

功能分子在贵金属纳米晶催化剂形状控制 合成中的作用机理*

陈德皓¹ 徐常登² 刘子立¹ 陈 玲¹ 甄春花¹ 孙世刚^{1, 2, **}

(1. 厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005;

2. 厦门大学能源研究院 厦门 361005)

摘 要 金属纳米晶催化剂(简称金属纳米催化剂)广泛应用于化学、能源等现代工业。铂等稀贵金属目前仍然是燃料电池等领域不可替代的催化剂材料,进一步提高金属催化剂的性能和利用率一直是重大挑战。金属的表面结构取决于晶体的形状。因此,形状控制合成可有效地调控金属纳米晶催化剂的表面结构和性质,近年来得到了大量研究。功能分子(保护剂、稳定剂、表面活性剂、添加剂等)对金属纳米晶的形状控制合成具有重要作用,尤其是在湿化学法形状控制合成中。深入认识功能分子在形状控制合成中的作用机理,可为理性地设计和制备具有特定功能的纳米催化剂提供指导。功能分子通常是通过在纳米晶核特定晶面上优先吸附,或刻蚀某些特定的晶面,或者加速或抑制某些晶面的生长实现对纳米晶催化剂表面结构的调控。虽然通过结构控制合成的电化学法和湿化学法已经制备出大量不同表面结构的金属纳米晶催化剂,但是对功能分子作用机理的认识还远未深入。本文综述了近二十年金属纳米晶催化剂形状控制合成的进展,侧重阐述对功能分子作用机理的研究,总结了功能分子在金属纳米晶催化剂形状控制合成中优先吸附的重要作用机制,以及优化功能分子在纳米粒子形状控制合成中的一些基本策略。

关键词 金属纳米晶催化剂 形状控制合成 功能分子

中图分类号: O614; O611.4; O743⁺.2 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2013)10-1667-14

Mechanism of Functional Molecules in Shape-Control Synthesis of Noble Metal Nanocrystal Catalysts

*Chen Dehao¹ Xu Changdeng² Liu Zili¹ Chen Ling¹ Zhen Chunhua¹ Sun Shigang^{1, 2, **}*

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical

Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Metal nanocrystal catalysts (abr. metal nanocatalysts) are widely used in chemical and energy industries. The rare and precious metals as platinum are actually irreplaceable materials for catalysts, therefore to improve the activity and utilization efficiency of metal catalysts is always a challenge. Shape-control synthesis is an efficient way to tailor the surface structure of metal nanocrystal and therefore create particular functions in catalysis. The functional molecules such as stabilizers, capping agents, surfactants and additives, etc., are indispensable in the shape-control synthesis, especially in the wet chemistry route. In order to rationally design and synthesize metal nanocatalysts with high activity, high selectivity and high stability, it is important to explicit the roles and

收稿: 2013 年 1 月, 收修改稿: 2013 年 3 月

* 国家自然科学基金“界面电化学”创新研究群体项目(No. 21021002)资助

** Corresponding author e-mail: sgsun@xmu.edu.cn

mechanisms of functional agents in shape-control synthesis. The functional agents usually assist in shape-control synthesis of nanocrystals through preferential adsorption on specific crystal facets, or etching particular crystal planes, or accelerating/inhibiting certain crystal growth directions. Although a mass body of metal nanocrystals with different shape have been synthesized, the explicit roles and mechanism of functional molecules in the shape-control synthesis are poorly defined and a full understanding is still elusive. The current paper reviews mainly the recent progress made in studies of mechanism of functional molecules in shape-control synthesis of metal nanocatalysts in the last two decades. The mechanism of preferential adsorption of functional agents and some basic strategy of optimizing the use of functional molecules in shape control synthesis of noble metal nanocatalysts are summarized.

Key words metal nanocatalysts; shape-control synthesis; functional molecules

Contents

- 1 Introduction
- 2 Shape-control synthesis of noble metal nanocrystal catalysts
 - 2.1 Shape-control synthesis by electrochemical method
 - 2.2 Shape-control synthesis by wet chemistry route
- 3 The role of functional molecules
 - 3.1 Small molecules
 - 3.2 Etching agents
 - 3.3 Surfactants
 - 3.4 Polymers
 - 3.5 Biomolecules
- 4 Strategy of using functional molecules in shape-control synthesis of metal nanocatalysts
- 5 Conclusion and outlook

1 引言

纳米材料通常指尺度在 1—100 nm 范围的材料,因其特殊和优异的性能受到了极大的关注,显示出广泛的应用前景。金属纳米催化剂作为纳米材料的重要组成部分,具有比表面积大、有效活性中心密度高的特点,对提高化学反应的效率、选择性具有重要意义。金属催化剂以铂族金属、钌族金属等贵金属以及铁、钴、镍等过渡金属为主,包括单一金属催化剂和多金属合金催化剂。其中,铂族金属纳米材料是燃料电池等工业中目前仍然不可替代的催化剂。但铂族金属储量稀少、价格昂贵,进一步提高其催化活性、选择性、稳定性和利用效率一直是催化领域的重大科学和关键工程技术问题。电催化和多相催化过程都是表面反应,催化剂作用的关键是其表面与反应分子之间的相互作用。因此,催化剂的表面原子排列结构^[1]、表面化学组成^[2]与分布、以及

电子能级结构等决定其催化性能。金属纳米催化剂的性能可以通过尺寸效应(减小粒径,提高比表面积)、载体效应(提高金属纳米粒子的分散性和稳定性)和电子结构效应(通过双金属或多种金属的协同作用提高催化活性)进行调变。更为重要的是,由于催化反应发生在催化剂表面,催化剂的表面结构是决定催化剂性能的决定性因素^[1-6]。形状控制合成可有效地调控纳米粒子表面结构和性质,成为当前研究的前沿课题^[7-10]。

不同形状的纳米晶具有不同的表面原子排列结构,立方体的表面为{100}晶面、四面体和八面体的表面为{111}晶面、菱形十二面体为{110}晶面、三八面体为{hkk}晶面($h > k > 0$)、偏方三八面体为{hkk}晶面($h > k > 0$)、二十四面体为{hk0}晶面($h > k > 0$)、六八面体为{hkl}晶面($h > k > l > 0$)^[11]。不同形状的纳米晶因其表面原子排列结构不同而具有不同的催化活性和催化选择性。以金属单晶模型催化剂为例,对于面心立方(fcc)金属,以Pt单晶面催化苯加氢的反应,在{100}晶面只产生环己烷,而在{111}晶面既产生环己烷也产生环己烯^[12];Pt(111)电极催化芳烃异构化反应的活性是Pt(100)电极的3—7倍^[13]。Feliu等^[14]分别研究了Pt立方体((100)表面)、立方八面体((100)+(111)表面)和四面体、八面体((111)表面)等形状的纳米粒子对甲酸电氧化的催化活性,发现{100}晶面纳米粒子对甲酸具有最高的催化活性,{111}晶面纳米粒子催化活性中等,而{100+111}晶面纳米粒子催化活性最低。用球形和立方体Pd纳米粒子催化甲酸电氧化,在0.1—0.35 V,两者的催化活性相当,而超过0.35 V时立方体Pd纳米粒子的催化活性明显高于球形纳米粒子,归因于Pd立方体纳米粒子(100)表面的高催化活性^[15]。以Au单晶面作为模型催化剂研究氧电还原的系统工作指出,Au(100)电极具有最高的催化活性,而Au(111)电极

的催化活性最低^[16]。对于体心立方 (bcc) 金属, 具有 7 配位台阶原子的 Fe(111) 和 Fe(211) 晶面对合成氨的催化活性比其他晶面高一个数量级以上, 而 Fe(110) 晶面(表面原子呈最紧密排列, 其结构类似 fcc 金属的{111}晶面) 基本没有活性^[17, 18]。上述例子清楚地表明, 金属纳米催化剂的活性和选择性可通过控制合成不同形状的纳米晶来实现。

对于 fcc 金属, 不同结构晶面的表面能大小顺序为^[7]: $\gamma_{\text{高指数晶面}} > \gamma_{(110)} > \gamma_{(100)} > \gamma_{(111)}$, 由于受晶体生长趋于最低表面能的热力学限制, 常规条件下合成的金属纳米粒子大多为表面能较低的{111}和{100}晶面围成的多面体, 如{111}晶面围成的八面体、四面体, {100}晶面围成的立方体和由{111}、{100}共同围成的立方八面体(或截角八面体)。而对于 bcc 金属, 各种晶面的表面能次序为 $\gamma_{(111)} > \gamma_{(211)} > \gamma_{(100)} > \gamma_{(210)} > \gamma_{(110)}$, 常规条件下合成的纳米粒子的形状为{110}围成的十二面体或四方双锥体。根据晶面的表面能影响金属晶体生长的规律, 即晶面的表面能越高其生长速度越快, 可以对晶体的生长过程施加某种程度的影响, 改变其表面能, 从而实现控制纳米晶的形状和表面结构^[10, 19], 进一步调变金属纳米催化剂的组成可通过表面修饰^[20, 21]或者合金化^[3]来实现。

2 贵金属纳米催化剂的形状控制合成

金属纳米催化剂的制备方法有很多报道^[10, 22, 23], 按制备过程大体上可分为: 物理法和化学法。其中物理法主要有机械粉碎法、蒸发-冷凝法、离子溅射法、冷冻干燥法、爆炸烧结法、火花放电法等; 化学法主要有沉淀法、溶胶-凝胶法、微乳液法、水热合成法、溶液蒸发法、溶液还原法、电化学法、光化学合成法、超声合成法、辐射合成法、模板法、自组装技术、气相化学反应法(包括激光诱导化学沉积、等离子体诱导化学气相沉积、热化学气相沉积等)、火焰水解法、超临界流体技术、熔融法等。物理方法是从大到小的方法, 即所谓的自上而下, 大块材料通过物理方法使其尺寸达到纳米尺度。而化学方法是从小到大的方法, 即所谓的自下而上, 从分子、原子级别操控其生长过程, 最终制得纳米材料。总之, 最终选择何种方法制备纳米催化剂往往基于研究工作的需要来考虑。但是一种好的纳米催化剂制备工艺应满足下述基本条件: 所获得的纳米催化剂具有优异的化学组成、结构、粒径和孔隙度, 从而具有良好的催化活性与稳定性; 制备过程较简单, 易

重现; 操作成本低, 易放大; 制备过程环境污染小或无污染。

如上所述, 贵金属纳米催化剂的性能主要取决于表面结构, 因而与其形状有着直接的联系。经过化学家近二十年的不断努力, 已发展了多种方法合成出不同尺寸和形状的贵金属纳米催化剂(如表 1 所示), 主要分为电化学方法和湿化学方法。

2.1 电化学法形状控制合成

电沉积法是一种制备金属纳米粒子的常用方法, 主要有恒电流、恒电位、脉冲电流、循环伏安和方波电位等方法。其最大优点在于可以很方便地通过改变电极电位或者电流密度, 调控金属的成核速度、密度以及纳米粒子的生长或溶解速度, 从而控制金属纳米粒子的生长; 除此之外, 溶液浓度及 pH 值、沉积时间、溶液添加剂以及反应温度等实验参数均可显著影响晶体的成核及生长, 从而可以合成出具有不同形状、不同粒径大小以及不同组分的纳米材料。电化学方法的另一优点是前驱体溶液中可以不用添加稳定剂、表面活性剂, 制备的纳米粒子清洁, 可直接用于催化应用和性能研究。但电化学方法本质上是在导电基底表面生长纳米粒子, 通常最大产率仅为一个表面单层。Chen 等^[6]采用控电位方法, 在含不同浓度 Fe^{2+} 溶液中, 通过精细调控成核电位、成核时间、生长电位以及生长时间合成不同形状的 Fe 纳米粒子。研究发现通过不断增加生长过电位, 由表面原子紧密排列的{110}晶面围成的菱形十二面体或四方双锥 Fe 纳米粒子, 逐渐变成由{110}和{100}晶面共同围成的多面体, 最后生长成完全由表面结构比较开放的{100}晶面围成的 Fe 纳米立方体, 其对亚硝酸电还原的催化活性逐渐升高。Lu 等^[36-38]用恒电位方法, 在喷碳的 Au 网上沉积 Pt、Pd 等金属纳米粒子, 发现在较低的电极电位下, 容易生成五重孪晶结构的二十面体、十面体纳米粒子, 在较高的电位下倾向于生成单晶粒子。Nielsch 等^[39]利用脉冲电沉积成功地将金属 Ni 沉积到多孔氧化铝的纳米孔道中, 孔道填充率几乎为 100%。Favier 等^[40]在石墨表面电沉积合成出 Pd 纳米线阵列, 将该纳米线阵列制成电化学传感器并应用于氢气检测, 实验结果证实, 该传感器具有较高的灵敏度。Reetz 等^[41, 42]以 Pd 片为阳极, Pt 片为阴极, 以阳离子型表面活性剂四辛基溴化铵作支持电解质和稳定剂, 通入阳极电流使得 Pd 发生溶解, Pd 离子扩散到阴极发生还原, 在稳定剂的作用下在溶液中生成 1.4—4.8 nm 的 Pd 纳米粒子, 阳极电流

表 1 合成不同形状的金属纳米晶总结^[1, 3, 4, 6, 8, 24-35]

Table 1 A summary of different shapes that have been achieved for various metal nanocrystals^[1, 3, 4, 6, 8, 24-35]

Structure	Shapes	Schematic Drawings	Metals
Singlecrystal	perfect/truncated cube		Pd, Ag, Au, Pt, Rh, Fe
	perfect/truncated octahedron		Pd, Ag, Au, Pt
	perfect/truncated tetrahedron		Ag, Au, Pt, Rh
	rectangular bar		Pd, Ag, Pt
	octagonal rod		Pd, Au, Fe, Co
	rhombic dodecahedron		Pd, Au, Fe
	High-index	tetrahexahedron	
concave			Pt, Au, Pd, Pt-Pd
hexoctahedron			Au-Pd
trisoctahedron			Au, Au-Pd
trapezohedron			Pt
Singly twinned		right bipyramid	
	beam		Ag
Multiply twinned	decahedron		Pt, Pd, Au, Ag
	icosahedron		Pt, Pd, Au
	five-fold twinned pentagonal rod		Pd, Ag, Au
	five-fold twinned pentagonal wire		Ag, Au
	triangular/hexagonal plate		Pd, Ag, Au,

越大, Pd 纳米粒子越小。Choi 等^[43-45] 在金基底上用恒电流法沉积制备了立方体形状的 Cu_2O ; 若向 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 镀液中加入十二烷基硫酸钠(SDS), 调节溶液 pH 值以控制 SDS 在 Cu_2O 的 {111} 晶面的吸附强度, 从而控制晶体沿 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 方向的相对生长速度, 得到不同形状的 Cu_2O 纳米晶体, 当 pH = 3.4、3.5、3.7、3.9、4.1 时, 相应的形状为立方体、截角立方体、立方八面体、截角八面体和八面体。此外, 他们通过控制沉积电位、电流、温度以及溶液浓度, 诱导枝状生长, 从而形成 Cu_2O 纳米花; 通过 Cl^- 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 及表面活性剂 SDS 调控 Cu_2O 晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向的相

对生长速度, 制备了不同形状的 Cu_2O 纳米粒子。电沉积技术除了应用于单一金属纳米粒子合成之外, 还广泛应用于二元^[46-48] 及多元^[49, 50] 复合合金材料的合成。通过电沉积方法制备的铂族金属纳米粒子通常为多晶结构, 或者呈不规则形状, 很难得到形状单一的单晶粒子。

Tian 等^[1] 于 2007 年发展了一种金属纳米晶表面结构控制和生长的电化学方法, 首次成功制备出由高指数晶面({730}、{520}) 围成的二十四面体 Pt 纳米晶。研究证实, 该二十四面体 Pt 纳米晶对乙醇和甲酸的催化活性明显高于商业化的 Pt/C 催化剂。Tian 等也研究了在合成二十四面体 Pt 纳米晶

过程中功能分子抗坏血酸的作用,发现当前驱体溶液中有抗坏血酸时晶体表面更加光滑;如果不添加抗坏血酸,方波处理时间延长时会得到花状结构的纳米粒子。这些结果说明抗坏血酸不是形成 Pt 二十四面体的根本原因,但对于保护二十四面体的晶面有重要作用。抗坏血酸可能吸附在 Pt 表面,减慢 Pt 的沉积速度,降低了扩散传质对晶体生长的影响,因此更易制备较大的 Pt 二十四面体。该课题组进一步发展金属纳米催化剂结构控制的电化学合成方法,相继制备出高指数晶面 Pd、Fe 及 Pd-Pt 合金等金属纳米催化剂^[3,4,6]。Zhou 等^[5]于 2009 年通过引入前驱体的电化学控制合成方法,制备出碳载高指数晶面 Pt 纳米晶,其尺寸(2—10 nm)与商品 Pt/C 催化剂相当,但对乙醇电催化氧化的催化活性是商品 Pt/C 催化剂的 2 倍以上。研究表明,方波电位法是通过周期性地改变电极电位,诱导 Pt、Pd 等 *fcc* 金属纳米晶表面反复地发生氧化还原(在高电位时被氧化,形成氧化物种,在低电位时氧化物种被还原),从而生成高指数晶面/高表面能纳米粒子。

2.2 湿化学法形状控制合成

湿化学法是制备金属纳米粒子最常用的一种方法。它一般是在金属盐溶液中加入还原剂,使金属离子还原生成金属纳米粒子。为了实现形状控制,溶液中通常要加入适当的功能分子,通过在特定晶面优先吸附或者选择性地刻蚀特定晶面,调控各晶面相对生长速度,同时还必须加入稳定剂防止金属纳米粒子的团聚。显然,相对于上述的电化学法,湿化学法具有实现批量制备的前景。但由于稳定剂等分子牢固地吸附在所制备的纳米粒子表面,使之毒化,从而严重制约了其实际应用和催化性能的研究。

功能分子是指可以控制合成某些晶面结构的分子,包括保护剂、稳定剂、表面活性剂、添加剂和刻蚀剂等。常用的功能分子有一氧化碳、柠檬酸盐(Citrate)、卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、生物分子以及一些具有刻蚀作用的无机物如 Cl^- (Br^-)/ O_2 、 Fe^{3+} 等。通过改变金属前驱体、添加剂相对浓度的比例以及金属离子还原速度,就可实现对金属纳米粒子的形状和表面结构的控制合成。例如, Mirkin 等^[32]用晶种法以 NaBH_4 还原 HAuCl_4 时,用 CTAB 作调控剂时得到表面为{730}晶面的外凸二十四面体,而以 CTAC 为调控剂时则得到表面为{720}晶面的内凹立方体(如图 1 所示)。Xia 等^[51]研究显示,当

控制晶种、前驱体、温度和还原剂等反应条件完全一致,以柠檬酸作保护剂时得到以{111}面为主的银八面体,而以 PVP 作保护剂时则得到{100}面的银立方体和长方体。Xu 等^[24]运用 CTAB 和 I^- 混合溶液作为功能分子得到了 Pd 的立方体、八面体和菱形十二面体等。

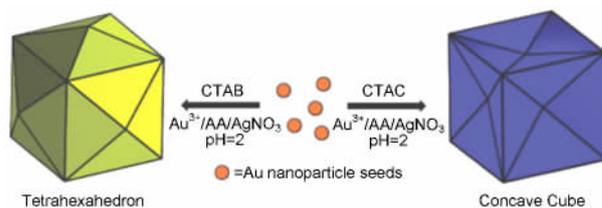


图 1 季铵盐中的对离子对纳米粒子的调控具有重要作用,以 CTAC 得到金内凹立方体而以 CTAB 得到二十四面体^[32]

Fig. 1 Schematic illustration showing the effect of the counterion on product morphology in the seed-mediated synthesis: CTAC leads to the formation of concave cubes and CTAB leads to the formation of tetrahexahedra (convex cubes)^[32]

3 功能分子的作用

晶体的形状,实际上主要取决于生长过程中的热力学和动力学因素,即取决于各个晶面的法向生长速率的比值,而法向生长速率又与晶体的表面能大小有关。纳米晶体的形成过程主要包括成核和生长两个过程。对于 *fcc* 金属,如前所述,三个基础晶面的表面能大小次序为 $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)}$ 。因此,为了降低晶核的表面能,纳米晶体的晶核一般以{111}晶面为主的四面体或八面体。但是考虑形状的因素,在相同体积下,四面体和八面体的表面积大于立方体。所以,综合考虑各种因素,为了使整体表面能尽可能低,纳米晶体的晶核通常是{111}和{100}晶面混合的截角八面体(如图 2 a 所示)。以截角八面体为晶核的晶体生长过程中,当沿着{111}晶面方向的生长速率快于{100}晶面时,最后得到以{100}晶面为主的立方体;反之如果沿{100}晶面方向的生长速率快于{111}时,最后得到的是以{111}晶面为主的四面体或八面体(如图 2 b 所示)。因此,晶体的形状取决于生长速率较慢、表面能较低的晶面。若能调变各个晶面的表面能,则晶体的形状将相应改变。如果功能分子优先吸附在{100}晶面,则降低了{100}晶面的表面能,沿{111}晶面方向的生长速率相对{100}晶面方向的生长速

率快,最终{111}晶面消失得到{100}晶面为主的纳米粒子;相反,如果功能分子优先吸附在{111}晶面,最终得到{111}晶面为主的纳米粒子。在形状控制合成中,可以使用功能分子选择性地吸附在特定晶面上,合成出以目标晶面为主的纳米晶体。功能分子在纳米粒子形状控制合成中起着关键作用,不同的功能分子优先吸附的晶面不同,与晶核表面的作用能不同,与前驱体形成的络合物还原电势也不同,因此,利用不同的功能分子往往得到不同形状的纳米粒子。

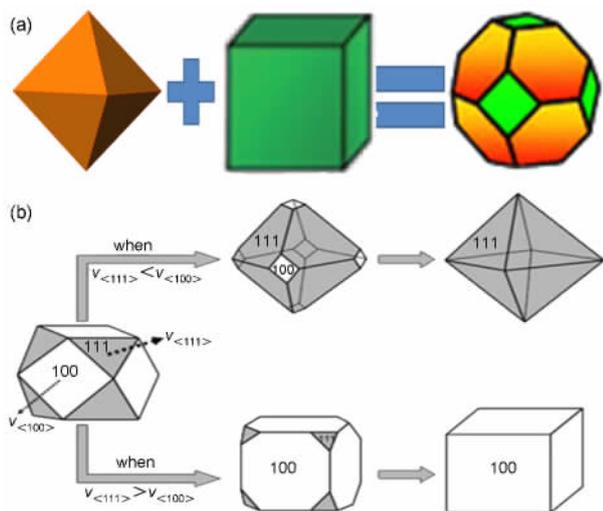


图 2 纳米粒子的成核 (a) 和生长过程 (b) [19]

Fig. 2 Schematic illustration of the progress of nucleation (a) and growth (b) [19]

3.1 小分子

CO 由于在 Pt、Pd 表面有较强的吸附而阻碍了催化分子在电极表面的吸附,被认为是催化反应的毒性中间体。Fang 等 [52] 运用 $W(CO)_6$ 合成出了 Pt 立方体,尽管零价金属 W 在纳米合成中起到了重要作用,但在反应过程中解离产生的 CO 的作用却被忽略了。

Zheng 等 [53, 54] 使用 CO 作为功能分子合成出了 Pd 纳米片、Pt 纳米立方体,从而证明了 CO 是控制合成出纳米立方体的关键因素,同时 CO 还可以来自 $M(CO)_5$ ($M = Fe, W, Co$) 等羰基化合物 [53, 55]。运用 CO 作为功能分子 [22] 的一个优点就是 CO 吸附能力强,同时在纳米晶体合成后可以方便地运用高温或电化学氧化的方法将其完全除去。Zheng 等 [56] 研究发现,用甲醛作为功能分子,可合成出具有内凹的四面体和三角双锥 Pd 纳米粒子,并且改变甲醛的浓度可调控 {110} 晶面的比例,凹面的形成与甲醛

的醛基有关;通过甲胺 [57] 调控内凹的铂立方体,对应 {411} 晶面。

柠檬酸盐在贵金属 Pd、Ag、Au 等纳米合成中具有广泛的应用,主要合成出 {111} 晶面的纳米晶。柠檬酸盐在 Ag 的纳米合成中被称为具有“魔法”的化合物,合成出以 Ag(111) 晶面为主的八面体 [51] 或纳米片。Fang 等 [58] 用柠檬酸钠作为功能分子合成出以 Ag(111) 晶面为主的纳米片,解释为柠檬酸根吸附在 Ag(111) 晶面降低了其表面能进而稳定该晶面,使纳米晶体沿着平行于纳米片顶部(底部)生长,最后得到纳米片(如图 3 所示)。对于柠檬酸盐在 Ag 纳米粒子合成中的相互作用过程, Yin 等 [59] 指出是柠檬酸盐的羧酸根起到决定性的作用,并且通过系统研究得出,除柠檬酸盐外,有 2—3 个羧酸根的化合物并且最近的羧酸根被 2—3 个碳原子相隔就可以形成银纳米片。此外,通过理论计算 [60] 得知,柠檬酸在 Ag(111) 晶面的吸附能为 13.8 kcal/mol,而在 Ag(100) 晶面的吸附能为 3.7 kcal/mol,在不同晶面吸附能的较大差异是导致 Ag 纳米粒子各向异性生长的驱动力。研究发现,柠檬酸根离子在 Pd 单晶上强烈吸附在 Pd(111) 晶面,倾向于合成八面体、十面体、二十面体等以 Pd(111) 晶面为主的纳米粒子。Xia 等 [29] 运用柠檬酸盐作为功能分子以 PVP 作为分散剂合成出了 Pd 的八面体、十面体、二十面体。柠檬酸盐在 Au 的纳米合成中起到还原剂、保护剂、pH 调节剂的作用,已经合成出 Au 纳米球 [61]、双锥 [62] 等形状。柠檬酸盐在 Pt 表面的吸附相比在 Ag、Pd 上要弱很多。Chen 等 [63] 最近的研究结果显示,柠檬酸根在 Pt(100) 晶面吸附可以使氢在长程有序 Pt(100) 表面吸脱附的电化学循环伏安峰电流增大,随柠檬酸根浓度的增大而增大,并且峰电位随

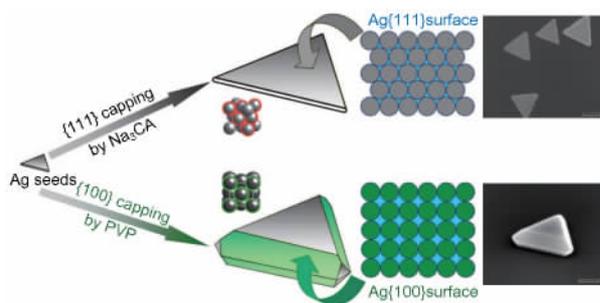


图 3 用两种功能分子合成 Ag 纳米片的外延生长模型图 [58]

Fig. 3 Epitaxial growth of Ag nanoplates by two capping modes. Scale bars: upper image: 500 nm, lower image: 200 nm [58]

之负移。该项研究指出,柠檬酸根具有稳定 Pt(100) 长程有序结构的作用,使得 Pt(100) 长程有序结构在很高的电位 (>1.0 V vs SCE) 才被氧的吸附扰乱。

3.2 刻蚀剂

Xia 等^[8]认为,多数纳米材料合成是在空气中操作,空气中的 O_2 和 Cl^- 、 Br^- 或 Fe^{3+} 等可参与纳米晶的成核、晶种的形成与生长过程,可产生刻蚀作用并且消除孪晶晶种的形成^[64]。溶液的酸性越强,刻蚀程度越大^[65]。Lu 等^[31]合成出了 Au@Pd 核壳结构的 THH(如图 4 所示)他们认为合成出高指数晶面的主要因素有 4 点:(1) Au 和 Pd 的晶格不匹配;(2) 氧气在 Cl^- 的存在下刻蚀表面的 Pd 原子;(3) 用 CTAC 作为功能分子;(4) 合适的反应温度 ($30-60$ °C)。由于刻蚀作用与化学还原是同时交替进行的,与 Tian 等^[1]提出的电化学方波电位法产生的周期性氧化还原的原理近似,可以认为在纳米材料湿化学法合成中,这种周期性的刻蚀(氧化)和还原是导致高指数/高表面能晶面纳米晶体形成的原因。

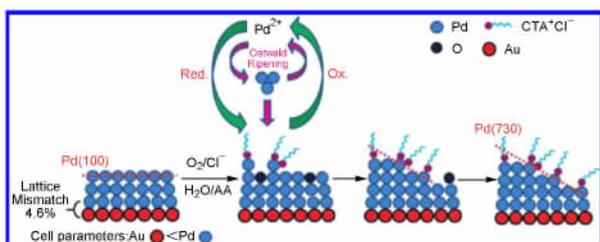


图 4 Au@Pd{730} 晶面的形成示意图^[31]

Fig. 4 Schematic illustration of the formation of {730} Surface^[31]

3.3 表面活性剂

卤素离子: F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 是一类非常重要的调控纳米粒子形状的功能分子,广泛应用于贵金属 Pt、Pd、Au、Ag、Rh 以及贵金属合金纳米粒子的形状控制合成中。Xia 等^[66]以抗坏血酸还原 Na_2PdCl_4 , 通过调控 Cl^- 和 Br^- 的比例得到了粒径可控的完美 Pd 立方体。Yuan 等^[67]分别研究了 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 在 Rh 纳米粒子合成中的作用,在十二醇硫酸钠、PVP、 $RhCl_3$ 中加入 NaF 时得到树枝状的纳米粒子,加入 NaCl 得到有棱角的纳米粒子,加入 NaBr 可以得到纳米立方体,而加入 NaI 只能得到网状的纳米粒子。Nakamura 等^[68]以 PAA 作分散剂,用氢气还原 K_2PtCl_4 得到立方八面体和立方体的纳米粒子,在反应体系中引入 NaI 后发现立方体纳米粒子所占

的比例明显增大,而且纳米粒子的粒径也更加均一。关于卤素离子调控纳米粒子形状的机理,文献中存在两方面的解释:(1) Br^- 、 I^- 等卤素离子优先吸附在纳米晶种的{100}面,降低了{100}晶面的表面能从而降低了{100}晶面的相对生长速度,最终形成{100}晶面包围的立方体或长方体;(2) 卤素离子与前驱体金属离子形成络合物,如 $[PdBr_4]^{2-}$ 、 $[PdCl_4]^{2-}$ 。这些金属离子络合物往往具有不同的络合常数, $[PdBr_4]^{2-}$ 的稳定常数是 $[PdCl_4]^{2-}$ 的 10^4 倍^[69],因此这些络合物具有不同的还原电势。调节加入卤素离子的种类和浓度可以调节金属离子的还原速度,从而起到调控纳米粒子形状和尺寸的作用。需要指出的是,这两方面并不是单独起作用的,在实际合成体系中应综合考虑两方面的作用。例如:当以 Pd 立方体作为晶种,加入 Br^- 和 Pt^{4+} 时由于 Br^- 优先吸附在{100}晶面,所以 Br^- 和 Pt^{4+} 形成的络合物 $[PtBr_6]^{2-}$ 会富集在 Pd 立方体的表面。 $[PtBr_6]^{2-}/Pt$ 的还原电势为 0.61 V (vs RHE),而 $[PdBr_4]^{2-}/Pd$ 的还原电势为 0.49 V (vs RHE),所以 $[PtBr_6]^{2-}$ 与 Pd 会发生电荷置换反应,导致 Pd 立方体的{100}面逐渐被氧化,被还原的 Pt 则沉积在八个顶角从而形成铂钯合金的内凹立方体^[70]。研究指出,卤素离子在 Pd 表面吸附能力强弱顺序为 $Cl^- < Br^- < I^-$ ^[71],以优先吸附理论来说,似乎 I^- 更容易调控出形状完美的立方体,然而在贵金属纳米粒子形状调控中更多的是以 Br^- 作调控剂。这可以从吸附能方面去解释: Cl^- 由于在金属表面的吸附能力很弱,所以很难起到保护{100}晶面的作用,而 I^- 吸附能力很强导致其在各个晶面均有吸附,从而失去了优先吸附在{100}晶面上的作用。所以,中等吸附能力的 Br^- 既能起到保护晶面的作用,又不至于失去保护{100}晶面的选择性。

季铵盐类:应用于纳米粒子形状控制合成的季铵盐类功能分子包括四甲基溴化铵(TMAB)、十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)等一系列不同长度烷基链和对离子的表面活性剂。这些季铵盐广泛应用于合成各种形状的贵金属纳米粒子,尤其是金纳米粒子的合成。PVP、聚丙烯酸钠等功能分子的羰基与 Pt 表面的相互作用较强,合成的纳米粒子表面吸附有大量的功能分子从而抑制了它的催化活性。而季铵盐类功能分子的烷基铵离子与 Pt 表面的相互作用较弱,因此以此类功能分子为调

控剂得到的纳米粒子具有较高的催化活性^[72]。目前利用 CTAB 合成了 Pt 立方体^[72-74]、立方八面体^[72]、四面体^[74]、纳米棒^[74]、Au 纳米棒^[75, 76]、三角形纳米片、六边形纳米片^[77, 78]、立方体^[35, 75]、四面体^[35]、八面体^[35]、菱形十二面体^[35]、三八面体^[35]、内凹立方体^[32]、二十四面体^[32, 79]。以 TTAB 为功能分子得到了 Rh 立方体^[80]。以 CTAC 为功能分子得到了 Au 的二十四面体^[32]、菱形十二面体^[27]。从季铵盐表面活性剂组成可知,它们包含一个由不同长度的烷基铵阳离子以及不同的对离子(Br^- 、 Cl^- 等)。虽然 CTAB 以及其同系季铵盐长期被广泛的用于合成各种形状的纳米粒子,但是对于其控制合成的机理仍然不明确。对于季铵盐类功能分子调控纳米粒子形状,目前主要存在两种机理:(1)软模板机理。这种机理认为当季铵盐的浓度超过其临界胶束浓度时烷基铵阳离子形成一定形状的胶团,表面活性剂常见的胶团结构有层状胶束、六方胶束、立方胶束^[81]。金属离子或金属配合物离子在这些特定形状的胶团内被还原,由于受胶团形状的限制而形成与胶团内部结构相同的纳米粒子;(2)优先吸附机理(如图 5 所示)。季铵盐中的某些成分(烷基铵阳离子或对离子或两者皆有)优先吸附于纳米粒子表面的特定晶面,降低该晶面的表面能改变纳米粒子各晶面的相对生长速率,从而调控纳米粒子的形状。很多纳米合成的文献中经常以软模板机理来解释纳米粒子形成的机理^[76, 82-84],但是很少有直观的证据能够证明表面活性剂形成的胶团是调控纳米粒子形状根源。Shelnutt 等^[82]在不同形状胶团的控制下得到了与胶团形状相对应的纳米粒子,证明了软模板法在其合成体系中起了决定作用。当 CTAB 的浓度为 2 mM 时形成球状胶束,在此条件下得到了球状 Pt 纳米粒子;而在 40 mM 形成的则是网状胶束,从而生成网状 Pt 纳米粒子。为了进一步验证胶束的模板作用,他们把 Pt 的前驱体换成了 Pd 的前驱体,在 40 mM CTAB 条件下同样得到了 Pd 的网状纳米结构。优先吸附机理则认为功能分子的晶面选择性吸附才是引导纳米粒子定向生长的关键因素。Somorjai 等^[80]认为 TTAB 中的 Br^- 会优先吸附在 Rh 晶核的{100}面,从而稳定纳米粒子的{100}晶面最终形成立方体结构。Sau 等^[75]也认为 CTAB 在{100}晶面的吸附能力比{111}面更强,因此被还原的 Au 原子更倾向于沉积在纳米晶核的{111}表面,从而在不同的还原剂浓度下形成四面体、立方体等结构。Jin 等^[86]系统研究了 CTA^+ 、 Br^- 、 Cl^- 在 Au

纳米棒合成中的作用,发现即使在 CTAB 浓度低于其 CMC 的条件下(0.5 mM),只要有足够浓度的 Br^- 也可以得到纳米棒,因此认为 Br^- 才是调控纳米棒形状的关键因素。理论计算表明 CTAB 与 Au(111)表面的相互作用能为 -216 kcal/mol ,而 CTAB 与{110}面和{100}面的相互作用能分别为 -134 kcal/mol 和 -132 kcal/mol ^[87]。他们认为 Br^- 吸附在 Au 晶核的{111}面和{100}面保护了{111}和{100}晶面,被还原的 Au 原子沉积在{110}面上,从而形成沿(110)方向生长的纳米棒。 CTA^+ 在 Br^- 吸附层外面形成双分子层对形成的纳米棒起到保护的作用。诸多实验证明在 CTAB 控制合成的纳米粒子表面存在这种烷基铵阳离子双分子层^[78, 85, 88, 89],这种双分子层保护了纳米粒子表面并且防止纳米粒子聚合。

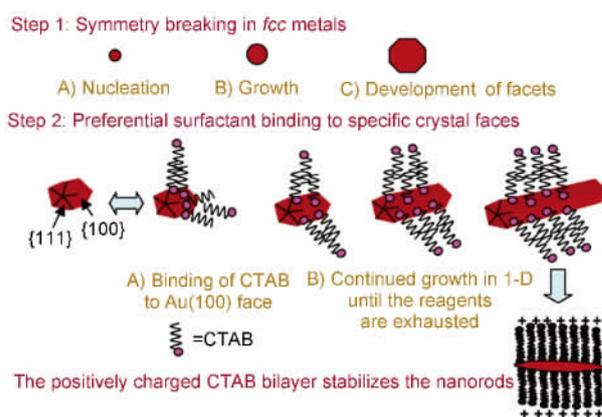


图 5 CTAB 以双层结构吸附在 Au(100)晶面控制合成五重孪晶纳米柱的模拟原理图^[85]

Fig. 5 Proposed mechanism of surfactant-directed metal nanorod growth^[85]

不同的对离子也对纳米粒子的形状控制起到非常重要的作用。用抗坏血酸在 Ag^+ 存在的条件下还原 Au^{3+} ,以 CTAB 作为功能分子得到表面为{730}晶面的二十四面体,而以 CTAC 为功能分子则得到表面为{720}面的凹立方体^[32, 35]。作者认为相对于凹立方体而言,二十四面体是一种热力学更稳定的结构, Cl^- 存在条件下稳定的 Ag_{upd} 层和快速的 Au^{3+} 还原速度是形成这种内凹结构的原因。稳定的 Ag_{upd} 层“锁定”了早期形成的纳米粒子表面,生长过程中这种内凹结构保持稳定最终长成大粒径的内凹立方体。而 Br^- 存在时由于 Ag_{upd} 层的稳定性降低, Au^{3+} 的还原速度变慢,所以纳米粒子表面的原子可以重排而形成热力学更稳定的二十四面体结构^[35]。Kawasaki 等^[90]研究了 C_{16}TAX ($\text{X} = \text{Br}^-$ 、 Cl^- 、 NO_3^- 、

F^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-}) 在金表面的吸附能力, 以及不同对离子存在条件下 $C_{16}TAX$ 合成的纳米粒子的形状特征, 发现 $C_{16}TAX$ 在金表面的吸附能力随基团 X 不同存在如下顺序 $X = Br^- > NO_3^- \approx SO_4^{2-} > Cl^- > F^- > OH^-$ 。当溶液中存在吸附能力较强的对离子如 Br^- 、 NO_3^- 和 Cl^- 时得到各向异性生长的特定形状纳米粒子, 如纳米棒、三角形、五边形、六边形纳米粒子; 而当存在吸附能力较弱的对离子如 SO_4^{2-} 、 F^- 、 OH^- 时则只能得到纳米球。

3.4 聚合物

聚丙烯酸钠 (PAA-Na) 是较早应用于 Pt 纳米粒子合成中的一种功能分子。1996 年, El-Sayed 等^[91] 采用 PAA-Na 作为功能分子, 用氢气还原 K_2PtCl_4 , 通过改变两者比例得到了立方体和四面体铂纳米晶。他们^[92] 随后对 PAA-Na 控制铂纳米晶形状的机理作了详细研究, 认为 PAA-Na 对粒子的形状和粒径都有影响: 其比例越低, 粒子的粒径越大; 如果没有 PAA-Na 则生成的铂纳米粒子会发生团聚; 当聚合物与铂盐的摩尔比为 1:1 时, 粒子会从初始的四面体逐渐转化为立方体, 但聚合物比例过大则不利于四面体向立方体转变。

PVP 在液相化学还原方法中常应用于 Pt、Pd、Au、Ag 等^[65, 93-96] 多种金属纳米粒子的合成, 主要得到 {100} 晶面的纳米粒子。另外, 添加金属离子 Ag^+ 能够提高 Pt 纳米晶体沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的生长速率, 通过调节 Ag^+ 的浓度, 可以制备具有不同形状和表面结构的铂纳米晶。Yang 等^[96] 采用 PVP 作为稳定剂的多元醇法, 通过加入 Ag^+ 合成了 3 种不同形状的单分散铂纳米晶, 包括立方体、立方八面体和八面体。概括起来, PVP 在纳米合成的具体作用主要包括以下 4 点: (1) 分散剂, 即防止纳米粒子团聚^[8]。(2) 形状控制剂, 即通过在不同晶面上吸附能力的差别可以控制合成出不同的形状。Xia 等^[8] 发现 PVP 优先吸附在贵金属 {100} 晶面, 并通过实验^[94] 进行了验证 (如图 6 所示)。以 Ag 的立方体为晶种, 通过加入高浓度 C_1 的 PVP, 由于相对浓度高, 溶液中仍存在自由的 PVP, 随着继续加入前驱体 Ag^+ , PVP 逐渐消耗, 然后达到一个临界浓度 C_2 ($C_2 < C_1$), 再加入前驱体 Ag^+ 就会得到含有 {111} 截角的 Ag 立方体, 最终可以得到 {111} 围成的 Ag 八面体, 而当加入的 PVP 浓度为临界浓度 C_2 , 加入前驱体 Ag^+ 会立即得到含有 {111} 截角的 Ag 立方体, 最终得到八面体。(3) 弱还原剂^[93], 商业 PVP 的链端

有羟基可以作为弱的还原剂。(4) 与前驱体离子络合^[65], 可以降低化学还原速度有利于控制形状。

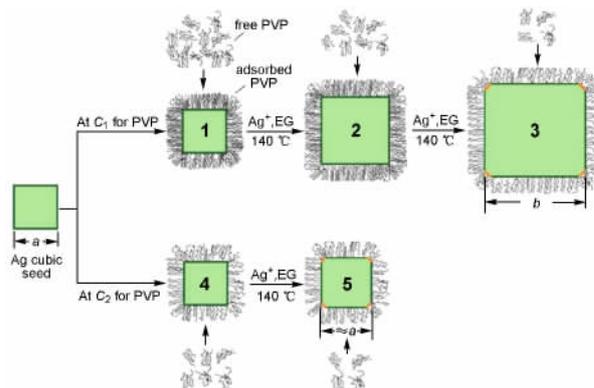


图 6 边长为 a nm 的 Ag 立方体晶种在高浓度和临界浓度 PVP 中的生长示意图^[94]

Fig. 6 Schematic showing the growth of a Ag cubic seed with an edge length of a nm in the presence of PVP at a high concentration of C_1 and a critical concentration of C_2 ($C_1 > C_2$), respectively^[94]

3.5 生物分子

最近采用生物分子控制晶体形状的研究逐渐增多。由于生物分子含有氨基、羧基等官能团, 是纳米晶形状控制稳定剂的一个潜在资源。对于生物分子在纳米合成中的机理解释主要有模版法^[97, 98] 和选择性地识别某些晶面^[99-101]。Gugliotti 等^[101] 于 2004 年发现了 RNA 链可以催化晶体生长、调控晶体形状, 并用 RNA 作为稳定剂得到了六边形铂纳米粒子, 证明与金属成键的配位体是形状控制的关键所在^[102]。Huang 等^[103] 通过筛选不同的多肽生物分子 T7 和 S7, 分别成功地合成出了 Pt 的立方体和四面体 (如图 7 所示), 并且在反应过程中通过改变多肽, 可以实现立方体到四面体的转换。Stone

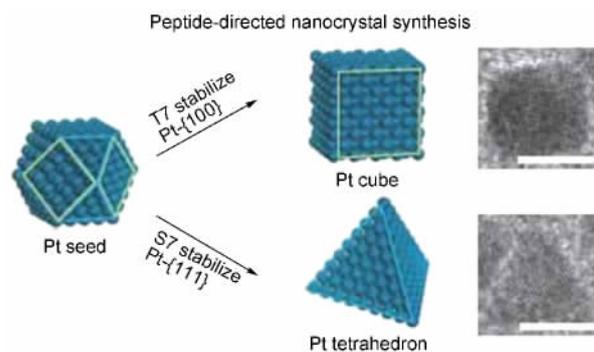


图 7 生物法合成 Pt 立方体和四面体的示意图^[103]

Fig. 7 Biomimetic approach to synthesize platinum nanocrystal cubes and tetrahedrons^[103]

等^[104]使用氨基酸序列 AG4 等合成出六边形和三角形的 Ag 纳米片。虽然使用生物分子调控纳米晶的形状不是目前最理想的方法,但至少它提供了一种自下而上合成纳米材料的新方法。

综上所述,利用功能分子可以合成不同形状的单贵金属纳米粒子。近年来利用功能分子合成孪晶结构纳米粒子及双/多元金属纳米粒子也取得了进展。铂基的孪晶纳米结构(如二十面体、十面体等)具有很大的内应力并且孪晶晶种在生长初期容易受到氧化性刻蚀而转变为单晶结构^[105],因此铂基孪晶纳米粒子的合成一直是个很大的挑战。最近,Yan 等^[30,106]利用功能分子的晶面调控作用结合动力学控制得到了表面结构为{111}面的五重孪晶十面体、二十面体,以及 Pt-Pd 合金二十面体。他们分别以线型 Pt²⁺ 配合物 (MGS, [Pt(NH₃)₄][PtCl₄]) 和 (MSMGS, [Pt(CH₃NH₂)₄][PtCl₄]) 作为前驱体,在 OAm 中 130 °C 或 150 °C 条件下反应一周得到铂的十面体和二十面体。通过分别研究前驱体、温度、溶剂和还原剂等因素发现具有相邻 Pt^{II} 的前驱体以及调控适当的反应速度是形成孪晶结构的关键性因素。在晶核生长过程中部分还原的 (Pt)_mⁿ⁺ 纳米团簇由于强烈的 Pt-Pt 间相互作用产生很强的外部应力促使产生孪晶结构的纳米晶核。由于前驱体在 OAm 溶剂中溶解度非常低,前驱体沉积在底部形成固/液两相界面并在两相中形成平衡,溶剂中前驱体浓度很低,因此反应速度很慢使孪晶晶核免于 Cl⁻/O₂ 刻蚀,在长达一周的缓慢反应过程中形成了孪晶结构的纳米粒子。他们同时引入 PVP (作分散剂) 和 Na₂C₂O₄ 两种功能分子,以甲醛还原 K₂PtCl₄ 和 K₂PdCl₄ 得到 Pt-Pd 合金二十面体。Na₂C₂O₄ 分子强烈吸附于 Pt-Pd 合金{111}晶面,降低了{111}面的表面能同时阻止了 Cl⁻/O₂ 对孪晶晶核的刻蚀作用。同时 C₂O₄²⁻ 与 Pt²⁺、Pd²⁺ 形成配合物降低了反应速度,并结合调控还原剂甲醛浓度、pH、温度等因素来控制较低的反应动力学从而得到孪晶结构的合金二十面体。由于双/多元金属纳米粒子其合金效应和电子结构效应在一些催化反应(氧还原)中比单金属纳米粒子具有更高的催化活性,在合金纳米粒子的合成中也广泛用到功能分子调控其形状,并取得了很大进展。例如,Huang 等^[107]以 K₂PtCl₄ 和 K₂PdCl₄ 为前驱体,PVP 为分散剂,分别以 NaI 和 NaCl 为形状调控剂,得到{100}晶面的立方体和{111}晶面的八面体以及 Pt-Pd 合金四面体纳米粒子,并且 Pt 和 Pd 的含量是可以控制

的。在合金立方体和{111}晶面纳米粒子的合成中,卤素离子的种类和含量是控制纳米粒子形状的关键因素。通过改变加入卤素离子的含量可以控制其在纳米粒子表面的覆盖度从而得到完美形貌的纳米粒子。Han 等^[28]用晶种法,以 CTAC 为功能分子,用 AA 还原 HAuCl₄ 和 K₂PdCl₄ 得到表面为{441}晶面的三八面体 Au-Pd 合金纳米粒子。AA 浓度、前驱体比例以及 CTAC 浓度均对纳米粒子形状有影响。当 AA 浓度为 0.49 和 0.65 mM 时得到菱形十二面体,0.81 mM 得到三八面体,3.17 和 7.58 mM 则得到六八面体。当 CTAC 浓度为 30 mM 时可得到形状完美的三八面体,而 CTAC 浓度为 5、150 和 200 mM 时均无法得到三八面体。他们认为 CTAC 浓度太低则不能有效稳定高指数晶面,而浓度太高由于 Cl⁻/O₂ 的刻蚀作用也无法得到三八面体。Xie 等^[108]将 CTAC 改成 OTAC,只改变烷基链的长度仍可以合成出 Au-Pd 的三八面体,当 Pd 的原子含量为 14.1% 时具有最好的催化活性。

4 运用功能分子调控纳米粒子形状合成的策略

对于功能分子调控纳米粒子形状的机理目前还基本处于经验式的假设阶段。对于功能分子优先吸附的解释,也是合成出什么形状便解释为功能分子优先吸附在相应的晶面上。因此往往出现对同一功能分子在特定金属优先吸附的晶面不一致的矛盾^[75,86],这可能与热力学控制和动力学控制有关,即功能分子使用的量、还原剂的强弱等相关。本文在表 2 和图 8 中总结文献结果,列出了主要功能分子在贵金属上优先吸附的晶面及合成的主要形状的纳米粒子。

表 2 不同功能分子在不同贵金属优先吸附的晶面

Table 2 A summary of different functional agents prefer to adsorb different facet of metals

	CO	Br ⁻	PVP	CnTAB	Citrate
Pt	{100}	{100}	{100}	{100}	
Pd	{100}	{100}	{100}	{100}	{111}
Ag	{100}	{100}	{100}	{100}	{111}
Rh		{100}			

综上所述,总结运用功能分子调控纳米粒子形状合成中的一些策略如下。

(1) 若预期合成某一形状的纳米粒子,选择合适的功能分子至关重要。例如:如期望合成立方体 Pt 纳米粒子,则可以选择卤素离子、PVP、C_nTAB 等

优先吸附于 Pt(100) 晶面的功能分子;若期望合成 Ag 八面体纳米粒子则选择 Citrate 作为功能分子。某一特定功能分子优先吸附于哪个晶面可以通过使用金属单晶面研究,以及理论计算其在各晶面的吸附能来判断。

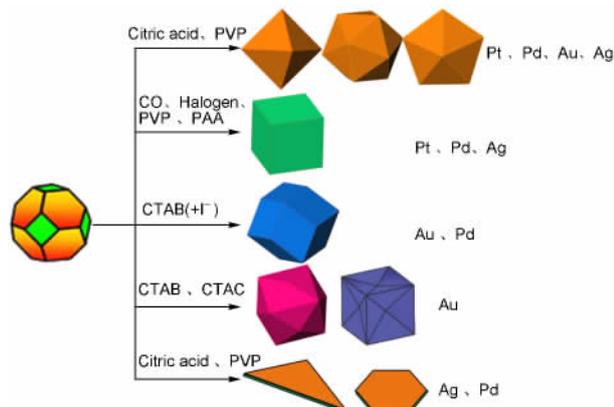


图 8 使用不同功能分子合成不同形状贵金属纳米晶体示意图

Fig. 8 Schematic illustration of different shapes that have been achieved for various metal nanocrystals using different functional molecules

(2) 在纳米晶体形状控制合成中,功能分子的浓度也是十分重要的因素。浓度太低可能无法全部覆盖晶种的特定晶面,而太高则可能所有晶面都被覆盖从而失去了保护特定晶面的作用。因此,在实际合成中合成预期形状的纳米粒子要找到最优的浓度范围。

(3) 纳米晶体形状控制合成是一个动力学和热力学共同作用的结果。高还原剂浓度、高温条件倾向于获得动力学控制的高表面能/高指数晶面/开放结构表面,而热力学控制则倾向于得到低表面能/低指数晶面/原子紧密排列结构表面。因此,若期望获得多角叉等开放结构表面,可以选择强还原剂、高还原剂浓度、较高温度;而若期望获得完整表面的柏拉图固体结构,则应该选择较温和的还原剂、较低的反应温度。

(4) 在晶种外延法中可以利用功能分子的优先吸附来达到控制纳米粒子生长的方向。如以 Pd 立方体纳米粒子为晶种,加入 Br^- 和 Rh 前驱体后,由于 Br^- 吸附在 Pd(100) 表面,所以 Rh 便在 Pd 立方体的棱角处形成 Rh 纳米框架^[109]。

(5) 选择性刻蚀得到某些高指数晶面。在贵金属纳米合成中,空气中的 O_2 在 Cl^- 、 Br^- 或 Fe^{3+} 等离子参与下,可产生刻蚀作用氧化表面的金属原子,

由于刻蚀作用与化学还原是同时交替进行的,可以利用这种周期性的氧化和还原得到一些高指数/高表面能晶面。Yang 等^[110]以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{CrO}_3$ 作为刻蚀剂选择性刻蚀 Ag 八面体纳米粒子可以得到不同形貌的 Ag 纳米粒子。刻蚀剂太强则纳米粒子发生全面刻蚀而失去晶面选择性,太弱则无法刻蚀被保护剂覆盖的纳米粒子表面。通过调节 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}/\text{CrO}_3$ 适当比例使其选择性刻蚀 Ag(100) 面,可把 Ag 八面体刻蚀为具有凹槽的八面体、八角叉和立方体结构。通过选择合适的刻蚀剂选择性刻蚀纳米粒子的某一晶面也是调控纳米粒子形貌的一种重要手段。

5 结论及展望

综上所述,在近二十年的时间里,贵金属纳米晶催化剂的合成及应用研究已取得了丰硕的成果。然而,在形状控制合成中功能分子所起到的具体作用,现在还处于推测阶段。原位的表征研究还不多,还需要做大量深入的研究才可能充分认识其在纳米粒子结构控制合成中的作用机理。可以预期,以下几个方面将在金属纳米催化剂形状控制合成机理的研究中受到越来越多的关注。

(1) 高分辨原位观察纳米粒子的生长过程。Liao 等^[111]以原位 TEM 方法研究了 Pt_3Fe 纳米棒的形成过程,可以实时观测到纳米粒子生长过程中的小粒子溶解、纳米粒子聚合、取向改变以及伸直等一系列过程。若能以原位 TEM 方法来研究功能分子在纳米粒子形状控制合成中的作用,则必将得到更加直观更有说服力的研究结果。

(2) 从分子水平研究功能分子的吸附和反应过程。本文所综述的功能分子大多具有红外指纹特征,因此运用红外光谱原位研究功能分子在纳米晶的成核、生长等各个阶段的吸附和作用,将提供从分子水平的机理性认识。

(3) 研究功能分子与不同结构表面的相互作用规律。采用表面原子排列结构明确的单晶面(如 Pt(100)、Pt(111)、Pt(hkl)等)作为模型表面,系统研究功能分子与不同表面结构的相互作用、吸附特性,可以为更好地认识功能分子的作用机理,特别是从表面原子排列结构层次认识功能分子与纳米金属催化剂表面相互作用过程提供一条有效途径。

(4) 开发有效去除形状控制合成的贵金属纳米粒子表面吸附的功能分子的途径。如何在保持形状控制合成的纳米粒子形状、尺寸和分散状态不变的

前提下,有效除去功能分子(PVP、CTAB等),获得具有洁净表面的金属纳米催化剂是其应用和研究的关键。目前已知PVP可以用酸性的 H_2O_2 溶液清洗后离心^[112]而CTAB可用乙醇溶液清洁等。但这仅仅是对去除吸附在所合成的金属纳米催化剂表面的大量的功能分子的个别经验,亟需系统性研究。

参 考 文 献

- [1] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, Ding Y, Wang Z L. *Science*, 2007, 316: 732—735
- [2] Stamenkovic V R, Fowler B, Mun B S, Wang G, Ross P N, Lucas C A, Marković N M. *Science*, 2007, 315: 493—497
- [3] Deng Y J, Tian N, Zhou Z Y, Huang R, Liu Z L, Xiao J, Sun S G. *Chem. Sci.*, 2012, 3: 1157—1161
- [4] Tian N, Zhou Z Y, Yu N F, Wang L Y, Sun S G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 7580—7581
- [5] Zhou Z, Huang Z Z, Chen D J, Wang Q, Tian N, Sun S G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 49: 411—414
- [6] Chen Y X, Chen S P, Zhou Z Y, Tian N, Jiang Y X, Sun S G, Ding Y, Wang Z L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 10860—10862
- [7] Zhou Z Y, Tian N, Li J T, Broadwell I, Sun S G. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40: 4167—4185
- [8] Xia Y, Xiong Y, Lim B, Skrabalak S E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 48: 60—103
- [9] Solla-Gullón J, Vidal-Iglesias F, Feliu J M. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2011, 107: 263—297
- [10] Sau T K, Rogach A. *Adv. Mater.*, 2009, 22: 1781—1804
- [11] 田娜(Tian N). 厦门大学博士论文(Doctoral Dissertation of Xiamen University), 2007
- [12] Fleury C, Neverova M, Collins S, Raimbault S, Champigny O, Levi-Meyrueis C, Bouillaud F, Seldin M F, Surwit R S, Ricquier D. *Nature Genet.*, 1997, 15: 269—272
- [13] Davis S M, Zaera F, Somorjai G A. *J. Catal.*, 1984, 85: 206—223
- [14] Grozovski V, Solla-Gullón J, Climent V, Herrero E, Feliu J M. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114: 13802—13812
- [15] Vidal-Iglesias F J, Arán-Ais R M, Solla-Gullón J, Garnier E, Herrero E, Aldaz A, Feliu J M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14: 10258—10265
- [16] Adić R, Marković N, Vešović V. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 165: 105—120
- [17] Somorjai G A, Park J Y. *Catal. Lett.*, 2007, 115: 87—98
- [18] Spencer N, Schoonmaker R, Somorjai G. *Nature*, 1981, 294: 643—644
- [19] Choi K S. *Dalton Trans.*, 2008, 5432—5438
- [20] Chen Q S, Zhou Z Y, Vidal-Iglesias F J, Solla-Gullón J, Feliu J M, Sun S G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 12930—12933
- [21] Liu H X, Tian N, Brandon M P, Zhou Z Y, Lin J L, Hardacre C, Lin W F, Sun S G. *ACS Catal.*, 2012, 2: 708—715
- [22] 黄小青(Huang X Q). 厦门大学博士论文(Doctoral Dissertation of Xiamen University), 2011
- [23] Murphy C J. *Science*, 2002, 298: 2139—2141
- [24] Niu W, Zhang L, Xu G. *ACS Nano*, 2010, 4: 1987—1996
- [25] Li Y Y, Jiang Y X, Chen M H, Liao H G, Huang R, Zhou Z Y, Tian N, Chen S P, Sun S G. *Chem. Commun.*, 2012, 48: 9531—9533
- [26] Zhang J, Langille M R, Personick M L, Zhang K, Li S, Mirkin C A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 14012—14014
- [27] Personick M L, Langille M R, Zhang J, Harris N, Schatz G C, Mirkin C A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 6170—6173
- [28] Hong J W, Kim M, Kim Y, Han S W. *Chem. -A Eur. J.*, 2012, 18: 16626—16630
- [29] Lim B, Xiong Y, Xia Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46: 9439—9442
- [30] Zhu W, Yin A X, Zhang Y W, Yan C H. *Chem. -A Eur. J.*, 2012, 18: 12222—12226
- [31] Lu C L, Prasad K S, Wu H L, Ho J A, Huang M H. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 14546—14553
- [32] Zhang J, Langille M R, Personick M L, Zhang K, Li S, Mirkin C A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 14012—14014
- [33] Jin M, Zhang H, Xie Z, Xia Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 7850—7854
- [34] Yu T, Kim D Y, Zhang H, Xia Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50: 2773—2777
- [35] Langille M R, Personick M L, Zhang J, Mirkin C A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 14542—14554
- [36] Lu D, Tanaka K. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 4030—4034
- [37] Lu D, Tanaka K. *Surf. Sci.*, 1997, 373: L339—L344
- [38] Lu D, Tanaka K. *J. Solid State Electrochem.*, 1997, 1: 187—193
- [39] Nielsch K, Müller F, Li A P, Gösele U. *Adv. Mater.*, 2000, 12: 582—586
- [40] Favier F, Walter E C, Zach M P, Benter T, Penner R M. *Science*, 2001, 293: 2227—2231
- [41] Reetz M T, Helbig W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 7401—7402
- [42] Reetz M T, Winter M, Breinbauer R, Thurn-Albrecht T, Vogel W. *Chem. -A Eur. J.*, 2001, 7: 1084—1094
- [43] Siegfried M J, Choi K S. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 1743—1746
- [44] Siegfried M J, Choi K S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44: 3282—3287
- [45] Siegfried M J, Choi K S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 10356—10357
- [46] Liang D, Mallett J J, Zangari G. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158: D149—D157
- [47] Leistner K, Fähler S, Schlörb H, Schultz L. *Electrochem. Comm.*, 2006, 8: 916—920
- [48] Rezaei M, Ghorbani M, Dolati A. *Electrochim. Acta*, 2010, 56: 483—490
- [49] Hwang S M, Lee C H, Kim J J, Moffat T P. *Electrochim. Acta*, 2010, 55: 8938—8946
- [50] Gomez E, Pane S, Valles E. *Electrochim. Acta*, 2005, 51:

- 146—153
- [51] Zeng J, Zheng Y, Rycenga M, Tao J, Li Z Y, Zhang Q, Zhu Y, Xia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 8552—8553
- [52] Zhang J, Fang J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 18543—18547
- [53] Wu B, Zheng N, Fu G. *Chem. Commun.*, 2010, 47: 1039—1041
- [54] Chen M, Wu B, Yang J, Zheng N. *Adv. Mater.*, 2012, 24: 862—879
- [55] Wang C, Daimon H, Lee Y, Kim J, Sun S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129: 6974—6975
- [56] Huang X, Tang S, Zhang H, Zhou Z, Zheng N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131: 13916—13917
- [57] Huang X, Zhao Z, Fan J, Tan Y, Zheng N. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 4718—4721
- [58] Wang Y, Fang J. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2011, 50: 992—993
- [59] Zhang Q, Li N, Goebel J, Lu Z, Yin Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 18931—18939
- [60] Kilin D S, Prezhdo O V, Xia Y. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 458: 113—116
- [61] Patungwasa W, Hodak J H. *Mater. Chem. Phys.*, 2008, 108: 45—54
- [62] Kou X, Zhang S, Tsung C K, Yeung M H, Shi Q, Stucky G D, Sun L, Wang J, Yan C. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 16377—16383
- [63] Chen D H, Ye J Y, Xu C D, Li X, Li J T, Zhen C H, Tian N, Zhou Z Y, Sun S G. *Sci. China. Chem.*, 2012, 55: 2353—2358
- [64] Xiong Y, Chen J, Wiley B, Xia Y, Aloni S, Yin Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 7332—7333
- [65] Li C, Sato R, Kanehara M, Zeng H, Bando Y, Teranishi T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48: 7015—7019
- [66] Jin M, Liu H, Zhang H, Xie Z, Liu J, Xia Y. *Nano Res.*, 2011, 4: 83—91
- [67] Yuan Q, Zhou Z, Zhuang J, Wang X. *Inorg. Chem.*, 2010, 49: 5515—5521
- [68] Nakamura M, Hanioka Y, Ouchida W, Yamada M, Hoshi N. *Chem. Phys. Chem.*, 2009, 10: 2719—2724
- [69] Srivastava S C, Newman L. *Inorg. Chem.*, 1966, 5: 1506—1510
- [70] Zhang H, Jin M, Wang J, Li W, Camargo P H C, Kim M J, Yang D, Xie Z, Xia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133: 6078—6089
- [71] Carrasquillo A, Jeng J J, Barriga R J, Temesghen W F, Soriaga M P. *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 255: 249—254
- [72] Lee H, Habas S E, Kwek S, Butcher D, Somorjai G A, Yang P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45: 7988—7992
- [73] Ma M, Zhang Y, Gu N. *Colloids Surf. A*, 2011, 187: 6—10
- [74] Pham M D, Oudart Y, Baubet B, Verdon C, Thomazeau C. *Oil & Gas. Sci. Technol.*, 2009, 64: 697—706
- [75] Sau T K, Murphy C J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 8648—8649
- [76] Nikoobakht B, El-Sayed M A. *Chem. Mater.*, 2003, 15: 1957—1962
- [77] Chu H C, Kuo C H, Huang M H. *Inorg. Chim. Acta*, 2006, 345: 808—813
- [78] Wang Z, Yuan J, Zhou M, Niu L, Ivaska A. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254: 6289—6293
- [79] Li J, Wang L, Liu L, Guo L, Han X, Zhang Z. *Chem. Commun.*, 2010, 46: 5109—5111
- [80] Zhang Y, Grass M E, Kuhn J N, Tao F, Habas S E, Huang W, Yang P, Somorjai G A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 5868—5869
- [81] 李玲 (Li L). 表面活性剂与纳米技术 (Surfactant and Nanotechnology). 北京: 化学工业出版社 (Beijing: Chemical Industry Press), 2004
- [82] Song Y, Garcia R M, Dorin R M, Wang H, Qiu Y, Coker E N, Steen W A, Miller J E, Shelnutt J A. *Nano Lett.*, 2007, 7: 3650—3655
- [83] Johnson C J, Dujardin E, Davis S A, Murphy C J, Mann S. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12: 1765—1770
- [84] Jana N R, Gearheart L, Murphy C J. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105: 4065—4067
- [85] Murphy C J, Sau T K, Gole A M, Orendorff C J, Gao J, Gou L, Hunyadi S E, Li T. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 13857—13870
- [86] Garg N, Scholl C, Mohanty A, Jin R. *Langmuir*, 2010, 26: 10271—10276
- [87] Bai X, Gao Y, Liu H, Zheng L. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 17730—17736
- [88] Nikoobakht B, El-Sayed M A. *Langmuir*, 2001, 17: 6368—6374
- [89] Sui Z, Chen X, Wang L, Xu L, Zhuang W, Chai Y, Yang C. *Physica E*, 2006, 33: 308—314
- [90] Kawasaki H, Nishimura K, Arakawa R. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 2683—2690
- [91] Ahmadi T S, Wang Z L, Green T C, Henglein A, El-Sayed M A. *Science*, 1996, 272: 1924—1925
- [92] Petroski J M, Wang Z L, Green T C, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102: 3316—3320
- [93] Washio I, Xiong Y, Yin Y, Xia Y. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 1745—1749
- [94] Xia X, Zeng J, Oetjen L K, Li Q, Xia Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 1793—1801
- [95] Chen Y, Gu X, Nie C G, Jiang Z Y, Xie Z X, Lin C J. *Chem. Commun.*, 2005, 4181—4183
- [96] Song H, Kim F, Connor S, Somorjai G A, Yang P. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 188—193
- [97] Flenken M L, Uchida M, Liepold L, Kang S, Young M, Douglas T. *Curr. Top. Microbiol. Immunol.*, 2009, 327: 71—93
- [98] Jones M R, Osberg K D, Macfarlane R J, Langille M R, Mirkin C A. *Chem. Rev.*, 2011, 111: 3736—3827

- [99] Whaley S R , English D , Hu E L , Barbara P F , Belcher A M. *Nature* ,2000 ,405: 665—668
- [100] Brown S , Sarikaya M , Johnson E. *J. Mol. Biol.* ,2000 ,299: 725—735
- [101] Gugliotti L A , Feldheim D L , Eaton B E. *Science* ,2004 ,304: 850—852
- [102] Gugliotti L A , Feldheim D L , Eaton B E. *J. Am. Chem. Soc.* , 2005 ,127: 17814—17818
- [103] Chiu C Y , Li Y , Ruan L , Ye X , Murray C B , Huang Y. *Nature Chem.* ,2011 ,3: 393—399
- [104] Naik R R , Stringer S J , Agarwal G , Jones S E , Stone M O. *Nature Mater.* ,2002 ,1: 169—172
- [105] Chen J , Lim B , Lee E P , Xia Y. *Nano Today* ,2009 ,4: 81—95
- [106] Yin A X , Min X Q , Zhu W , Wu H S , Zhang Y W , Yan C H. *Chem. Commun.* ,2012 ,48: 543—545
- [107] Huang X , Li Y , Zhou H , Duan X , Huang Y. *Nano Lett.* , 2012 ,12: 4265—4270
- [108] Zhang J , Zhang L , Jia Y , Chen G , Wang X , Kuang Q , Xie Z , Zheng L. *Nano Res.* ,2012 ,5: 618—629
- [109] Xie S , Lu N , Xie Z , Wang J , Kim M J , Xia Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2012 ,51: 10266—10270
- [110] Mulvihill M J , Ling X Y , Henzie J , Yang P. *J. Am. Chem. Soc.* ,2009 ,132: 268—274
- [111] Liao H G , Cui L , Whitelam S , Zheng H. *Science* ,2012 ,336: 1011—1014
- [112] Monzó J , Koper M , Rodriguez P. *Chem. Phys. Chem.* ,2012 , 13: 709—715