

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520110153718

UDC _____

廈門大學

博 士 学 位 论 文

纳米晶的表界面结构调控及其催化性质的研究: 从金属氧化物 (SnO_2 、 CeO_2 、 Cu_2O) 到 Pt 基贵金属

Surface Structure Control of Nanocrystals and Their Catalytic Properties: From Metal Oxides (SnO_2 , CeO_2 , and Cu_2O) to Pt-Based Noble Metal

王 雪

指导教师姓名: 谢 兆 雄 教授

夏 幼 南 教授

匡 勤 副教授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2015 年 11 月

论文答辩日期: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 11 月



**Surface Structure Control of Nanocrystals and Their
Catalytic Properties: From Metal Oxides (SnO_2 , CeO_2 , and
 Cu_2O) to Pt-Based Noble Metal**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment
of the Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

By

Xue Wang

Supervised by

Prof. Zhaoxiong Xie (Xiamen University)

Prof. Younan Xia (Georgia Institute of Technology)

Prof. Qin Kuang (Xiamen University)

Department of Chemistry

Xiamen University

November, 2015

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

摘要.....	I
Abstract.....	IV
第一章 绪论	1
§1.1 引言	1
§1.2 不同表面结构纳米材料的合成现状	2
§1.2.1 由基础晶面构成的纳米晶体的合成.....	2
§1.2.2 具有高能面裸露的金属氧化物纳米晶的合成.....	4
§1.2.2.1 “帽”式试剂保护法.....	4
§1.2.2.2 动力学调控方法.....	5
§1.2.2.3 强静电作用的合成方法.....	6
§1.2.2.4 选择性化学刻蚀法.....	7
§1.2.3 具有高指数面裸露的贵金属纳米晶的合成.....	8
§1.2.3.1 电化学方法.....	8
§1.2.3.2 欠电位沉积原子层保护法.....	8
§1.2.3.3 过饱和度调控法.....	11
§1.2.3.4 模板法.....	11
§1.3 纳米催化剂表面结构对催化性质的影响	12
§1.3.1 表面结构对电催化反应的影响.....	12
§1.3.2 表面结构对光催化反应的影响.....	15
§1.3.3 表面结构对氧化反应的影响.....	16
§1.4 本论文的选题依据和研究内容	17
参考文献	20
第二章 具有高表面能晶面裸露的 SnO₂ 纳米晶的可控合成及其催化 和气敏性质的研究	31
§2.1 引言	31

§2.2 实验部分	32
§2.2.1 实验试剂.....	32
§2.2.2 实验方法.....	32
§2.2.3 仪器表征.....	34
§2.3 实验结果与讨论	35
§2.3.1 具有{111}晶面裸露的 SnO ₂ 八面体纳米晶的合成与结构表征	35
§2.3.2 探索四甲基氢氧化铵对 SnO ₂ 纳米晶形貌的影响	37
§2.3.3 具有不同晶面裸露的 SnO ₂ 纳米晶对 CO 氧化的催化性质表征	40
§2.3.4 具有不同晶面裸露的 SnO ₂ 纳米晶的气敏性质表征	42
§2.3.5 SnO ₂ 纳米晶的不同晶面对催化和气敏性质的影响	43
§2.4 本章小结	46
参考文献	47
第三章 具有{hhl}高指数晶面裸露的 Cu₂O 微米晶的可控合成及其催化性质的研究	53
§3.1 引言	53
§3.2 实验部分	54
§3.2.1 实验试剂.....	54
§3.2.2 实验方法.....	54
§3.2.3 仪器表征.....	55
§3.3 实验结果与讨论	56
§3.3.1 具有{hhl}晶面裸露的削角内凹八面体 Cu ₂ O 微米晶的合成与结构表征.....	56
§3.3.2 探索 SDS 对 Cu ₂ O 微米晶形貌和表面结构的影响	59
§3.3.3 探索葡萄糖对 Cu ₂ O 微米晶形貌和表面结构的影响.....	62
§3.3.4 主要由{332}高指数面裸露的削角内凹八面体 Cu ₂ O 对 CO 氧化的催化性质表征.....	65
§3.4 本章小结	71
参考文献	72
第四章 CeO₂ 立方体和削角八面体纳米晶的可控合成及其催化性质的研究.....	78

§4.1 引言	78
§4.2 实验部分	79
§4.2.1 实验试剂.....	79
§4.2.2 实验方法.....	79
§4.2.3 仪器表征.....	80
§4.3 实验结果与讨论	81
§4.3.1 具有{100}晶面裸露的 CeO ₂ 立方体纳米晶的合成与结构表征	81
§4.3.2 具有{100}和{111}晶面裸露的 CeO ₂ 削角八面体纳米晶的合成与结构表征.....	83
§4.3.3 探索不同“帽”式试剂对 CeO ₂ 纳米晶形貌和表面结构的影响	83
§4.3.4 立方体和削角八面体 CeO ₂ 纳米晶对 CO 氧化的催化性质表征.....	86
§4.4 本章小结	91
参考文献	92
第五章 具有高 Pd 原子分散度的 Pd/CeO₂ 催化剂的可控合成及其催化性质的研究	97
§5.1 引言	97
§5.2 实验部分	98
§5.2.1 实验试剂.....	98
§5.2.2 实验方法.....	98
§5.2.3 仪器表征.....	99
§5.3 实验结果与讨论	101
§5.3.1 光还原法合成 Pd/CeO ₂ 催化剂的形貌表征	101
§5.3.2 化学还原法合成 Pd/CeO ₂ 催化剂的形貌表征	102
§5.3.3 光还原和化学还原得到的 Pd/CeO ₂ 催化剂的表面结构表征	104
§5.3.4 Pd/CeO ₂ 对 CO 氧化的催化性质表征	106
§5.3.5 Pd/CeO ₂ 对 Suzuki 交叉偶联反应的催化性质表征.....	107
§5.4 本章小结	109
参考文献	110

第六章 Pd-Pt 核壳二十面体纳米晶的可控合成及其催化氧还原反应的研究.....	113
§6.1 引言	113
§6.2 实验部分	114
§6.2.1 实验试剂.....	114
§6.2.2 实验方法.....	114
§6.2.3 仪器表征.....	117
§6.3 实验结果与讨论	119
§6.3.1 Pd@Pt _{nL} 二十面体的合成和结构分析.....	119
§6.3.2 Pd@Pt _{nL} 二十面体的形成机理研究.....	125
§6.3.3 Pd@Pt _{nL} 二十面体的氧还原催化性质研究.....	126
§6.3.4 密度泛函理论计算.....	129
§6.3.4 热稳定性和催化活性稳定性的研究.....	135
§6.4 本章小结	138
参考文献	139
第七章 Pd-Pt 核壳内凹十面体纳米晶的可控合成及其催化氧还原反应的研究	145
§7.1 引言	145
§7.2 实验部分	146
§7.2.1 实验试剂.....	146
§7.2.2 实验方法.....	146
§7.2.3 仪器表征.....	148
§7.3 实验结果与讨论	150
§7.3.1 Pd@Pt 内凹十面体的合成和结构分析	150
§7.3.2 Pd@Pt 内凹十面体的形成机理研究	155
§7.3.3 Pd@Pt 内凹十面体的氧还原催化性质研究	159
§7.3.4 催化活性稳定性的研究.....	161
§7.4 本章小结	162
参考文献	164

总结与展望	168
附录：攻读博士学位期间发表的论文及成果.....	169
致 谢.....	172

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
Chapter 1 Introduction	1
§1.1 Preface	1
§1.2 Achievements of the controlled synthesis of nanomaterials with different surface structures	2
§1.2.1 Synthesis of nanomaterials with low-index facets.....	2
§1.2.2 Synthesis of metal oxide nanomaterials with high-energy facets.....	4
§1.2.2.1 Capping agent effect	4
§1.2.2.2 Kinetic control	5
§1.2.2.3 Electrostatic interaction	6
§1.2.2.4 Selective wet-chemical etching.....	7
§1.2.3 Synthesis of noble metal nanomaterials with high-index facets.....	8
§1.2.3.1 Electrochemical method.....	8
§1.2.3.2 Under-potential-deposition of foreign metal atoms	8
§1.2.3.3 Supersaturation control	11
§1.2.3.4 Templated method.....	11
§1.3 The effect of surface structure of nanocatalysts on catalytic properties ...	12
§1.3.1 The effect of surface structure of nanocatalysts in electrochemistry.....	12
§1.3.2 The effect of surface structure of nanocatalysts in photocatalysis.....	15
§1.3.3 The effect of surface structure of nanocatalysts in oxidation reaction	16
§1.4 Objectives and contents of this dissertation	17
References	20
Chapter 2 Controlled synthesis and enhanced catalytic and gas-sensing properties of tin dioxide nanoparticles with exposed high-energy facets	31

§2.1 Introduction.....	31
§2.2 Experimental section	32
§2.2.1 Reagents.....	32
§2.2.2 Experimental procedures	32
§2.2.3 Instruments.....	34
§2.3 Results and discussion	35
§2.3.1 Synthesis and characterization of SnO ₂ octahedral nanocrystals with {111} high-energy facets.....	35
§2.3.2 The effect of tetramethylammonium hydroxide on the morphology of SnO ₂ nanocrystals	37
§2.3.3 Catalytic properties of SnO ₂ nanocrystals enclosed by different facets in CO oxidation.....	40
§2.3.4 Gas-sensing properties of SnO ₂ nanocrystals enclosed by different facets	42
§2.3.5 The relationship between the exposed facets of SnO ₂ nanoparticles and their catalytic and gas-sensing properties	43
§2.4 Conclusions.....	46
References.....	47
Chapter 3 Controlled synthesis of concave Cu₂O microcrystals enclosed by {<i>hhl</i>} high-index facets and enhanced catalytic activity	53
§3.1 Introduction.....	53
§3.2 Experimental section	54
§3.2.1 Reagents.....	54
§3.2.2 Experimental procedures	54
§3.2.3 Instruments.....	55
§3.3 Results and discussion	56
§3.3.1 Synthesis and characterization of truncated concave octahedral Cu ₂ O microcrystals enclosed by { <i>hhl</i> } high-index facets	56
§3.3.2 The effect of SDS on the morphology and surface structure of Cu ₂ O.....	59
§3.3.3 The effect of glucose on the morphology and surface structure of Cu ₂ O.	62
§3.3.4 Catalytic performance of truncated concave octahedral Cu ₂ O microcrystals enclosed by { <i>hhl</i> } high-index facets in CO oxidation.....	65
§3.4 Conclusions.....	71

References	72
Chapter 4 Synthesis and shape-dependent catalytic properties of CeO₂ nanocubes and truncated octahedra	78
§4.1 Introduction	78
§4.2 Experimental section	79
§4.2.1 Reagents	79
§4.2.2 Experimental procedures	80
§4.2.3 Instruments	81
§4.3 Results and discussion	81
§4.3.1 Synthesis and characterization of CeO ₂ nanocubes with {100} facets	80
§4.3.2 Synthesis and characterization of CeO ₂ truncated octahedra with {100} and {111} facets	83
§4.3.3 The effect of capping agents on the morphology and surface structure of Cu ₂ O	83
§4.3.4 Catalytic performance of CeO ₂ nanocubes and truncated octahedra in CO oxidation	86
§4.4 Conclusions	91
References	92
Chapter 5 Pd/CeO₂ catalysts with Pd single atom or cluster dispersion and the enhanced catalytic activities	97
§5.1 Introduction	97
§5.2 Experimental section	98
§5.2.1 Reagents	98
§5.2.2 Experimental procedures	98
§5.2.3 Instruments	99
§5.3 Results and discussion	101
§5.3.1 Synthesis and morphology characterization of Pd/CeO ₂ catalysts by photoreduction	101
§5.3.2 Synthesis and morphology characterization of Pd/CeO ₂ catalysts by chemical reduction	102
§5.3.3 Surface structure characterization of Pd/CeO ₂ catalysts by photoreduction	

and chemical reduction	104
§5.3.4 Catalytic performance of Pd/CeO ₂ in CO oxidation.....	106
§5.3.5 Catalytic performance of Pd/CeO ₂ in Suzuki cross-coupling reaction...	107
§5.4 Conclusions.....	109
References.....	110
Chapter 6 Palladium–platinum core-shell icosahedra with substantially enhanced activity and durability towards oxygen reduction	113
§6.1 Introduction.....	113
§6.2 Experimental section	114
§6.2.1 Reagents.....	114
§6.2.2 Experimental procedures	114
§6.2.3 Instruments.....	117
§6.3 Results and discussion	119
§6.3.1 Synthesis and characterization of Pd@Pt _{nL} icosahedra	119
§6.3.2 Mechanism for the formation of Pd@Pt _{nL} icosahedra.....	125
§6.3.3 Electrocatalytic measurement toward oxygen reduction reaction of Pd@Pt _{nL} icosahedra	126
§6.3.4 Density functional theory calculations.....	129
§6.3.4 Thermal stability and catalytic durability	135
§6.4 Conclusions.....	138
References.....	139
Chapter 7 Pd@Pt Core-shell Concave Decahedra: A Class of Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Enhanced Activity and Durability	145
§7.1 Introduction.....	145
§7.2 Experimental section	146
§7.2.1 Reagents.....	146
§7.2.2 Experimental procedures	146

§7.2.3 Instruments.....	148
§7.3 Results and discussion	150
§7.3.1 Synthesis and characterization of Pd@Pt concave decahedra	150
§7.3.2 Mechanism for the formation of Pd@Pt concave decahedra.....	155
§7.3.3 Electrocatalytic measurement toward oxygen reduction reaction of Pd@Pt concave decahedra	159
§7.3.4 Catalytic durability.....	161
§7.4 Conclusions.....	162
References	164
Summary and outlook	168
Appendix: List of publications and patents during Ph. D. study.....	169
Acknowledgements	172

摘要

由于催化反应主要发生在催化剂的表界面,因此催化剂的表界面结构在很大程度上影响着催化剂的催化活性。具有不同表界面结构的催化剂往往会表现出不同的催化活性。因此,如何通过调控表界面结构来提高纳米催化剂的催化活性和稳定性以及降低催化剂的成本是近些年来人们研究的主要方向。本论文主要围绕两大方向进行了研究:(1)控制合成出了具有高表面能晶面裸露的金属氧化物(SnO_2 , CeO_2 和 Cu_2O)和高Pd原子分散度的Pd/ CeO_2 纳米催化剂,并研究了这些催化剂对CO氧化的催化活性。(2)在Pd二十面体和十面体的表面沉积只有几个原子层厚的Pt壳,分别得到了Pd@Pt核壳结构的二十面体和内凹十面体纳米催化剂,并研究了Pd@Pt催化剂在催化氧化还原反应中的催化活性和稳定性。论文的具体内容和主要研究成果如下:

(一)通过调节反应溶液碱性的强弱,得到了一系列不同晶面裸露的 SnO_2 纳米晶,随着碱性的增强,裸露的晶面从低能面($\{101\}$ 和 $\{110\}$)转变为到高能面($\{111\}$)。在合适的合成条件下,能够成功合成出具有 $\{111\}$ 高能面裸露的八面体 SnO_2 纳米晶。反应中四甲基氢氧化钠的浓度对于 SnO_2 裸露的晶面起着重要的作用。实验证明,相对于低能面,高能面($\{111\}$ 和 $\{221\}$)裸露的 SnO_2 纳米晶表现出增强的气敏性质和对CO氧化的催化活性。 SnO_2 高能面气敏和催化活性的增强可以归因于高能面表面有很多配位不饱和的锡原子。

(二)以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 为铜源,葡萄糖为还原剂,在十二烷基硫酸钠(SDS)存在的反应体系中,成功制备出了由 $\{hhl\}$ 高指数面裸露的内凹 Cu_2O 微晶。SDS对内凹 Cu_2O 微晶的形成起着重要的作用。通过调节SDS的浓度可以调控 Cu_2O 的内凹程度。另外,反应速率对 Cu_2O 微晶的形貌有着一定的影响。通过调节葡萄糖的浓度,可以得到一系列不同形貌的 Cu_2O 微晶,分别为具有八面体分支结构的纳米粒子,削角内凹八面体和削角八面体。在对不同晶面裸露的 Cu_2O 微晶进行CO氧化的催化测试中,由于 $\{332\}$ 面上存在高密度的台阶位,具有 $\{332\}$ 高指数面裸露的削角内凹八面体 Cu_2O 表现出了最高的催化活性,并且 Cu_2O 不同

晶面的催化活性顺序如下： $\{332\} > \{111\} > \{100\}$ 。

(三)在碱性条件下,通过使用不同的“帽”式试剂,分别制备出了具有 $\{100\}$ 高能面裸露的立方体和具有 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面裸露的削角八面体 CeO_2 纳米晶。在 CO 氧化测试中,立方体 CeO_2 表现出更高的催化活性。通过表面结构分析发现, $\text{CeO}_2(100)$ 面上很多铈原子是配位不饱和的,更容易吸附氧物种,因此立方体 CeO_2 表现出更高的催化活性。

(四)以 CeO_2 为载体,发展了一种光还原的方法将单原子或小原子簇的 Pd 分别负载在立方体和削角八面体 CeO_2 上,制备出了一种 Pd/ CeO_2 催化剂。在 CO 氧化的催化测试中,光还原法制备的 Pd/ CeO_2 催化剂比化学还原法制备的 Pd/ CeO_2 催化剂表现出了更高的催化活性和稳定性。并且,对于光还原法制备的 Pd/ CeO_2 催化剂,削角八面体载体制备的催化剂比立方体载体制备的催化剂的催化活性高。在低温 ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) Suzuki 交叉偶联反应的催化测试中,光还原法制备的 Pd/ CeO_2 催化剂比化学还原法制备的 Pd/ CeO_2 催化剂表现出了更高的催化活性和循环稳定性。

(五)以 Pd 二十面体为核,在其表面保形沉积了只有几个原子层厚度的超薄 Pt 壳。由于来自于二十面体孪晶界的侧向约束力, Pt 壳层只能沿着垂直于晶体表面的方向发生弛豫,因此形成了一种具有压缩应力褶皱结构的 Pt 壳层。实验发现,当 Pt 壳层平均厚度是 2.7 个原子层厚时, Pd@Pt 二十面体的比活性和质量活性分别是商品化催化剂比活性和质量活性的 8 倍和 7 倍。密度泛函理论计算证明 Pd@Pt 二十面体比活性的增强可以归因于 Pd@Pt 催化剂中这种具有压缩应力的表面结构与 OH 之间的结合力比较弱。在 10,000 圈加速耐用测试后, Pd@Pt 二十面体的质量活性仍然是商品化 Pt/C 初始催化活性的 4 倍。

(六)通过控制 Pt 在 Pd 十面体表面上的沉积,合成出了具有多重孪晶结构的 Pd@Pt 核壳内凹十面体。Pt 原子首先沉积在 Pd 十面体的顶点上,然后扩散到十面体的边上和面上。与 Pt 在 Pd 二十面体上的沉积方式不同,虽然反应温度高达 $200\text{ }^\circ\text{C}$, Pt 原子更趋向于停留在 Pd 十面体的顶点和边上,从而形成了一种内凹的、具有高指数面裸露的 Pt 壳。Pd 十面体顶点处的孪晶界以及边上的 $\{100\}$ 面和孪晶缺陷能够有效地使 Pt 原子停留在这些高能位点,从而导致了 Pt 在 Pd

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库