

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520121151521

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

# CTAB 在金单晶表面的电化学和原位红外光谱研究

Electrochemical and *in situ* FTIR Studies of the interaction  
of CTAB with Au single crystal surfaces

陈 玲

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: 2015 年 5 月

论文答辩时间: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2015 年 6 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

**Electrochemical and *in situ* FTIR Studies of the interaction  
of CTAB with Au single crystal surfaces**



A Dissertation Submitted to the Graduate School of Xiamen

University for the Degree of

**Master of Science**

By

**Ling Chen**

This work was carried out under the supervision of

**Prof. Shi-Gang Sun**

At

Department of Chemistry, Xiamen University

June, 2015

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2017年7月1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



## 摘要

CTAB在金纳米粒子形状控制合成中得到了广泛应用,已经利用CTAB合成出多种形状的金纳米粒子。目前CTAB在纳米粒子形状控制合成中的作用机理仍然不明确。特别是对CTAB在不同原子排列结构表面的吸附规律和分子水平反应机理亟待深入研究。本论文运用循环伏安(CV)、原位红外反射光谱、计时库仑法(chronocoulometry),结合电化学表面热力学定量分析研究了中性介质中CTAB在Au(111)和Au(100)电极表面的吸附特性。取得的主要结果如下:

1、Au(111)电极在0.1 mM CTAF溶液中的微分电容研究显示,在-1.4 V~0.4 V区间CTA<sup>+</sup>胶束吸附在表面,不发生脱附。在CTAF及CTAB溶液中的记录的CV曲线显示,在-0.61 V、-0.49 V给出CTA<sup>+</sup>胶束吸附层的相转变峰,CTA<sup>+</sup>胶束在Au(111)和Au(100)表面的相转变过程有结构选择性。

2、CTA<sup>+</sup>胶束和Br<sup>-</sup>共吸附于Au(111)、Au(100)表面,Br<sup>-</sup>层在内,CTA<sup>+</sup>胶束吸附在外。首次观察到CTAB在Au(111)表面的两个循环伏安特征尖峰,而CTAB在Au(100)表面则是出现一伴随Br<sup>-</sup>吸附层转变的小电流峰。这三个特征峰与卤素离子的种类有关。在Au(100)表面,CTA<sup>+</sup>胶束的存在对Br<sup>-</sup>吸附层从无序结构向 $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ 结构以及 $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ 结构向 $c(\sqrt{2} \times p)R45^\circ$ 结构的转变有明显的抑制作用。其中对无序结构向 $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$ 结构的转变过程影响较大。

3、原位红外光谱实验结果指出,0.1 mM CTAF和0.1 mM CTAB溶液中CTA<sup>+</sup>以胶束状态存在。在-0.6 V~0.4 V电位区间,均可观察到位于2904 cm<sup>-1</sup>的吸附态CTA<sup>+</sup>的红外吸收峰,证实CTA<sup>+</sup>胶束稳定吸附在Au(111)、Au(100)电极表面。CTA<sup>+</sup>胶束以N端与金表面相接触,吸附在Au(111)和Au(100)表面。随着电位升高,CTA<sup>+</sup>胶束向单分子状态转变。Br<sup>-</sup>的存在稳定胶束结构,同时促进CTA<sup>+</sup>胶束在Au(111)表面吸附。但对于Au(100)表面,Br<sup>-</sup>的存在并没有明显的稳定CTA<sup>+</sup>胶束以及促进吸附的作用。

4、运用计时库仑法定量测定了在不同电位、不同电荷密度下,0.1 mM CTAB

溶液中 $\text{Br}^-$ 在 $\text{Au}(111)$ 表面的吸附量。与 $0.1 \text{ mM NaBr}$ 溶液中 $\text{Br}^-$ 在 $\text{Au}(111)$ 表面的吸附量对比,在 $-0.4 \text{ V} \sim -0.05 \text{ V}$ 区间,  $\text{CTA}^+$ 胶束的存在促进了 $\text{Br}^-$ 吸附到 $\text{Au}(111)$ 表面,在 $-0.05 \text{ V}$ ,  $\text{CTAB}$ 中 $\text{Br}^-$ 吸附量相对于 $\text{NaBr}$ 溶液中 $\text{Br}^-$ 吸附量增加了9%。在 $-0.05 \text{ V} \sim 0.5 \text{ V}$ 区间,  $\text{CTA}^+$ 胶束的存在减少了 $\text{Br}^-$ 的吸附量。0.15 V、0.3 V处 $\text{CTAB}$ 中 $\text{Br}^-$ 吸附量分别减少了9%和8%。

5、结合循环伏安和原位红外研究发现,  $\text{CTA}^+$ 胶束在 $\text{Au}(111)$ 、 $\text{Au}(100)$ 的吸附行为相近。 $\text{CTAF}$ 在 $\text{Au}(111)$ 和 $\text{Au}(100)$ 表面的CV曲线中,在低电位都存在两对 $\text{CTA}^+$ 胶束吸附层的转变峰。 $\text{CTAF}$ 在 $\text{Au}(111)$ 和 $\text{Au}(100)$ 表面的原位红外光谱图中,都出现了 $2922 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2851 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2904 \text{ cm}^{-1}$ 的负向谱峰,变化趋势相似。 $2904 \text{ cm}^{-1}$ 处峰强度随电位变化的极值都出现在 $-0.2 \text{ V}$ 。 $\text{CTA}^+$ 胶束对 $\text{Au}(111)$ 和 $\text{Au}(100)$ 表面没有明显的择优吸附。结合文献可知,  $\text{Br}^-$ 倾向于吸附在 $\{100\}$ 晶面。因此认为 $\text{Br}^-$ 在 $\text{Au}(111)$ 和 $\text{Au}(100)$ 表面的吸附特性是导致 $\text{CTAB}$ 在 $\text{Au}(111)$ 和 $\text{Au}(100)$ 表面的吸附行为不同的主要原因。这也说明形状控制合成中 $\text{Br}^-$ 是形状调控的关键,  $\text{CTA}^+$ 胶束主要起到的是保护表面的作用。

本文深入研究了中性介质中  $\text{CTAB}$  在  $\text{Au}(111)$ 、 $\text{Au}(100)$ 电极表面吸附特性,结合循环伏安研究、电化学原位红外反射光谱以及计时库仑法研究成果,提出了  $\text{CTAB}$  在  $\text{Au}(111)$ 表面的吸附模型。对于认识  $\text{CTAB}$  在金纳米粒子形状控制合成中的作用机理具有重要意义。

**关键词:**  $\text{CTAB}$  ;  $\text{CTAF}$ ; 金单晶电极; 表面重构; 原位红外光谱

## Abstract

CTAB is widely used as shape tuning agent in nanomaterials shape controlled synthesis. In this study, the gold single crystal electrodes with well-defined surface structure were used as working electrode to study the interaction of CTAB with Au(100) and Au(111) through cyclic voltammetry, chronocoulometry, in situ FTIRS. The main results are summarized below:

1、 Differential capacity measurements were carried out to qualitatively characterize the electrochemical adsorption of CTAB on Au(111).  $\text{CTA}^+$  micelles adsorb on Au(111) surface between -1.4 V and 0.4 V. The peaks locating at -0.61 V and -0.49 V in the CV respond to the phase change of  $\text{CTA}^+$  surfactant film. They are surface structure selective.

2、 The  $\text{Br}^-$  and  $\text{CTA}^+$  micelles of CTAB coadsorb on gold surface, bromide acts as a bridging center between Au surface and the quaternary ammonium head group of the surfactant. Two pairs of stable sharp peak appear upon the adsorption of CTAB on Au(111), while only a small peak appear upon the adsorption of CTAB on Au(100). These three CV features are depended on halide specie. The adsorption of  $\text{CTA}^+$  micelles suppresses the kinetics associated with the formation of ordered bromide layers on the Au(100) surface, especially for the formation of the commensurate  $c(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ$  bromide layer.

3、 In situ FTIR spectra show that  $\text{CTA}^+$  exists in the form of micelles in 0.1 mM CTAF and 0.1 mM CTAB solution. The band at  $2904 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the adsorption of  $\text{CTA}^+$  micelle. The  $\text{CTA}^+$  micelle adsorbs on Au(111) and Au(100) through quaternary ammonium head group of the surfactant. With the increasing of

potential,  $\text{CTA}^+$  micelle in solution will transform to monomers.  $\text{CTA}^+$  micelle adsorb more in the presence of  $\text{Br}^-$  on Au(111) while there is no increasing on Au(100).

4、Chronocoulometry studies of CTAB adsorption on Au(111) has been performed. The charge density data was used to extract quantitative information, via relative Gibbs surface excess as a function of the electrode potential. These studies demonstrate that  $\text{CTA}^+$  micelle can improve the adsorption of  $\text{Br}^-$  between  $-0.4\text{ V} \sim -0.05\text{ V}$  while  $\text{CTA}^+$  micelle decrease the adsorption of  $\text{Br}^-$  at more positive potential ( $-0.05\text{ V} < E < 0.5\text{ V}$ ).

5、According to the result of cyclic voltammetry, chronocoulometry and *in-situ* FTIRS, we can find that the behavior of  $\text{CTA}^+$  micelle on Au (111) and Au(100) are almost the same. And  $\text{Br}^-$  is the key which causes of the specific adsorption of CTAB on Au(111) and Au(100). Further, we can get the conclusion that  $\text{Br}^-$  is the key in the shaped nanoparticle synthesis and the  $\text{CTA}^+$  micelle is used to protect the surface.

The electrochemistry behavior of CTAB on Au(111) and Au(100) electrodes in neutral medium is studied by cyclic voltammetry, chronocoulometry and *in situ* FTIRS. Put forward the adsorption model of CTAB on the Au(111) surface. The results obtained in this thesis is of significance in understanding the interaction of CTAB with Au surface for shape-control synthesis of Au nanoparticles .

**Key words:** CTAB; CTAF; gold single crystal; surface structure reconstruction; *in situ* FTIRS

目 录

摘 要 .....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论 .....	1
§1.1 金属纳米催化剂及其形状控制合成 .....	1
§1.2 金纳米粒子形状控制合成研究进展 .....	3
§1.2.1 金纳米粒子合成方法 .....	4
§1.2.2 季铵盐类功能分子调控纳米粒子形状的机理 .....	6
§1.3 金属单晶模型催化剂研究 .....	9
§1.3.1 循环伏安在纳米材料合成机理研究中的应用 .....	9
§1.4 计时库仑法 .....	9
§1.4.1 计时库仑法在纳米材料合成机理研究中的应用 .....	10
§1.5 固   液界面原位红外光谱及其在表面电化学和电催化中的应用 .....	10
§1.5.1 红外光谱在纳米材料合成机理研究中的应用 .....	11
§1.6 本论文的研究目的与设想 .....	11
参考文献 .....	12
第二章 实验 .....	20
§2.1 试剂和溶液 .....	20
§2.2 电化学体系 .....	20
§2.2.1 电极 .....	20
§2.2.2 电化学装置 .....	21
§2.3 金单晶电极的制备与表面处理 .....	21
§2.3.1 金单晶制备的基本步骤 .....	21
§2.3.2 金单晶电极的表面处理 .....	24
§2.4 电化学原位傅里叶变换红外(FTIR)反射光谱实验 .....	25
§2.4.1 红外电解池 .....	25
§2.4.2 红外光谱仪器 .....	25

§2.4.3 原位 FTIR 反射光谱 .....	26
§2.5 金表面热力学分析 .....	28
§2.5.1 电化学测试仪器 .....	28
§2.5.2 微分电容曲线 .....	28
§2.5.3 计时库仑法 .....	29
§2.5.4 数据处理分析步骤 .....	32
参考文献 .....	33
第三章 CTAB 在 Au(111)表面的循环伏安与原位红外光谱研究 .....	37
§3.1 CTAB 在 Au(111)表面的循环伏安特征研究 .....	37
§3.1.1 CTAB 吸脱附特征峰 .....	37
§3.1.2 Au(111)的表面结构的影响 .....	40
§3.1.3 电位扫描速率的影响 .....	42
§3.1.4 十六烷基三甲基铵的溴氯对离子的影响 .....	44
§3.1.5 Au(111)表面 CTAB 中溴离子的作用 .....	44
§3.1.6 Au(111)表面 CTAB 中烷基铵阳离子的作用 .....	46
§3.2 中性介质中 CTAB 与 Au(111)相互作用的原位红外光谱研究 .....	48
§3.2.1 中性介质中 CTAB 与 Au(111)相互作用的原位红外光谱 .....	48
§3.2.2 中性介质中 CTAB 与 Au(111)相互作用的原位红外光谱 .....	51
§3.3 本章小结 .....	53
参考文献 .....	54
第四章 CTAB 在 Au(111)表面的热力学定量分析 .....	58
§4.1 CTAB 在 Au(111)表面的微分电容研究 .....	58
§4.2 CTAB 在 Au(111)表面吸附的热力学分析 .....	60
§4.3 CTAB 在 Au(111)表面的吸附量研究 .....	61
§4.3.1 参数设定 .....	61
§4.3.2 NaBr 中 Br <sup>-</sup> 在 Au(111)表面吸附的定量研究 .....	62
§4.3.3 CTAB 中 Br <sup>-</sup> 在 Au(111)表面吸附的定量研究 .....	65
§4.4 本章小结 .....	72
参考文献 .....	73

第五章 CTAB 在 Au(100)表面的循环伏安与原位红外研究 .....	75
§5.1 CTAB 在 Au(100)表面的循环伏安特征研究 .....	75
§5.1.1 CTAB 吸脱附特征峰 .....	75
§5.1.2 Au(100)的表面结构 .....	78
§5.1.3 B2 峰的归属 .....	80
§5.1.4 十六烷基三甲基铵的溴氯对离子的影响 .....	81
§5.1.5 Au(100)表面 CTAB 中溴离子的作用 .....	82
§5.1.6 Au(100)表面 CTAB 中烷基铵阳离子的作用 .....	84
§5.2 中性介质中 CTAB 与 Au(100)相互作用的原位红外光谱研究 .....	86
§5.2.1 中性介质中 CTAF 与 Au(100)相互作用的原位红外光谱 .....	86
§5.2.2 中性介质中 CTAB 与 Au(100)相互作用的原位红外光谱 .....	87
§5.3 CTAB 在 Au(111)和 Au(100)吸附行为的比较 .....	89
§5.3.1 CTAB 在 Au(111)和 Au(100)吸附行为的相同点 .....	89
§5.3.2 CTAB 在 Au(111)和 Au(100)吸附行为的不同点 .....	90
§5.4 本章小结 .....	91
参考文献 .....	92
结 论 .....	94
作者攻读硕士期间发表与交流的论文 .....	96
致谢 .....	98

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>§1.1 Metal nanoparticles shape controlled synthesis</b> .....	<b>1</b>
<b>§1.2 Recent progress of gold nanoparticles shape controlled synthesis</b> .....	<b>3</b>
<b>§1.2.1 Electrochemical method</b> .....	<b>4</b>
<b>§1.2.2 Recent progress on studies of mechanism of quaternary ammonium salt in shape controlled synthesis of noble metal nanocrystal catalysts</b> .....	<b>6</b>
<b>§1.3 Studies of model catalysts of metal single crystal surfaces</b> .....	<b>9</b>
<b>§1.3.1 Cyclic voltammetric studies of metal single crystal surfaces</b> .....	<b>9</b>
<b>§1.4 Chronocoulometry</b> .....	<b>9</b>
<b>§1.4.1 Chronocoulometry of mechanism of nanocrystal catalysts synthesis</b> .....	<b>10</b>
<b>§1.5 Application of in situ FTIR on solid/liquid interfaces in electrochemistry of metal surface and electrocatalysis</b> .....	<b>10</b>
<b>§1.5.1 Application of FTIR spectroscopic on studies of mechanism of nanocrystal catalysts synthesis</b> .....	<b>11</b>
<b>§1.6 Objectives and plans of this thesis</b> .....	<b>11</b>
<b>Reference</b> .....	<b>12</b>
<b>Chapter 2 Experimental apparatus and methods</b> .....	<b>20</b>
<b>§2.1 Reagents</b> .....	<b>20</b>
<b>§2.2 Electrochemical systems</b> .....	<b>20</b>
<b>§2.2.1 Electrodes</b> .....	<b>20</b>
<b>§2.2.2 Electrochemical apparatus</b> .....	<b>21</b>
<b>§2.3 Preparation and treatment of single crystal electrodes</b> .....	<b>21</b>
<b>§2.3.1 Preparation of single crystal electrodes</b> .....	<b>21</b>
<b>§2.3.2 Treatment of single crystal electrodes</b> .....	<b>24</b>
<b>§2.4 Electrochemical in situ FTIR spectroscopy</b> .....	<b>25</b>
<b>§2.4.1 FTIR electrochemical cell</b> .....	<b>25</b>



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.