

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520071151006

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

室温下钯纳米粒子的形状控制合成及其电
催化性能研究

Shape-control synthesis of Pd Nanoparticles at room
temperature and studies of their Electrocatalytic Properties

许加欣

指导教师姓名: 姜 艳 霞 教 授

孙 世 刚 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2010 年 7 月

论文答辩时间: 2010 年 7 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 7 月

Shape-control synthesis of Pd Nanoparticles at room temperature and studies of their Electrocatalytic Properties



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen University

for the Degree of

Master of Science

By

Jia-Xin XU

This work was carried out under the supervision of

Prof. Yan-xia Jiang

Prof. Shi-Gang Sun

At

Department of Chemistry, Xiamen University

July, 2010

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.....	V
第一章 绪论	1
§ 1.1 金属纳米材料概论	1
§ 1.1.1 纳米材料的基本概念.....	1
§ 1.1.2 纳米材料的特殊性能.....	1
§ 1.2 金属纳米材料催化剂概述	2
§ 1.3 金属纳米材料的形状控制合成及其催化应用	3
§ 1.3.1 化学还原法形状控制合成.....	3
§ 1.3.2 电化学法形状控制合成.....	8
§ 1.4 直接甲酸燃料电池研究简介	9
§ 1.4.1 直接甲酸燃料电池的优点.....	9
§ 1.4.2 直接甲酸燃料电池电催化剂材料研究.....	9
§ 1.4.3 Pd、Pt 催化剂上甲酸氧化机理的研究进展.....	10
§ 1.5 本论文的研究目的及设想	11
参考文献.....	12
第二章 实验	19
§ 2.1 试剂与仪器	19
§ 2.2 电化学体系	19
§ 2.2.1 电极.....	19
§ 2.2.2 电化学装置.....	20
§ 2.3 扫描电子显微镜 (SEM)	20
§ 2.4 透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM)	21
§ 2.5 粉末 X 射线衍射 (XRD)	21
§ 2.6 电化学原位红外反射光谱 (FTIR)	21
§ 2.6.1 红外光谱仪器.....	21
§ 2.6.2 原位红外反射光谱.....	22

参考文献.....	23
第三章 刺状 Pd 纳米粒子的室温合成及其电催化性能研究.....	25
§ 3.1 氯化胆碱的提纯干燥过程.....	26
§ 3.2 刺状 Pd 纳米粒子的制备及结构表征.....	26
§ 3.3 刺状 Pd 纳米粒子的电催化性能研究.....	29
§ 3.3.1 CO 的氧化性能研究.....	29
§ 3.3.2 乙醇的电催化氧化性能研究.....	33
§ 3.3.3 甲酸的电催化氧化性能研究.....	36
本章小结.....	38
参考文献.....	39
第四章 纳米 Pd 薄膜电极上甲酸氧化过程研究.....	40
§ 4.1 纳米 Pd 薄膜电极的制备及循环伏安表征.....	40
§ 4.2 不同浓度甲酸氧化的电化学表征.....	42
§ 4.3 纳米 Pd 薄膜电极氧化甲酸活性衰减的研究.....	46
本章小结.....	49
参考文献.....	49
第五章 低温共融物 (DES) 中纳米粒子合成探索.....	52
§ 5.1 DES 的合成方法.....	54
§ 5.2 DES _(Urea) 中 Pd 纳米粒子的制备.....	54
§ 5.3 DES _(Oxalic acid) 中 Au 纳米粒子的制备.....	55
本章小结.....	57
参考文献.....	57
结 论.....	58
作者攻读硕士期间发表与交流的论文.....	60
致 谢.....	61

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
§ 1.1 Overview of metal nanomaterials	1
§1.1.1 Basic conceptions of nanomaterials.....	1
§ 1.1.2 The properties of nanomaterials.....	1
§1.2 Overview of metal nanocatalysts	2
§1.3 Synthesis of metal nanocrystals and their catalysis	3
§1.3.1 Chemical reduction method	3
§ 1.3.2 Electrochemical method.....	8
§1.4 Introduction of the Direct Formic Acid Fuel Cells	9
§1.4.1 Advantages of the Direct Formic Acid Fuel Cells	9
§1.4.2 Present Status of Electrocatalysts for the Direct Formic Acid Fuel Cells.....	9
§1.4.3 Progress mechanistic studies of the oxidation of formic acid on Pd、 Pt	10
§1.5 Objectives and plans of the dissertation	11
References	12
Chapter 2 Experimental	19
§2.1 Reagents and instruments	19
§2.2 Electrochemical system	19
§2.2.1 Electrode	19
§2.2.2 Electrochemical apparatus	20
§2.3 Scanning electron microscopy (SEM)	20
§2.4 Transmission electron microscopy (TEM) and high resolution TEM (HRTEM)	21
§2.5 X-ray powder diffraction (XRD)	21
§2.6 Electrochemical in situ FTIR reflection spectroscopy	21

§2.6.1 FTIR apparatus.....	21
§2.6.2 In situ FTIR reflection spectroscopy.....	22
References.....	23
Chapter 3 Room Temperature Synthesis of Thorn-like Pd nanoparticles and Their Electrocatalytic Property Experimental.....	25
§3.1 Purification and drying of Choline Chloride.....	26
§3.2 Synthesis and Characterization of Pd _n ^{thorn}	26
§3.3 Electrocatalytic Properties of Pd _n thorn.....	29
§3.3.1 Studies on the electrooxidation of adsorbed CO.....	29
§3.3.2 Study on Electrocatalytic Properties of ethanol oxidation.....	33
§3.3.3 Electrocatalytic activity of HCOOH.....	36
Summary.....	38
References.....	39
Chapter 4 The mechanistic study of electro-oxidation of nanometer Pd thin films electrode.....	40
§4.1 Synthesis of nanometer Pd thin films electrodes.....	40
§4.2 CV characterization fo Pd thin films toward HCOOH oxidation.....	42
§4.3 In situ FTIRS studies on the oxidation of HCOOH on Pd thin films.....	46
Summary.....	49
References.....	49
Chapter 5 NPs synthesis in DES.....	52
§5.1 Synthesis of DES.....	54
§5.2 Au NP's synthesis in DES.....	54
§5.3 Pd NP's synthesis in DES _(Oxalic acid)	55
Summary.....	57
References.....	57

Conclusion	58
Publications list during M.S. study	60
Acknowledgements	61

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

金属纳米粒子是广泛使用的催化剂,通过改变金属纳米粒子的形状可调控其表面原子排列结构,从而优化表面结构提高其催化活性。近年来具有特定高指数晶面的贵金属纳米晶体的合成和电催化行为的研究成为前沿。液相合成法因操作简便制备纳米晶体的主要方法。然而,这种方法通常需要引入稳定剂,但是,稳定剂会吸附在金属纳米晶体表面,成为表面杂质影响其催化性质和实际应用。由于电催化和多相催化反应都是表面反应,催化剂作用的关键是表面原子与反应分子之间的互相作用。因此,若能选择一种有效的稳定剂,一方面能进行形状控制合成,制备具有开放表面结构的金属纳米催化剂,提高催化剂的活性和选择性,另一方面,引入的稳定剂易去除不残留,有利于金属纳米催化剂的催化性能研究和应用。这将对液相合成法制备金属纳米晶体催化剂具有重要意义。

Pd 金属催化剂是直接甲酸燃料电池重要的阳极电催化剂,Pd 电极上甲酸电催化氧化反应的光谱研究有较强的基础和应用研究价值。

本论文运用液相还原法,以氯化胆碱为表面活性剂和稳定剂,在水溶液中室温合成 Pd 纳米粒子并实现控制其形状,用SEM、TEM表征纳米粒子结构,并运用电化学循环伏安、原位红外光谱等方法研究其电催化性能,及纳米Pd薄膜电极上甲酸电催化特性。主要结果如下:

1. 在液相中以吸附弱,易去除的氯化胆碱为稳定剂,实现在室温控制 Pd 纳米粒子的形状和表面结构。在室温和弱还原剂条件下,制备出具有不规则刺状及台阶位的 Pd 纳米粒子,进一步调控稳定剂和还原剂的比得到 Pd 纳米刺。初步研究结果表明,在晶体生长过程中 Cl⁻ 的氧化刻蚀作用形成了具有台阶位的 Pd 纳米刺状粒子 Pd_n^{thom},氯化胆碱能通过洗涤而除去,不干扰催化剂性能的后续研究。运用循环伏安、程序电位阶跃方法研究了 Pd_n^{thom} 催化剂对 CO、乙醇、甲酸电氧化的催化性能。结果表明,催化活性显著优于商业 Pd 黑催化剂,测得其甲酸、乙醇氧化的电流密度约为商业 Pd 黑催化剂的 2倍。

2. 纳米 Pd 膜电极上甲酸在开路电位(0 V)发生自分解或电氧化变为 CO₂的过程运用电化学循环伏安和原位 FTIR 光谱研究。在含有 0.1~10 M 甲酸溶液中,对每一个浓度下的甲酸研究在开路电位(0 V)控电位自解离不同时间的反应过程,发现,纳米Pd膜电极表面的开路电位(OCP)降低,在 0 V的开路电

位甲酸长时间自解离后,有 CO 物种生成,当甲酸浓度低于 2 M 时,控制电位在 0 V 反应,要在反应时间大于 20 h 才能检测到吸附态 CO (CO_{ad})。当甲酸浓度高于 8 M 时,控制电位在 0 V,反应 1 h 后已检测到 CO_{ad} , 红外研究结果表明反应在 0 V 进行 1 h 后生成了位于 1950 cm^{-1} 的桥式吸附 CO (CO_{B}), 2080 cm^{-1} 处的线型吸附 CO (CO_{L}), 并且 CO_{B} 的强度明显高于 CO_{L} 。结果证明在控电位 (0 V) 下 CO 物种在 Pd 表面累积吸附, Pd 纳米催化剂对甲酸催化活性随时间的衰减是由于 CO 物种在 Pd 表面累积吸附。

3. 在室温离子液体的类似物—低温共融物 (DES), 尝试合成 Pd、Au 等纳米粒子。发现, 以氯化胆碱和尿素为原料合成的 DES 为溶剂, 不添加表面活性剂制备了具有少量八面体形状的 Pd 纳米粒子, 以氯化胆碱和草酸为原料合成的 DES 为溶剂, 不添加表面活性剂制备了具有三角、六角片状, 棒状 (100) 晶面结构 Au 纳米粒子。

关键词: Pd 纳米粒子; 氯化胆碱; 电催化; 甲酸

Abstract

Noble metallic nanocrystals (NC) are widely used as catalysts, Catalytic performance of nanocrystals can be finely tuned by altering their shape. Noble metallic NCs with high index facets have drawn more and more attention in recent years. Solution-based methods are widely used for the preparation of noble metallic NCs. In most cases, a metallic salt precursor is reduced in solution in the presence of surfactant, However, as the surfactant always strongly adsorb on the surfaces of NCs, as the facets are composed of atoms and they are general exhibit catalytic activities for chemical reactions. So the surfactant distort and hinds the good catalytic properties of metallic NCs. If choosing a surfactant, it can both synthesis NCs bounded by crystalline facets with an open structure, and remove the surfactant easily. It is highly challenging.

Pd Metal Nanocrystals is the anode catalyst in direct formic acid fuel cells. The mechanistic studies of the electrocatalytic oxidation of formic acid on Pd have fuandamental valuable.

In this thesis, Choline Chloride are used as surfactant for Pd Metal Nanocrystals, The sturcture of the synthesized nanoparticles were studied by SEM andTEM . Oxidation of formic acid on Pd nanocrystals was studied by using cyclic voltammetry (CV) and in situ FTIR spectroscopy (in situ FTIRS). The main results are as follows.

1. We developed a novel surfactant to synthesis Pd Metal Nanocrystals with Choline Chloride. The structure of the $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results demonstrated that $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ were bounded with thorn and step facets. Choline Chloride can removed easily, and don't hind the catalytic properties. The catalytic properties of $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ toward CO 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ and HCOOH were investigated by CV and chronoamperometry (CA) methods, The results demonstrated that $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$ exhibits an enhanced catalytic activity, and the oxidation current density on $\text{Pd}_n^{\text{thorn}}$

has been enhanced to 2 times .

2. The procedure of the self dissociation and electrooxidation of HCOOH on Pd nanometer electrode (Pd_n) was studied by means of CV and in situ FTIR in different concentrations of HCOOH and different reaction time at 0 V. The adsorbed CO species (CO_{ad}) have been identified when the reaction time of HCOOH oxidation is more than 20 hours and concentration less than 2 M at 0 V. When the formic acid concentration was higher than 8 M, CO_{ad} species were detected an hour later. From the in situ FTIR we found bridge-bonded CO (CO_{B}) was significantly higher than linear-bonded CO (CO_{L}). The activity decays of Pd_n to HCOOH oxidation with time is due to accumulation of CO_{ad} species on Pd surface.

3. At room temperature ionic liquid analogue – deep eutectic solvent (DES), we attempted to synthesize Pd、Au nanoparticles. First, two sorts of DES were synthesized using choline chloride and urea, as well as choline chloride and oxalic acid, and then Pd and Au nanoparticles were prepared in DES without adding surfactant. Small amount of octahedral shape of Pd nanoparticles and plate Au nanoparticles were observed from SEM images.

Key words: Pd nanoparticles; electrocatalytic; choline chloride; HCOOH

第一章 绪论

§ 1.1 金属纳米材料概论

§ 1.1.1 纳米材料的基本概念

诺贝尔奖获得者 Feynman^[1] 曾经预言：“如果我们对物体微小规模上的排列加以某种控制，我们就能使物体得到大量异乎寻常的特性，就会看到材料的性能产生丰富的变化。”这里的材料指的就是如今被广泛研究的纳米材料。纳米材料可分为两个层次：纳米超微粒子与纳米固体材料。由于纳米材料在光吸收、催化、电磁性能方面表现出许多新奇、特殊的物理化学性质，科学家们预言纳米材料将是 21 世纪的材料，将是材料的一次革命。纳米材料研究是目前材料科学研究的一个热点。纳米超微粒子是指粒子尺寸为 1-100 nm 的超微粒子，纳米固体是指由纳米超微粒子制成的固体材料。1990 年 7 月在美国召开的第一届国际纳米科学技术会议，正式宣布纳米材料科学为材料科学的一个新分支。那什么是纳米材料。

纳米(nm)是长度单位, 1 nm 即 10^{-9} m(十亿分之一米), 纳米材料是指晶粒尺寸为纳米级(10^{-9} 米)的超细材料, 其三维空间尺度至少有一维处于纳米量级(1 ~ 100 nm), 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^[2]。一般认为纳米材料应该满足两个基本条件: 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^[3]。根据具有纳米尺度的维数, 可以将纳米材料划分为: 零维(原子团簇和超微粒子)、一维(纳米管、线)、二维(纳米薄膜、多层膜)及三维块体材料(由原子团簇及超微粒子组成)。而广义的纳米材料则主要包括: (1) 纳米晶体和纳米玻璃材料; (2) 金属半导体或聚合物纳米管和纳米薄膜; (3) 金属键、共价键或分子组合构成的纳米复合材料; (4) 人造超晶格和量子阱结构; (5) 半结晶聚合物和聚合物混合物。

§ 1.1.2 纳米材料的特殊性能

(1) 表面效应^[4-9]: 纳米材料的表面效应是指纳米粒子的表面原子数与总原子

数之比随粒径的变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。粒径在 10 nm 以下，将迅速增加表面原子的比例。当粒径降到 1 nm 时，表面原子数比例达到约 90% 以上，原子几乎全部集中到纳米粒子的表面。由于纳米粒子表面原子数增多，表面原子配位数不足和高的表面能，使这些原子易与其它原子相结合而稳定下来，故具有很高的化学活性。表面效应更多地体现在纳米催化上。

(2) 小尺寸效应^[10-11]：当粒子的尺寸与光波的波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征的尺寸相当 (或更小) 时，晶体周期性的边界条件将被破坏；非晶态纳米粒子表面层的原子密度减小，在一定条件下会引起颗粒性质的质变，导致声、光、电磁热力学等特性呈现出小尺寸效应。

(3) 量子尺寸效应^[12-14]：当尺寸下降到某一值时，金属纳米粒子费米面附近的电子能级由连续态变为离散态，半导体纳米粒子存在不连续的最高被占据的分子轨道能级和最低未被占据的分子轨道能级，这种使能隙变宽的现象被称为纳米材料的量子尺寸效应。处于分立的量子化能级中的电子，其波动性给纳米材料带来了一系列特殊的性质，可导致纳米粒子的磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性有显著不同：如高的光学非线性、特异的催化和光催化性质等。

(4) 宏观量子隧道效应^[15]：微观粒子具有的贯穿势垒能力称为隧道效应，即当微观粒子的总能量小于势垒高度时，该粒子仍能穿越这个势垒。近年来，人们发现一些宏观量如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量及电荷等也具有隧道效应，它们可以穿越宏观系统的势阱而产生变化，故称之为宏观量子隧道效应。如具有铁磁性的磁铁，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。

§ 1.2 金属纳米材料催化剂概述

多相催化和电催化应用非常广泛，它们在现代化工、材料工业、能源转换和环境可持续发展中均占据举足轻重的地位。金属催化剂特别是贵金属纳米催化剂在多相催化剂，尤其是在电催化剂中占有很高的比例。一般来说，可以通过以下两个途径来提高金属纳米催化剂的催化活性：其一，改变金属纳米催化剂的成分，也就是通过改变其化学组成和电子结构以达到提高催化活性的目的。人们通常采用合金化，表面修饰或者选用合适的载体材料等方法改变催化剂的组成、并

利用两种或多种组份的协同效应或电子结构效应来提高催化剂的催化性能^[16-20]。其二，提高金属纳米催化剂催化活性的有效方法是对催化剂表面原子排列结构进行精确调控，即进行形貌控制合成催化剂纳米粒子。

电催化和多相催化反应都是表面反应，催化剂作用的关键是其表面原子与反应分子之间的相互作用。金属催化剂的活性相通常为金属纳米粒子，其表面元素组成与分布、表面原子排列结构以及电子结构等都会对其催化性能产生重要影响。通过形貌控制合成制备出具有特殊表面原子排列结构的金属催化剂，则将显著提高其催化性能。但传统的金属催化剂制备方法合成的纳米粒子其绝大部分的表面原子为(111)、(100)表面位，这些原子的配位较饱和，催化活性较低且很难控制金属纳米粒子的分散度、粒径分布以及表面形貌等微观结构，导致活性位不均一，性能不稳定。随着纳米材料合成技术的发展，人们在控制纳米粒子尺寸、形状等方面取得了很大进步^[21-26]。通过形状控制合成技术，可以制备形状单一、尺寸均匀的金属单晶纳米粒子，制备由高指数晶面围成的纳米粒子。可以实现在原子或分子水平层次设计结构规整、活性位比较均一的催化剂，从而显著提高催化剂的活性和选择性。

§ 1.3 金属纳米材料的形状控制合成及其催化应用

在面心立方晶系的晶体中，各晶面的表面能的排列顺序为：高指数晶面 $\{110\} > \{100\} > \{111\}$ 。因此，所制备的金属纳米粒子大多为表面能较低的 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 晶面围成的比较简单的多面体形状； $\{111\}$ 晶面围成正八面体， $\{100\}$ 晶面围成立方体， $\{110\}$ 晶面围成菱形十二面体。根据晶面的表面能同金属晶体生长之间存在的联系，我们就可以对晶体的生长过程施加某种程度的影响。改变表面能，从而控制生长。例如，较常用的方法之一是表面吸附剂法。其是在晶体生长过程中加入某些添加剂（表面活性剂或聚合物等）使其对某些晶面产生择优吸附，则可以改变表面能顺序，从而实现纳米晶体的形控制合成^[27]。

§ 1.3.1 化学还原法形状控制合成

液相化学还原法是制备金属纳米粒子最常用的一种方法。它一般是在金属盐溶液中加入还原剂，使金属离子还原生成金属纳米粒子。为了实现形状控制，溶

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