屏上。

本论文使用美国 JEOL 公司生产的 JEM100CX-II 透射电子显微镜(TEM)，加速电压为 100 kV；高分辨透射电镜(HRTEM)在荷兰 Philip-FEI 公司生产的 Tecnai F30 上进行，加速电压为 300 kV，能量散射光谱(EDS)和选区电子衍射(SAED)的测定在观察 HRTEM 过程中可以同时进行，通过 ImageJ 软件进行粒径和晶面间距分析。将离心洗涤得到的样品分散于超纯水中，超声分散半小时，然后取少量滴加到碳膜覆盖的铜网上，常温下自然干燥即可制得 TEM 样品。

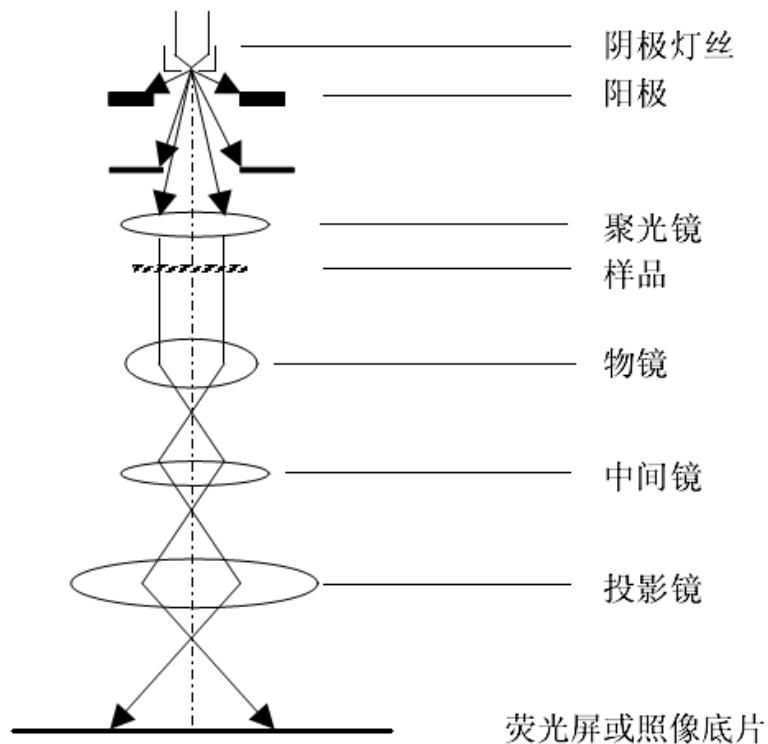


Fig. 2-4 Diagram to illustrate the working principle of TEM system

2.2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM) [5-6]

扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)是对材料表面形貌以及尺寸进行表征的重要实验手段，它突破了光学显微镜由于可见光波长造成的分辨率限制，放大的倍率极大提高，能够为材料表面的研究提供直接的信息，扫描的图像富有立体感，提供的表面信息全面，所观察的样品制备简单，可以观察样品不同面的情况。扫描电镜能显示各种图像的依据是电子与物质的相互作用。当高能入射电子束轰击样品表面时，电子与物质相互作用产生如下信息：二次电子、背散射电子、俄歇电子、X射线、阴极荧光和透射电子、弹性散射电子及非弹性散射电子，SEM 最常用的是二次电子和背散射电子。扫描电镜工作时，整个镜体要求高真空状态，即从电子枪到样品室的整个电子束通路要维持在 2×10^{-5} Pa 或更高的真空度。

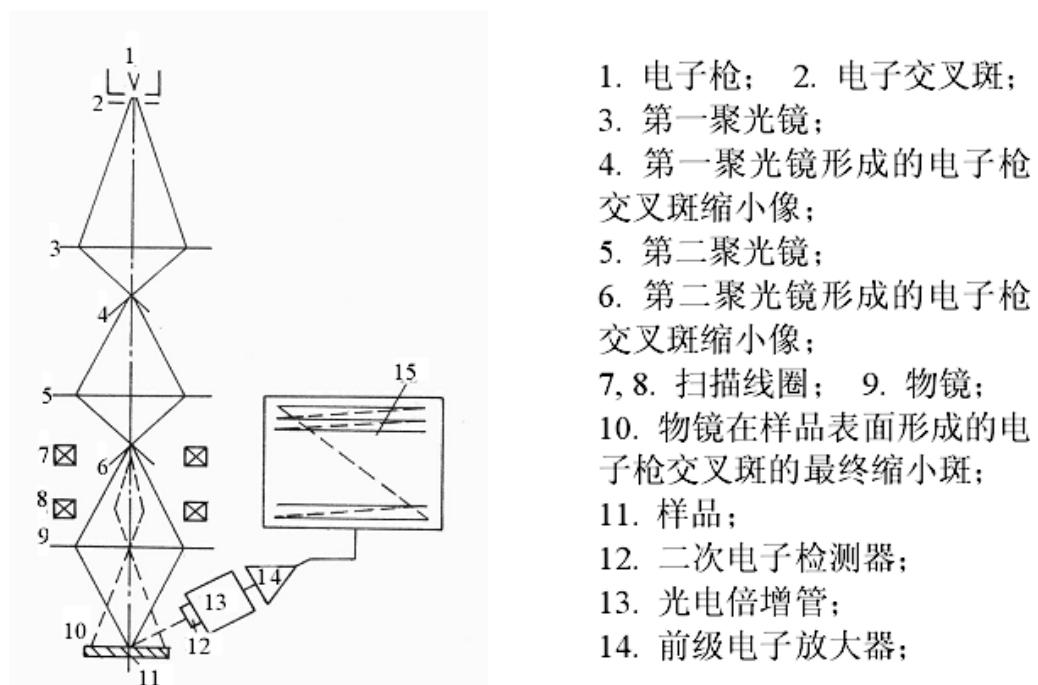


Fig. 2-5 Diagram to illustrate the working principle of SEM system

图 2-5 为扫描电子显微镜的工作原理：电子束从电子枪即电子源中发射出来，其最小截面的直径为 d_0 ，对钨丝枪而言为 $20\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ (场发射枪为 $10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$)，这个小束斑经过三级或五级聚光镜进一步缩小几百倍，最后再经过物镜缩小并聚焦于样品的表面，这时的束斑的直径最小可以达到 $3\text{-}6\text{ nm}$ 。电子束打在样品的表面，产生如前所述的各种信号。信号由接收器取出，经过光电倍增器和电子放大器放大后，作为视频信号去调制高分辨显示器的亮度，因此显示器上的这一点的亮度与电子束照射在样品上的那一点的二

次电子的发射强度相对应。由于样品上各点形貌各异，其二次电子的发射强度不同，因此在显示屏上对应点的亮度也不同，从而反映出表面形貌的不同。

本论文使用德国里奥(LEO)公司生产的 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜，加速电压为 20 kV，通过 ImageJ 软件进行粒径统计分析。将离心洗涤得到的样品分散于超纯水中，超声分散半小时，然后取少量滴加在硅片或其它基底上，常温下自然干燥即可制得 SEM 样品。

2.2.3.3 X-射线粉末衍射 (XRD) [7]

X-射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)技术是材料研究中最常用的结构表征手段。晶体的周期性结构使其能够对 X-射线产生衍射效应，晶体中特定的晶面组成决定了其特定的衍射特征，从而能够从衍射图中反映出材料的晶体结构。衍射谱图主要由衍射方向和衍射强度两部分组成，衍射方向取决于晶体的晶胞参数和空间群，衍射强度取决于原子种类及其分布，包括原子分数坐标、占有率、热振动参数等。因此，任何结晶物种都有自己特有的衍射花样，通过分析衍射谱图，可以指认材料的物相归属，计算晶胞参数，以及得到晶体中原子的位置和分布等微观结构信息。

本论文中样品的 XRD 测试采用荷兰 Philip 公司生产的 Panalytical X’Pert 型粉末 X-射线衍射仪，石墨单色器，Cu 靶($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)，管流 $30 \sim 50 \text{ mA}$ ，管压 40 kV ，使用步进扫描方式，每步 0.6° ，步长 0.0167° ，每步停留时间为 15 s ， 2θ 在 $20 \sim 90^\circ$ 之间，物相鉴定和晶体结构信息由 High Score 软件进行分析。将离心分离浓缩得到的样品滴加到自制的石英玻璃凹槽里，自然干燥即得到 XRD 样品。

2.2.3.4 X-射线光电子能谱 (XPS) [8]

X-射线光电子能谱(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)技术是二十世纪六十年代迅速发展的一种表面分析方法，它具有对浅层表面进行分析的特性，灵敏度高，而且能够分析除 H 和 He 以外的全部元素，不仅可以定性得分析测试样品组成和化学价态，还能半定量分析测试样品组成中的原子数之比。此外它还可以进行原样分析，属于一种非破坏性的表面分析方法，并具有分析速度快与周期短的优点，通过分析 XPS 谱中每种原子的光电子特征峰及其所发生的变化，可以得到样品中单个原子的电子结构、化学组成及所处的化学环境。

本实验采用的仪器为美国 Physical Electronica 公司生产的 Quantum 2000 型 XPS 能谱仪，使用 Al K α 1486.6 eV 为激发源，样品室真空度 $<10^{-8}$ Torr。测量谱图中的结合能以腔体中残留的碳氢化合物的 C_{1S} (284.6 eV)为标准加以校正，实验数据由 XPSPEAK Version 4.1 软件进行分析。将离心分离浓缩得到的样品干燥后压成薄片即可得到 XPS 样品，实验时，先将样品表面用氩离子刻蚀大约 3 nm 以除去表面杂质。

2.2.3.5 超导量子干涉仪 (SQUID)

超导量子磁强计(superconducting quantum interference device, SQUID)是进行磁性研究的主流常规仪器之一，是基于磁通量子化概念和超导约瑟夫逊隧道效应原理而制成的仪器 [9]，其中最关键的磁通敏感元件—SQUID 是一个包含约瑟夫逊隧道结的超导环。检测系统包括磁通变换器、SQUID 传输器、输出及磁通锁定放大器和计算机数据采集与处理系统 [10]。

本实验采用美国 Quantum Design 公司生产的 MPMS XL 型超导量子干涉磁强计，磁场强度范围为-7.0 ~ +7.0 Tesla，温度范围 2 ~ 400 K，磁矩范围： $5 \times 10^{-8} \sim 300$ emu。离心得到的纳米粒子经过干燥之后即可得到所需样品，样品质量在 10 mg 左右。

2.3 电化学实验

2.3.1 电化学实验

电化学实验在三电极玻璃电解池中进行，电解池在使用前先用铬酸洗液浸泡，再用超纯水冲洗干净。工作电极是自己制备的电极，将离心得到的纳米粒子浓缩后滴加到洁净的玻碳电极(GC)或金电极(Au)上，自然晾干，然后在电极表面滴加 10 μ L Nafion/乙醇溶液($V_{\text{Nafion}}:V_{\text{ethanol}} = 1:20$)来固定电极表面的纳米粒子。辅助电极是铂黑电极，参比电极是饱和甘汞电极(SCE)，参比电极通过液桥与电解池主体相连，避免饱和甘汞电极中的 K⁺、Cl⁻扩散进入电解池干扰电化学测量。论文中所有的电极电位均是相对于 SCE 的电极电位，实验均在常温下进行。

2.3.2 电化学仪器

电化学实验在上海辰华仪器公司生产的 CHI 631C 电化学分析仪上进行，采用 M270

软件来进行定量分析。

2.4 电化学原位 FTIR 光谱实验 [11]

电化学原位红外光谱实验在 Nexus 870 傅立叶变换红外光谱仪上进行，配备有液氮冷却的 MCT-A 型检测器和 EverGloTM 红外光源，实验过程中光学台内部由除去水气和 CO₂ 的洁净空气吹扫。原位红外实验中的电极电位由 PRAC-263 型恒电位仪(美国 EG&G 公司)控制，并通过自行设计的接口和软件使之与红外数据的采集保持同步。

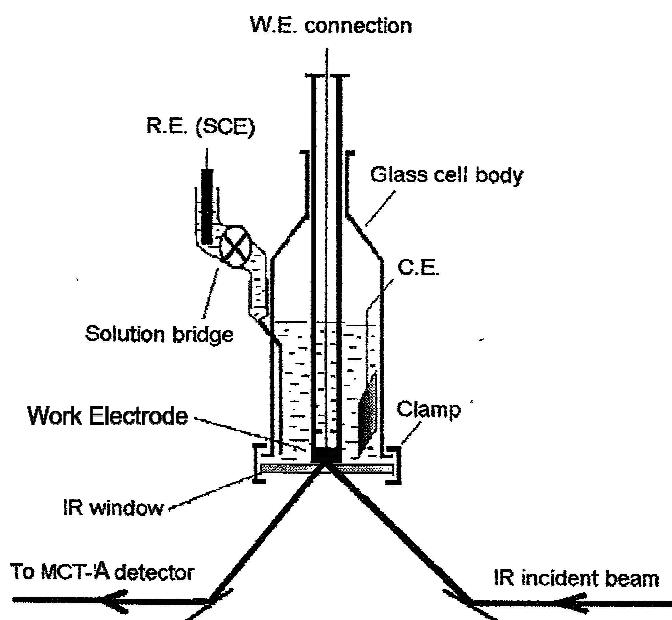


Fig. 2-6 In situ FTIR cell design

2.4.1 反射红外光谱

2.4.1.1 反射红外电解池

原位 FTIR 反射光谱所用电解池如图 2-6 所示，其设计与电化学实验电解池类似，不同之处在于电解池底部是一块可以透过红外光的 CaF₂ 单晶圆片作为红外窗片，该窗片通过不锈钢底座和玻璃池紧密结合，可以方便的拆卸和清洗。

2.4.1.2 反射红外光谱采谱方式

原位固/液界面的红外反射光谱研究需克服以下困难：(1) 溶剂分子对红外光能量的

大量吸收；(2) 固体电极表面反射红外光导致部分能量损失；(3) 表面吸附分子的数目较少。这些障碍使得常规的红外光谱在直接应用在固/液界面时，红外信号小，对极少量的吸附物种甚至检测不到，极大地限制了红外光谱在电催化上的应用。为了减少这些不利因素对红外检测的影响，在实验中主要采取了以下几种措施：(1) 调节红外光的入射角在 $50 \sim 60^\circ$ 左右，使电极表面的红外反射能量尽可能强；(2) 采用薄层电解池(如图 2-6 所示)，电极表面必须是平面，电极表面和红外窗片尽可能平行靠近，是两者之间的液层尽量薄且分布均匀。研究表明 [12]，当液层厚度小于 $10 \mu\text{m}$ 时，才能得到较高信噪比的红外信号；(3) 采用电位差谱的方法来解决表面吸附物种量少且红外检测信号小的问题，即在保持其它条件不变的情况下，仅改变电极电位采集单光束光谱，进行差减归一化后得到结果光谱，这样就可以消除电极/窗片薄层中溶剂分子和环境气氛等背景红外吸收的影响，结果光谱就能反应电位改变时电极表面吸附物种和薄层中物质的变化情况；(4) 采用信号调制技术来解决红外反射信号弱的问题，目前常用的有三种电化学原位红外光谱方法，即电化学调制红外光谱法(EMIRs)，差减归一化傅立叶变换红外光谱法(SNIFTIRs)和红外反射吸收光谱法(IRRAs)。本文采用的是差减归一化傅立叶变换红外光谱法。

本论文所使用的调制方式是电位差谱方法，即在两个电位(研究电位 E_S 和参考电位 E_R)下分别采集单光束光谱 $R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ ，结果光谱表示为电极反射率的相对变化，即：

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(E_S) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-1)$$

$R(E_S)$ 和 $R(E_R)$ 实际上还包含红外光在窗片上直接反射的贡献 R_W ，因此，更精确应表示为：

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

对于 CaF_2 窗片， R_W 通常可以忽略，图谱以式(2-1)表示，而对于反射率比较高的红外窗片如 ZnSe , Si 等， R_W 通常不可忽略。

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

本实验主要采取如下检测方式：

1. 单次电位改变 FTIRs [13] (Single potential-alteration FTIR spectroscopy, SPAFTIRs)

这是一种常用的电化学原位 FTIR 光谱方法，它可以快速、定性地给出所研究体系的红外光谱特征。SPAFTIRs 方法如图 2-7 所示，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 $R(E_R)$ ，再按式(2-1)差减归一化即得到结果光谱。

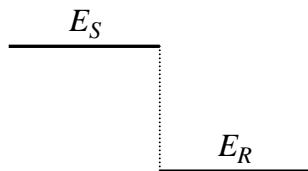


Fig. 2-7 SPAFTIRs procedure

2. 多步电位阶跃 FTIRs (multistep FTIRS spectroscopy, MSFTIRs) [14]

MSFTIRs 光谱方法如图 2-8 所示，逐步改变研究电位 E_S ，并采集相应的单光束反射光谱 $R(E_S)$ ，最后将电位设在参考电位 E_R 下并采集单光束反射光谱 $R(E_R)$ ，经差减归一化(式 2-3)得到一系列研究电位下的谱图。对于研究待测物种在某一区间内随电位变化的情况，MSFTIRs 采谱方式比 SPAFTIRs 有很大的优越性，因为用 SPAFTIRs 方法要得到高效的数据，需进行多次实验，而且往往必须进行薄层的更新和电极的调整，这些通常都会引起电极表面状态和光路的变化。

$$\frac{\Delta R}{R}(E_s^i) = \frac{R(E_s^i) - R(E_R)}{R(E_R)} \quad (2-3)$$

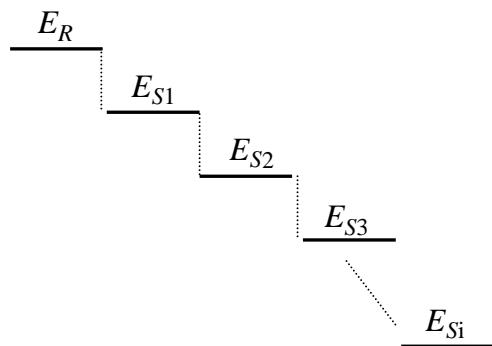


Fig. 2-8 MSFTIRs procedure

2.4.2 透射光谱 [11]

2.4.2.1 透射红外电解池

红外透射池示意图如图 2-9 所示。由两片 CaF_2 红外窗片形成的空腔可以通入 N_2 或 CO ，样品通过很小片的双面胶固定在窗片上，由光源发出的红外光垂直通过样品，然后进入检测器从而得到样品的透射光谱。

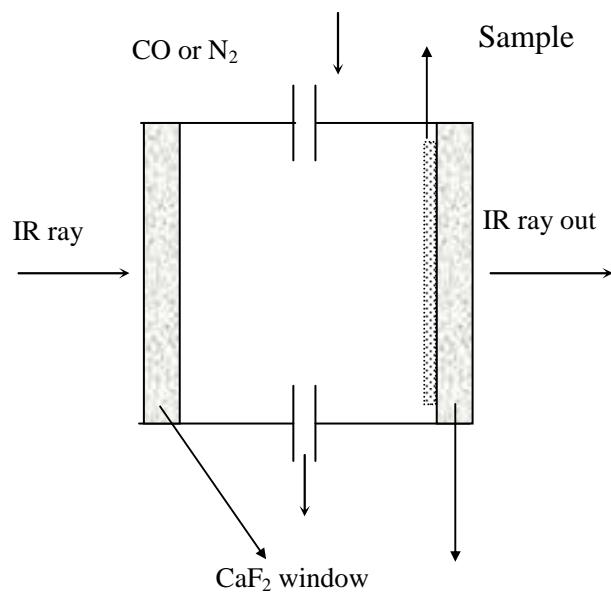


Fig. 2-9 *In situ* transmission IR cell

2.4.2.2 透射射红外光谱采谱方式

在通入 N_2 气的同时采集单光束背景光谱(I_B)，然后往透射池中通入 CO 约 15 分钟左右，使得 CO 能饱和吸附在样品表面，再通入 N_2 除去气相的 CO ，同时采集单光束样品光谱(I_S)。结果光谱用吸收谱的方式表示为：

$$A = -\log (I_S / I_B)$$

每张谱图由 400 次干涉图累加平均得到，光谱分辨率为 8 cm^{-1} 或 2 cm^{-1} 。

参考文献

- [1] 李永军, 厦门大学博士后研究工作报告 [D], 2005.
- [2] Y. J. Li, W. J. Huang, S. G. Sun, A universal approach for the self-assembly of hydrophilic nanoparticles into ordered monolayer films at a toluene/water interface [J], *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 2537-2539.
- [3] 黄伟珺, 厦门大学硕士学位论文 [D], 2006.
- [4] 王中林主编, 曹茂盛, 李金刚 译, *纳米材料表征* [M], 化学工业出版社, 2005.
- [5] 黄惠忠 等著 *纳米材料分析* [M], 化学工业出版社, 2003.
- [6] 左演声 等著, *材料现代分析方法* [M], 北京工业大学出版社, 2000.
- [7] 梁栋材 著, *X 射线晶体学基础* [M], 科学出版社, 1991.
- [8] 刘世宏 等著, *X—射线光电子能谱分析* [M], 科学出版社, 1988.
- [9] 周文生, *磁性测量原理* [M], 电子工业出版社, 1998.
- [10] 陈海英, 精密磁强计的发展现状及应用 [J], *现代仪器*, 2006, 6: 5-7.
- [11] 陈卫, 厦门大学博士学位论文 [D], 厦门, 2003.
- [12] A. Bewick, K. Kunitatsu, Infrared-spectroscopy of the electrode-electrolyte interphase [J], *Surf. Sci.*, 1980, 101(1-3): 131-138.
- [13] D. S. Corrigan, L. W. H. Legung, M. J. Weaver, Single potential-alteration surface infrared spectroscopy: examination of absorbed species involved in irreversible electrode reactions [J], *Anal. Chem.*, 1987, 59: 2252-2256.
- [14] W. F. Lin, S. G. Sun, In situ FTIRs investigation of surface processes of Rh electrode-novel observation of twin adsorbates of carbon monoxide on rhodium electrode in acid solution [J], *Electrochimica Acta*, 1996, 41(6): 803-809.

第三章 一维链状 CoPt 纳米粒子的合成及其电化学 和红外光学性能

3.1 引言

前期研究表明，低维纳米材料具有特殊的红外光学性能，主要有表面增强红外吸收 (SEIRA) [1-2]、异常红外效应 (AIREs) [3-5] 和类 Fano 红外效应 [6-7] 等现象。其中 AIREs 主要在二维的 Pt 族、币族和 Fe 族金属纳米薄膜上发现的，在零维的 Pt、Pd 等纳米粒子上同样观察到 AIREs 现象 [8-9]。进一步研究指出，AIREs 是一种纳米结构效应，与纳米薄膜的组成、结构和厚度密切相关，纳米粒子的聚集状态同样影响其红外光学特征。一维棒状纳米粒子也是低维纳米材料的一种，但其红外光学和电催化等性能却很少报道。

CoPt 纳米粒子是一种应用较为广泛的纳米材料。由于 Co 的铁磁性，使得 CoPt 纳米粒子具有较大的矫顽力和磁各向异性，成为一种潜在的信息储存材料 [10-11]；在直接醇类燃料中，CoPt 纳米粒子对甲醇的电催化氧化性能比纯 Pt 要好，主要归因于 Co 元素的掺入改变了 Pt 的晶体结构。最近，空心结构的 CoPt 纳米粒子作为甲醇的电催化剂也有报道，并表现出很好的性能。空心结构纳米粒子既能节约成本又能增大比表面积，是一种潜在的燃料电池催化剂 [12]。一维结构的 CoPt 纳米材料主要采用硬模板法来制备。多孔氧化铝 (AAO) 是一种常见的用来制备一维 CoPt 纳米线的模板 [13-15]，但这种方法存在不足，当去除模板时，材料的结构会坍塌或聚集，很难得到大量分散的一维纳米材料，限制了其应用；溶剂热法也是一种制备 CoPt 纳米线的方法 [16]，但该方法需要有毒的有机前躯体原料和较高的反应温度，也在一定程度上限制了其应用。

电位置换法是一种较好的原位模板法，该方法先合成得到一种标准氧化还原电位较低的纳米材料（如 Fe、Co、Ni、Ag 等纳米粒子），然后用这种纳米材料与标准氧化还原电位较高的化合物（如 H_2PtCl_6 、 HAuCl_4 、 H_2PdCl_6 等）反应，由于标准氧化还原电位的差异，两者就能自发地发生氧化还原反应，改变其它的一些条件能够得到很多不同结构的纳米材料 [17-20]。

本章采用化学还原结合电位置换法得到两种不同结构的一维链状 CoPt 纳米粒子，用 SEM、TEM、XRD、EDX 等手段对材料的组成和结构进行表征。研究了两种不同结

构 CoPt 纳米粒子的磁学性能，并以 CO 为分子探针，用电化学循环伏安法和原位红外反射光谱法研究了它们的电化学和红外光学性能。

3.2 一维链状 CoPt 纳米粒子的合成及表征

3.2.1 一维链状 CoPt 纳米粒子的制备

一维链状 CoPt 纳米粒子采用化学还原和电位置换法制备。8.5 mg 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 200 mg 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于 60 mL 水，磁力搅拌，温度控制在 30 °C，超声 15 分钟，同时通入高纯氮气 15 分钟，然后加入新制的硼氢化钠(NaBH_4)溶液 (20 mg 溶于 25 mL 水)，溶液由淡红色变为浅黑色，表明有 Co 纳米粒子生成，滴加完后，迅速加入氯铂酸钾 ($\text{K}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液 (32.8 mg 溶于 40 mL 水)，继续反应 1 ~ 2 小时，离心分离，洗涤，得到的产物重新分散于超纯水中。改变反应物的比例，可以得到其它不同结构的 CoPt 纳米粒子。在进行电化学和红外实验时，移取相同体积的纳米粒子于玻碳或金电极上，使纳米粒子在 GC 和 Au 电极上的量保持一致。

3.2.2 一维链状 CoPt 纳米粒子的表征

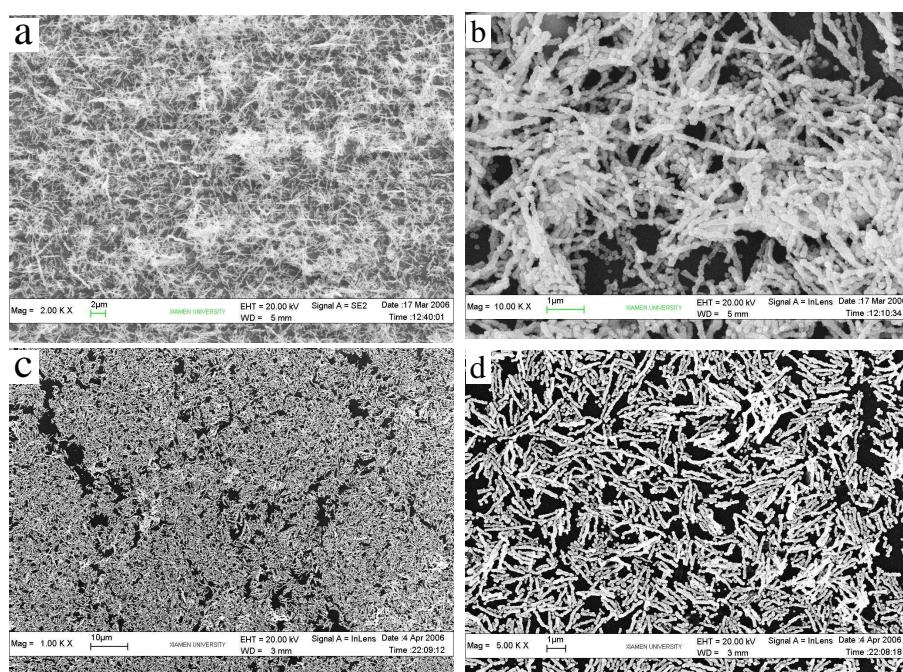


Fig. 3-1 SEM images of 1D CoPt chainlike nanomaterials on different substrates (a), (b) Si wafer; (c), (d) GC electrode

图 3-1(a)和(b)是 CoPt 纳米粒子在硅基底上不同放大比例的 SEM 图。从图中可以看出, 纳米粒子为一维链状结构, 呈单分散, 并没有团聚, 只是简单地堆积在一起。图 3-2 所示的粒径统计结果给出, 产物平均直径为 166.3 nm, 长度大部分在 1.0 μm ~ 5.0 μm 之间。图 3-1(c)和(d)是 CoPt 纳米粒子在玻碳基底上通过自组装方法得到的单层 CoPt 纳米粒子的 SEM 图。可以看到, 得到的纳米薄膜面积较大, 呈单层分布, 除了单分散的一维纳米粒子外, 还存在一些球形的纳米粒子, 一维链状结构纳米粒子的产率在 90 % 以上。由于得到的纳米粒子是一维结构, 直径和长度分布较宽, 因此, 无法控制这种一维链状纳米粒子有序排列, 一些纳米粒子在组装时相互之间会有干扰, 就会出现一定的重叠和空隙, 没办法得到有序的纳米粒子单层。同时, 由于 Co 元素的磁性, 部分 CoPt 纳米粒子发生了一定的团聚。这种结构的 CoPt 纳米粒子记为 CoPt-a, 由它在玻碳或金电极上制成的电极分别记为 CoPt-a/GC 或 CoPt-a/Au。

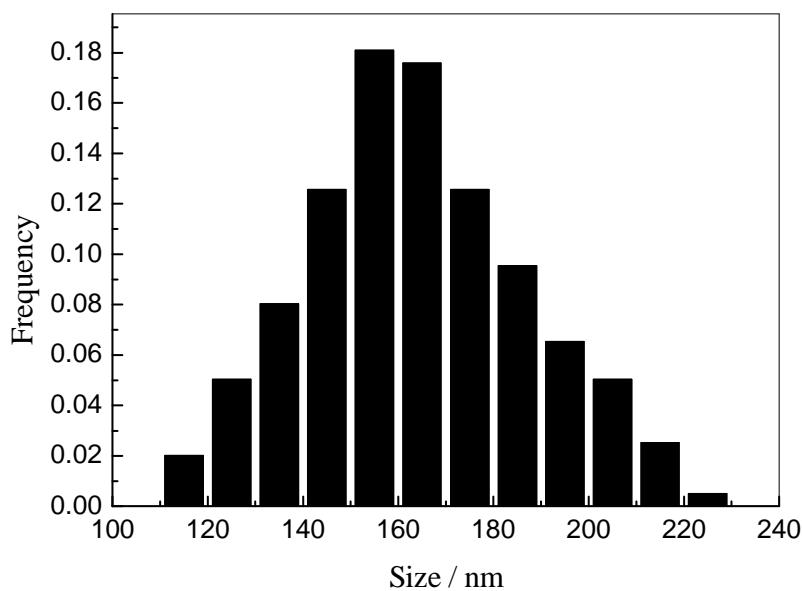


Fig. 3-2 Size histogram of 1D CoPt-a nanomaterials

在图 3-3(a)所示的 TEM 图中能观察到同样的结果, 纳米粒子呈实心链状结构, 有少量的单分散纳米球。图 3-3(b)给出放大的 TEM 图, 从图中可以看出这种链状结构是由一些轻微形变的球形纳米粒子一个一个连接而成的, 进一步放大, 如图 4-3(c)所示, 可以看出这些球形纳米粒子表面是由一些更小的纳米颗粒组成, 这些小颗粒大小大约为 4 ~ 5 nm。图 3-3(d)给出纳米粒子的高分辨 TEM 图, 测量得到的晶面间距为 0.23 nm, 对应于 Pt 的{111}晶面, 这说明纳米粒子表面主要由 Pt 纳米颗粒组成, 这一观点在后面