

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520110153704

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

铂二十四面体纳米晶的表面修饰与电催化过程研究

Decoration of Tetrahedral Pt Nanocrystals and
Studies of Electrocatalytic Processes

刘海霞

指导教师姓名: 孙世刚 教授

田娜 副教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2014年8月

论文答辩时间: 2014年9月

学位授予日期: 2014年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2014年8月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Decoration of Tetrahedral Pt Nanocrystals and Studies of Electrocatalytic Processes



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen

University for the Degree of

Doctor of Science

By

Hai-Xia Liu

This work was carried out under the supervision of

Prof. Shi-Gang Sun

Aass. Prof. Na Tian

At

Department of Chemistry, Xiamen University

August 2014

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

中文摘要	I
英文摘要	V
第一章 绪论	1
§1.1 金属纳米催化剂研究进展.....	1
§1.2 有机小分子燃料电池的研究进展.....	1
§1.3 催化剂的电子结构效应和表面结构效应.....	3
§1.3.1 金属单晶及表面原子排列结构	3
§1.3.2 晶面结构效应	4
§1.3.3 电子结构效应对反应速率的影响	9
§1.3.4 纳米粒子表面结构对电催化反应性能的影响	13
§1.4 高指数晶面贵金属纳米催化剂研究进展.....	15
§1.4.1 电化学方法制备高指数晶面贵金属纳米催化剂	15
§1.4.2 液相还原法制备高指数晶面贵金属纳米粒子	17
§1.5 CO 吸附和表面过程研究.....	20
§1.6 本论文的研究思路和内容.....	23
参考文献.....	24
第二章 实验	39
§2.1 试剂与溶液.....	39
§2.2 电化学体系.....	39
§2.2.1 电极表面处理	39
§2.2.2 电化学实验	40
§2.3 电化学原位红外光谱实验.....	41
§2.3.1 红外电解池	41
§2.3.2 红外光谱仪	41
§2.3.3 原位 FTIR 反射光谱	42
§2.4 物理性质表征.....	44

§2.4.1 扫描电子显微镜(SEM)	44
§2.4.2 透射电子显微镜(TEM) 和 X 射线能谱(EDS).....	44
参考文献.....	44
第三章 Pt 二十四面体表面修饰亚单层的 Ru 原子及其对甲醇催化性能 和反应过程的研究	47
§3.1 Pt 二十四面体制备、表征和表面修饰亚单层 Ru.....	48
§3.2 商业 Pt 黑催化剂表面修饰亚单层 Ru, 和商业 PtRu(1: 1)/C 催化剂的电化学活性面积表征.....	51
§3.3 电化学表征.....	53
§3.3.1 Ru 修饰的 Pt 二十四面体、Pt 黑, 和 PtRu(1: 1)/C 催化剂对甲醇电氧化的 CV 表征.....	53
§3.3.2 Ru 修饰的 Pt 二十四面体、Pt 黑, 和 PtRu(1: 1)/C 催化剂对甲醇电氧化的计时电流曲线表征	57
§3.3.3 Ru 修饰的 Pt 二十四面体对甲醇电氧化后的形貌表征	60
§3.3.4 THH Pt NCs/Ru 对 CO _{ads} 的溶出曲线特征	61
§3.4 Ru 修饰的 Pt 二十四面体对甲醇电氧化过程的 in situ FTIRs 研究.....	63
§3.5 本章小结.....	68
参考文献.....	69
第四章 Pt 二十四面体表面修饰 Au 原子及其对甲酸电氧化及其反应机理的研究	75
§4.1 Pt 二十四面体的制备、表征和修饰亚单层的 Au.....	76
§4.2 Au 修饰的 Pt 二十四面体对甲酸的电催化性能研究.....	80
§4.3 CO _{ads} 溶出曲线	85
§4.4 Au 修饰的 Pt 二十四面体对甲酸电氧化过程的 in situ FTIRs 研究	86
§4.5 本章小结.....	90
参考文献.....	91
第五章 CO 在 Pt 二十四面体和相关结构的 Pt 单晶电极表面吸附行为的电化学和红外光谱研究	99

§5.1 Pt 二十四面体的制备和结构表征.....	100
§5.2 不同覆盖度的 CO 在 Pt 二十四面体、Pt 单晶表面的吸附和电氧化过程研究.....	100
§5.2.1 不同覆盖度 CO 在 Pt 二十四面体表面吸附的电化学研究	101
§5.2.2 不同覆盖度的 CO 在 Pt(210)、(310)单晶电极表面吸附的电化学行为研究.....	103
§5.2.3 不同覆盖度的 CO 在 Pt 二十四面体与 Pt 单晶电极表面吸附行为的比较	106
§5.3 不同覆盖度的 CO 在 Pt 二十四面体和 Pt(310)单晶表面吸附的 in situ FTIRs 研究.....	108
§5.3.1 不同覆盖度的 CO 在密度较高的 Pt 二十四面体表面吸附的 in situ FTIRs 研究	109
§5.3.2 不同覆盖度的 CO 在密度较低的 Pt 二十四面体表面吸附的 in situ FTIRs 研究	111
§5.3.3 低覆盖度和高覆盖度的 CO 在 Pt 二十四面体表面吸附的原子模型	113
§5.3.4 不同覆盖度的 CO 在 Pt(310)表面(空气气氛冷却)吸附的 in situ FTIRs 研究.....	113
§5.3.5 不同覆盖度的 CO 在 Pt 二十四面体和 Pt(310)单晶表面吸附行为的比较	115
§5.3.6 CO 在 Pt 二十四面体表面吸附的异常红外增强吸收分析	123
§5.4 CO 在电极表面覆盖度的校正.....	124
§5.5 本章小结.....	126
参考文献.....	127
结论.....	133
作者攻读博士期间发表与交流的论文	136
致谢.....	138

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	V
Chapter 1 Introduction	1
§1.1 Research progress in noble metal nanocatalysts	1
§1.2 Research progress in small molecule organic fell cell	1
§1.3 Electronic structure effects and surface structure effects in catalysis	3
§1.3.1 Single crystal surface and atomic model	3
§1.3.2 Surface structure effects in catalysis	4
§1.3.3 Effects of electronic structure effects in raction rate	9
§1.3.4 Effects of surface structure of nanoparticles in electrocatalysis	13
§1.4 Research in shape-controlled synthesis of noble metal catalysts bounded with high-index facets	15
§1.4.1 Shap-controlled synthesis by electrochemical method	15
§1.4.2 Shape-controlled synthesis by chemical method	17
§1.5 Research in the adsorption of CO and surface processes of it	20
§1.6 Objectives and plans of dissertation	23
References	24
Chapter 2 Experimental	39
§2.1 Reagents	39
§2.2 Electrochemical system	39
§2.2.1 Electrodes and surface pretreatment	39
§2.2.2 Electrochemical apparatus	40
§2.3 Electrochemical in situ FTIR reflection spectroscopy	41
§2.3.1 FTIR electrochemical cell	41
§2.3.2 FTIR apparatus	41
§2.3.3 In situ FTIRs reflection spectroscopy.....	42
§2.4 Physical characterization methods	44

§2.4.1 Scanning electron microscopy (SEM)	44
§2.4.2 Transmission electron microscopy (TEM) &(EDS).....	44
References	44
Chapter 3 THH Pt NCs modified with Ru adatoms and their enhance activity in methanol electrooxidation	47
§3.1 Preparation and characterization of THH Pt NCs and their modification with Ru adatoms	48
§3.2 Modified submonolayer Ru adatoms on commercial Pt black catalyst and active surface area of commercial PtRu(1: 1)/C catalyst characterized	51
§3.3 Electrochemical characterization	53
§3.3.1 CV study of methanol oxidation on Ru decorated THH Pt NCs, commercial Pt black catalysts and commercial Pt Ru/C catalyst	53
§3.3.2 Chronoamperometry study of methanol oxidation on Ru decorated THH Pt NCs, commercial Pt black catalysts and commercial Pt Ru/C catalysts	57
§3.3.3 SEM characterization of Ru decorated THH Pt NCs after methanol electrooxidation	60
§3.3.4 CO stripping on Ru decorated THH Pt NCs	61
§3.4 In situ FTIRs study of methanol electrooxidation on Ru decorated THH Pt NCs	63
§3.5 Summary	68
References	69
Chapter 4 Enhancing the activity and tuning the mechanism of formic acid oxidation at THH Pt NCs decorated with Au	75
§4.1 Preparation and characterization of THH Pt NCs and decorated with Au adatoms	76
§4.2 Formic acid electrooxidation on Au decorated THH Pt NCs	80
§4.3 CO stripping on Au decorated THH Pt NCs	85
§4.4 In situ FTIRs study of formic acid electrooxidation on Au decorated THH Pt NCs	86
§4.5 Summary	90

References	91
Chapter 5 A comparative study of CO adsorption on THH pT NCs and interrelated Pt single crystal electrodes by CV and in situ FTIRs spectrscopy	99
§5.1 Pt Preparation and characterization of THH Pt NCs.....	100
§5.2 CV study of different coverages of CO adsorbed on the surface of THH Pt NCs and Pt single crystal electrodes	100
§5.2.1 On THH Pt NCs electrode	101
§5.2.2 On Pt(210) and (310) single crystal electrodes	103
§5.2.3 Comparison between THH Pt NCs and Pt single crystal electrodes	106
§5.3 In situ FTIRs study of different coverages of CO adsorbed on the surface of THH Pt NCs and Pt single crystal electrodes	108
§5.3.1 On THH Pt NCs with high density distribution	109
§5.3.2 On THH Pt NCs with low density distribution	111
§5.3.3 The models of low coverage and high coverage of CO adsorbed on the surface of THH Pt NCs	113
§5.3.4 On Pt(310) (cooled in air) single crystal electrode	113
§5.3.5 Comparison CO adsorption between THH Pt NCs and Pt(310) single crystal electrode by in situ FTIRs study	115
§5.3.6 The IR enhancement of CO adsorbed on THH Pt NCs	123
§5.4 The correction of CO coverages	124
§5.5 Summary	126
References	127
Conclusions	133
List of publication	136
Acknowledgments	138

摘要

具有明确表面结构的纳米晶催化剂在 Pt 单晶面模型催化剂(二维宏观尺度)与实际纳米催化剂(三维纳米尺度)之间架起了桥梁以跨越两者存在维度和尺度上的巨大鸿沟。相比于低指数晶面,具有低配位台阶原子的 Pt 高指数晶面单晶电极对有机小分子电氧化具有更高的催化活性。由{730}晶面围成的具有高台阶原子密度、开放结构的 Pt 二十四面体纳米晶对甲酸、乙醇表现出较好的催化活性。有机小分子电氧化是结构敏感的反应常会解离生成吸附态的 $\text{CO}(\text{CO}_{\text{ads}})$, 虽然有机小分子在铂单晶模型电催化剂上得到大量研究,但在高指数晶面纳米晶上还有待深入。

本论文以 Pt 二十四面体纳米晶为主要对象,通过对其表面修饰和以 CO 探针反应研究其表面过程。以期从原子/分子水平深入认识高指数晶面金属纳米催化剂的构效规律。主要研究结果如下:

一、 Pt 二十四面体的表面修饰及其对有机小分子电催化氧化反应过程研究

1、 Ru 修饰 Pt 二十四面体(THH Pt NCs/Ru)

以循环伏安法在 Pt 二十四面体(THH Pt NCs)表面修饰亚单层的 Ru。Ru 的修饰降低了甲醇的起始氧化电位,提高了其在低电位下的氧化电流。随着 Ru 覆盖度(θ_{Ru})的增加,甲醇的起始氧化电位逐渐负移。当 $\theta_{\text{Ru}} \geq 0.42$ 时,甲醇的起始氧化电位负移约 100 mV,与商业 PtRu(1: 1)/C 催化剂对甲醇电氧化的起始氧化电位相近。 CO_{ads} 在 THH Pt NCs/Ru 溶出曲线指出, Ru 的引入降低了 CO 的起始氧化电位和峰电位。因此, Ru 对 Pt 二十四面体的修饰降低甲醇起始氧化电位和提高其在低电位下的氧化电流可归因于双功能机理。电化学原位红外光谱研究表明:相对于 THH Pt NCs,甲醇在 THH Pt NCs/Ru 表面氧化到 CO_2 的起始电位降低 100 mV,与电化学研究结果相符。结果指出,甲醇在 THH Pt NCs/Ru 表面的氧化主要通过甲酸中间体的活化途径。

2、 Au 修饰 Pt 二十四面体(THH Pt NCs/Au)

通过 Cu UPD 的方法在 Pt 二十四面体表面修饰亚单层的 Au。Au 的修饰增强了 Pt 二十四面体对甲酸在低电位的催化活性,即提高了甲酸在低电位的氧化峰电流,降低了高电位峰电流。当 Au 的覆盖度为 0.72 时,其催化活性最好。

Au 的引入促进了甲酸的脱氢过程，即甲酸直接电氧化过程。电化学原位红外光谱研究结果表明：在低电位下(< *ca.* 0.25 V vs. SCE)，THH Pt NCs/Au ($\theta_{Au} = 0.74$) 显著增强了甲酸电氧化产生的 CO₂ 谱峰强度，但对 CO₂ 的起始生成电位影响不大。CO_{ads} 在 THH Pt NCs/Au 上的溶出曲线表明，Au 的修饰对于 CO_{ads} 的起始氧化电位和峰电位没有影响，但 Au 的引入减弱了 CO 在 Pt 位的吸附，使 CO_{ads} 的峰电流降低。因此，Au 的修饰抑制了甲酸在 THH Pt NCs 上的解离吸附，从而促进甲酸电氧化，归因于第三体效应。

二、CO 在 Pt 二十四面体和 Pt(210), Pt(310)表面的吸附过程研究

在 Pt 二十四面体纳米晶表面，低 CO 覆盖度下，CO 优先吸附在(100)位。CO 在不同 Pt 单晶电极表面上，(100)位择优吸附的顺序如下：Pt 二十四面体电极 > H₂ + Ar 气氛冷却的 Pt(310)单晶电极 > 空气气氛冷却的 Pt(310)单晶电极 ≈ H₂ + Ar 气氛冷却的 Pt(210)单晶电极 > 空气气氛冷却的 Pt(210)单晶电极。CO 在空气气氛冷却的 Pt(210)单晶电极表面的吸附没有在(100)或(110)位的择优性，即在其表面为随机吸附。

相比于 CO 吸附在空气气氛冷却的 Pt(310)单晶电极的电化学原位红外光谱，CO 吸附在 Pt 二十四面体表面的电化学原位红外光谱给出异常红外光谱特征。其中线性吸附态 CO(CO_L)的谱峰特征与 Pt 二十四面体在 GC 表面的分布密度有关。高密度为类 fano 双极谱峰，低密度为异常红外增强吸收谱峰。不同覆盖度的 CO 在 Pt 二十四面体电极表面的吸附行为分为两个阶段，即：当 $\theta_{CO}^{IR} < 0.18$ 时，随着 CO 覆盖度的增加 CO_L 的峰位线性蓝移，在密度较大的 Pt 二十四面体表面，其斜率为 219 cm⁻¹(在密度较低的 Pt 二十四面体表面，其斜率增为 256 cm⁻¹)。在高密度和低密度的 Pt 二十四面体表面，当 $\theta_{CO}^{IR} < 0.18$ 时，CO 在(100)位择优吸附；当 $\theta_{CO}^{IR} > 0.18$ 时，随着 CO 覆盖度的增加，CO_L 的峰位随着覆盖度的增加非线性地缓慢蓝移，高覆盖度时 CO_L 峰位趋于稳定，在(100)位和(110)位共吸附。不同覆盖度的 CO 在空气气氛冷却的 Pt(310)单晶电极表面的吸附行为与其在 Pt 二十四面体表面的吸附行为不同。随着 CO 覆盖度的增加，CO_L 的峰位线性蓝移，斜率仅为 74.3 cm⁻¹。

本论文研究了电化学方法在 Pt 二十四面体表面的修饰，及其电催化过程，

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.