

以催化活性调控为导向的金属纳米结构可控合成

柏 彧, 龙 冉, 王成名, 熊宇杰

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 安徽合肥 230026)

摘要: 概述了具有面心立方结构的金属纳米晶体的可控合成方法, 阐述了合成过程中的关键控制参数。以课题组近年来的进展为例, 重点讨论了金属纳米晶体的晶面调控方法。例如, 通过表面修饰剂的选择, 可以有选择性地获得具体不同低指数表面晶面的纳米晶体; 通过晶体生长位点的活化, 在晶种介导生长过程中可以形成具有高指数晶面的纳米晶体。由于表面晶面的种类决定了纳米晶体的表面原子排列方式, 其调控赋予了材料在分子吸附与活化过程中的可控性, 从而使得材料具有独特的催化性能。

关键词: 金属纳米晶体; 催化; 晶面; 电催化; 活性

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.0253-2778.2013.11.004

引用格式: Bai Yu, Long Ran, Wang Chengming, et al. Controlled synthesis of metal nanostructures for tunable catalytic activities[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2013, 43(11): 889-898.

柏彧, 龙冉, 王成名, 等. 以催化活性调控为导向的金属纳米结构可控合成[J]. 中国科学技术大学学报, 2013, 43(11): 889-898.

特
约
评
述

Controlled synthesis of metal nanostructures for tunable catalytic activities

BAI Yu, LONG Ran, WANG Chengming, XIONG Yujie

(School of Chemistry and Materials Science, and Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

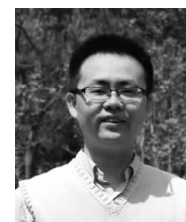
Abstract: The methodology for controlled synthesis of metal nanocrystals with a face-centered cubic (fcc) structure was summarized, illustrating the key parameters for the shape control in the synthesis. Taking the recent progress in our research group as an example, the facet control of metal nanocrystals was demonstrated. For instance, nanocrystals with various low-index facets can be rationally synthesized by selecting appropriate capping agents; the formation of high-index facets can be achieved on the surface of nanocrystals by activating specific sites for atomic addition. As various surface facets possess different atomic arrangements, they exhibit tunable properties in molecular adsorption and activation, which allow us to tailor their performance in catalysis.

收稿日期: 2013-07-24; 修回日期: 2013-08-26

基金项目: 国家自然科学基金委青年基金(21101145), 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2060190025), 国家“青年千人计划”和中国科学院“百人计划”资助。

作者简介: 柏彧, 女, 1989年生, 博士生。研究方向: 金属纳米结构可控合成。E-mail: baiyu@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 熊宇杰, 中国科学技术大学化学系、合肥微尺度物质科学国家实验室教授, 入选中组部首批“青年千人计划”和中国科学院“百人计划”。多年来一直致力于研究无机功能材料的可控合成、纳米制造与集成组装, 研究成果已应用于纳米催化剂的设计和柔性光电器件的制造。已在 Science, J Am Chem Soc, Angew Chem Int Ed 等学术期刊上发表论文 70 余篇, 引用 6 000 余次(H 因子为 44)。曾获国家自然科学基金二等奖(2012年, 第三完成人)等奖励。E-mail: yjxiong@ustc.edu.cn



Key words: metal nanocrystal; catalysis; facet; electrocatalysis; activity

0 引言

贵金属作为催化剂,广泛应用于机动车释放出的污染气体的还原、硝酸的合成、石油的裂解、乙烯氢化以及质子交换膜(PEM)燃料电池等领域.对于包括 Pd, Pt 在内的贵金属纳米晶而言,纳米晶表面不同的原子排列方式会影响催化反应中的分子吸附与活化,而纳米晶体的表面原子排列方式取决于表面晶面的种类,因此对于材料的表面晶面种类的调控可以实现对材料的分子吸附与活化过程的调控,从而使其具有独特的催化性能^[1-6].贵金属的催化活性与其表面形貌有密切关系,这在甲酸氧化、氨氧化、氧还原、亚硝酸盐还原以及 CO 氧化等一系列反应中都得到了有效的证明.对于甲酸氧化反应和氧还原反应,科学家们通过对 Pd 和 Pt 单晶的大量研究,已证明控制表面结构(包括晶面效应)对调节催化活性影响的重要性^[7-11].同时,晶面对小分子的吸附在氧活化中有着不可忽略的影响.通过控制晶面,可以调节 O₂ 活化能力,因此贵金属纳米晶体的晶面对于有机氧化反应中催化剂的设计以及癌症治疗都有着很大的作用.

近年来,利用贵金属纳米晶具有的高比表面系数能提高催化活性这一特点^[11],人们将其应用于不同催化反应并进行了大量研究.在过去很长一段时间内,人们通过对表面修饰剂的选择,如 Br⁻ 离子、柠檬酸钠、PVP(聚乙烯吡咯烷酮)等,获得了具体不同低指数表面晶面的纳米晶体.而高指数晶面通常含有高密度且低配位的台阶原子表面,故由高指数晶面包围的纳米晶体的催化活性比表面原子紧密堆积的低指数晶面更高^[12-13],因此这类纳米晶的催化性能的应用前景更加广阔.但是,高指数晶面的表面能也很高,具有高指数晶面作为表面的纳米晶通常是动力学稳定而热力学不稳定^[11].在纳米晶生长过程中,垂直于高指数晶面方向的生长速率一般比沿低指数晶面晶轴方向的生长速率快得多,所以高指数晶面通常在纳米晶形成过程中会迅速消失^[11].因此,如何保持高指数晶面的存在仍然是一大挑战.考虑到纳米晶的表面结构及其形貌密切相关,贵金属纳米晶的形貌控制理所应当成为研究的中心议题,而研究的最终目标是通过控制贵金属纳米晶的形貌来调控贵金属纳米晶的催化性能^[14-16].

在各种各样可能的形貌中,多足纳米结构和边角凸起的纳米立方体结构,由于其独特的表面结构因而吸引了众多科研工作者的研究兴趣.在上述结构的形貌调控过程中,我们能够做到调节比表面系数与原子表面的阶、棱和结数目(它们通常是化学键断裂的反应活性位点),这可以显著影响到催化剂的催化活性^[17-18].然而,作为面心立方(fcc)结构的金属,当晶种处于各向同性的溶液相中时,其晶种并没有各向异性生长的内驱动力,这使得合成高指数晶面的纳米结构变得十分困难^[14-16].在前人的研究中,晶种介导生长法是用以合成贵金属纳米结构的主要方法^[17-18].在这一合成体系中,当在晶种表面上生长的原子浓度得到有效控制,同时调节原子生长速率大于原子扩散速率,就可能使得纳米晶发生各向异性生长.

总体来看,贵金属纳米晶体的特殊形貌在各种合成体系中有几种不同的生长机理和模式.生长过程中,晶种的结晶度(如孪晶 vs 单晶)和原子生长在晶种表面的晶面选择性,都可导致纳米晶最终形态的不同^[17-18].为设计具有高催化性能的纳米结构,调控合成过程中的一些参数同时保证其他参数恒定十分重要.例如,当在不同合成体系中制备高指数晶面的结构时,可能得到处于不同化学环境的纳米晶表面(即表面分子),这或许会反过来影响纳米晶的催化活性.

本文简要地回顾了课题组近年来的实验进展,主要阐述了用表面修饰剂以及氧化刻蚀的方法对贵金属纳米材料形貌的控制,同时说明了不同晶面对于吸附在其表面分子的吸附和活化的影响,揭示了各种材料在催化领域以及癌症治疗方面的应用.

1 纳米晶体的成核与生长^[15]

纳米晶的形成分为 3 个阶段:①成核;②由晶核演变为晶种;③由晶种生长为纳米晶.对于金属纳米晶体的合成,金属原子的浓度随着金属前驱物的分解而增加,当原子的浓度达到过饱和状态,原子就开始团聚成晶核并快速长大,此时溶液中的原子浓度也随着急剧下降.如果原子的浓度很快地下降到过饱和的最低值时,成核阶段将会停止.当金属前驱物继续分解产生原子时,原子会生长在晶核上,形成尺寸较大的纳米晶体,直到晶体表面的原子与溶液中

的原子达到平衡为止。

按照 Wulff's 定理 (Wulff's theorem) 的要求, 在惰性或真空条件下, 面心立方的金属单晶倾向于形成 Wulff 多面体 (一类截角的八面体) 这一平衡形态。通过控制反应条件, 将按照图 1 中的某一反应路径获得最终的反应产物。在溶液相中, 产物有可能形成和 Wulff 多面体完全不同的形状 (图 1)。在特殊反应条件下, 能使合成的 3 个阶段不按图 1 中任何一条路径进行, 最终获得特别形貌的反应产物。纳米晶体形貌的形成受到多种因素的影响, 例如热力学、动力学以及晶体自身的生长习性, 其中氧化刻蚀和表面修饰剂对纳米晶体形貌的调控有着巨大的影响。

贵金属纳米晶体可以运用到催化领域, 通过对晶体形貌的调控, 可以优化催化剂的反应活性和选择性。纳米晶体的形貌与表面晶面有关, 即与原子排列方式有关, 同时, 形貌还决定着在晶体边、角处的

分子吸附和活化。例如, Pt 的四面体和立方体分别由 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 面组成, 实验发现 Pt(111) 面比 Pt(100) 更具有催化活性。当以 H_2SO_4 作为介质研究氧还原反应时, 却发现 Pt 的 (100) 面比 Pt(111) 面的电流密度高, 原因在于硫酸在这两个面上的吸附速率是不一样的, 从而导致了两种形貌的纳米晶体的催化性能差异。

2 金属纳米晶体的晶面控制

2.1 低指数晶面的调控^[19-20]

晶体的形貌很大程度上依赖于不同晶面的比例。对于立方体而言, 它是由 $\{100\}$ 面组成的, 对于八面体而言, 则是由 $\{111\}$ 面组成的。根据热力学原理, 由于其小表面积以及低表面自由能, 立方八面体在气相中呈现最稳定的状态。如想得到单一晶面的纳米晶体, 需要通过改变表面自由能来调节不同晶面

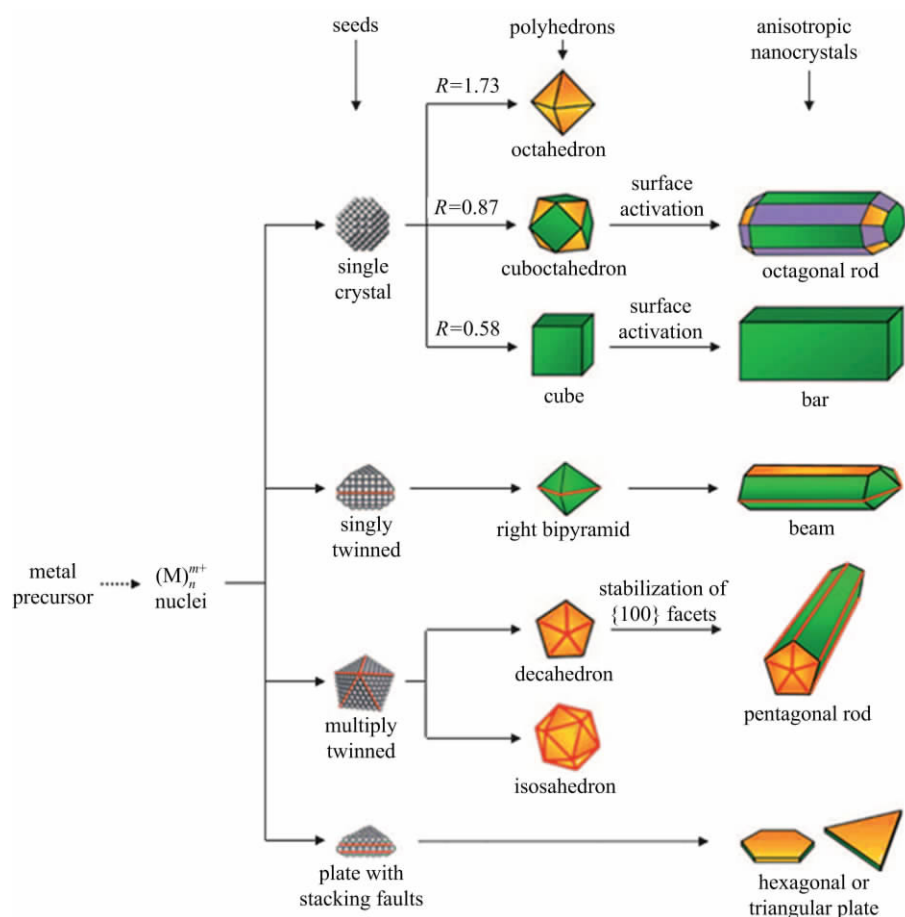


图 1 获得不同形状的面心立方金属纳米晶的不同反应路径

Fig. 1 Reaction pathways that lead to fcc metal nanocrystals having different shapes

原子个数, 所以不同的晶面可以影响催化反应中的 的生长速率。在液相反应中, 表面修饰剂可以与金属

表面相互作用,改变不同晶面的自由能.这种改变可以实现不同晶面的生长速度调控,从而生长速率较慢的晶面将会被保留下来.例如,柠檬酸钠能够与 Pd 的 $\{111\}$ 面有效地结合.在低浓度时,容易成 Pd 的八面体结构(如图 2(a));当柠檬酸钠的浓度增大时,产物中十面体的产率将增加.此外,PVP 中的氧原子能吸附在 $\{100\}$ 面上,然而由于 PVP 分子太大,因此得到的 Pd 的立方块尺寸大于 25 nm.而 Br^- 作为离子表面修饰剂能够有效地保护 $\{100\}$ 面,从而生成如图 2(b)所示的尺寸小于 10 nm 的 Pd 立方体结构.

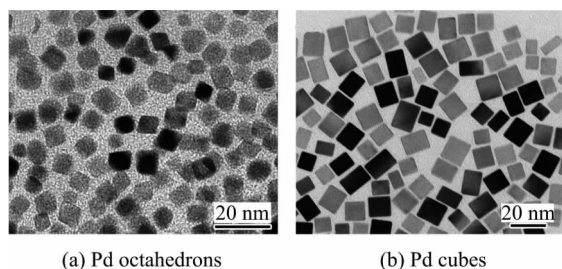


图 2 Pd 纳米晶体的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of the Pd nanocrystals

2.2 高指数晶面控制^[21-22]

为了提高贵金属催化剂的催化性能,晶面指数的提高显得尤为重要.

2.2.1 Pd 的边角凸起纳米立方体结构^[21]

这里以 Pd 金属为例,介绍本课题组提出的一种新的合成方法,用以制备具有高指数晶面的纳米晶体.该方法通过将 Pd 纳米立方体的特殊位点进行活化,使得新生成的 Pd 原子在活化的位点进行外延生长,从而实现高指数晶面的合成.

在实验中,使用 Pd 纳米立方体作为晶种.由于立方体表面 $\{100\}$ 晶面附着大量的 Br^- ,因而阻碍了其他原子在晶体表面的生长.而立方体的边、角处虽然不会完全被 Br^- 吸附,但是也会受到 Br^- 与 $\{100\}$ 面较强作用的影响,导致边、角处并没有完全地暴露出来,即边、角处与 $\{100\}$ 晶面表面并没有显著区别.当加入的原子浓度足够大的时候,尽管面上被 Br^- 保护,原子还是会在面上生长.为了避免原子在不必要的位置上生长,新生原子的浓度需要降低,同时晶面表面和边、角位点之间的区别必须增强.根据经验,氧化刻蚀的过程可以有选择性地去除特殊位点上的金属原子,所以氧化刻蚀是解决这一问题的良好途径.通过 zeta 电位的测量,表明虽然 Pd 原子并没有被明显地刻蚀,但是吸附在纳米立方体表面的 Br^- 含量明显减少了.通过向活化后的立方体

上引入新生成的 Pd 原子,原子能够生长在立方体的边角处(图 3).该结果说明氧化刻蚀过程可以有选择性地活化立方体的边、角位点. HCl 作为刻蚀剂,在此反应中不仅起到了氧化刻蚀的作用,活化了纳米颗粒的特殊位点,同时对动力学的调控也起到了重要的作用.较慢的原子供应,能够避免新生成的原子沉积在我们不希望生长的位点.

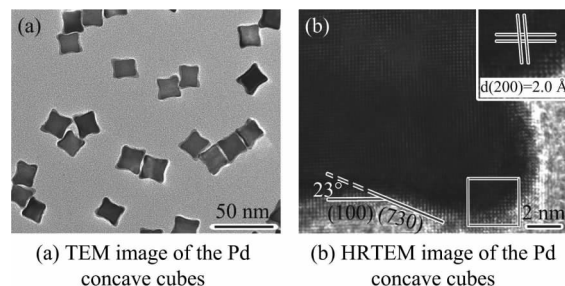


图 3 Pd 边角凸起的纳米立方体结构的透射电镜照片
Fig. 3 TEM images of the Pd concave cubes

通过对特殊位点的活化,可以在保证尺寸不变的前提下,获得高指数晶面的晶体.运用这种思想,不仅可以得到 Pd 的高指数晶面,还能够使得 Pt 在 Pd 的边角处进行外延生长(图 4(a)).当然,我们还可以将内部结构换成更为便宜的金属 Cu. Pd 在 Cu 表面进行外延生长的想法,也通过这种思想得到了实践(图 4(b),(c)).

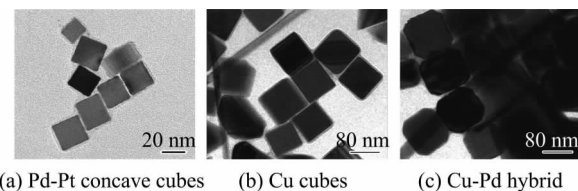


图 4 其他纳米结构的透射电镜照片
Fig. 4 TEM images of the Pd-Pt concave cubes and Cu-Pd nanocrystals

2.2.2 Pt 的多足结构^[22]

本小节介绍本课题组提出的一步式的方法,用以调控 Pt 的多足结构.反应中只需要改变加入的 HCl 量,就可以观察到多足结构生长的不同模式.

Pt 的多足结构是由 H_2PtCl_6 , PVP 和 KBr 溶解在水和乙二醇的混合体系中制备的. PVP 是表面活性剂,乙二醇作为还原剂, Br^- 作为表面修饰剂保护 Pt 的 $\{100\}$ 晶面.在该体系中,有 3 个决定产物最终形貌的因素:①晶种和纳米晶的结晶度;②提供生长位点的 $\{111\}$ 或 $\{100\}$ 晶面的数目;③新形成的 Pt 原子的附着生长能力. HCl 在影响这 3 个因素方面起

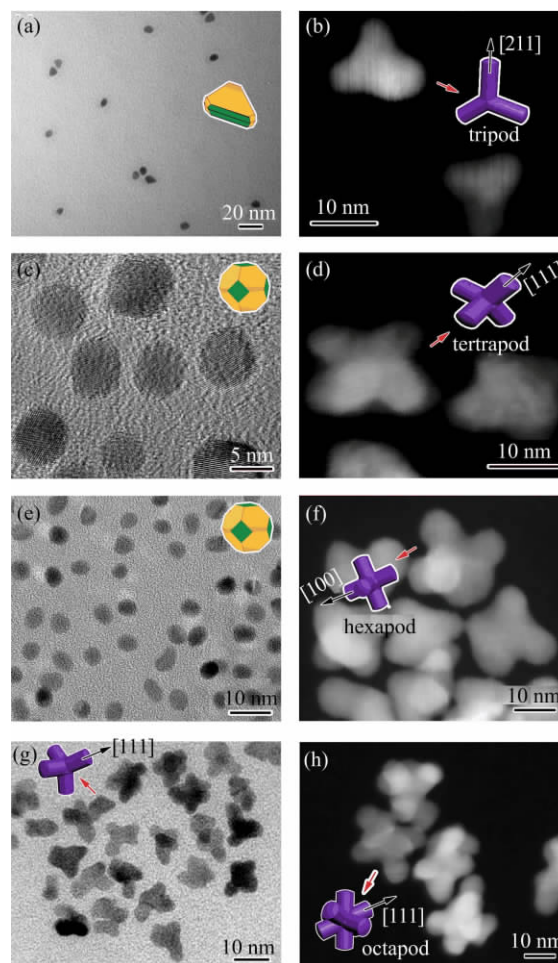
到了重要作用,体系中的 HCl 浓度是决定多足结构分支数目的主要因素. 在 HCl 存在的条件下,溶液中的孪晶将被刻蚀剂进攻,同时在氧化刻蚀过程中重新溶解在溶液中. 同时, HCl 的氧化刻蚀能够减缓原子的形成,从而影响原子附着生长速率^[19,23]. 因此, HCl 浓度的调节,能够有效地改变原子形成的速率和原子在晶面上附着生长的速率. 随着 HCl 量的增加,将引起 4 种不同的生长模式.

生长模式 1: 当不向体系中加入 HCl 时,氧化刻蚀影响几乎可以忽略. 在反应的初期,能够观察到由截角三角形或圆形纳米片组成的孪晶反应中间体(图 5(a)),按照面心立方结构的对称性,它们的侧面应该是交替的 $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 晶面. 由于 $\{100\}$ 晶面被 Br^- 保护住,因而随着反应的进行,新生成的原子会沿着纳米片或者截角三角形的 $\{111\}$ 面进行生长,从而形成了三足结构(图 5(b)).

生长模式 2: 当向体系中引入 112.5 mmol/L 的 HCl 时,体系中存在氧化刻蚀作用,可以将孪晶结构消除. 由热力学驱动,反应初期形成了由 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面组成的立方八面体(图 5(c)). 由于实验体系存在高浓度的溴离子, $\{100\}$ 面被很好地保护从而导致失活,因此原子的附着生长倾向于发生在 $\{111\}$ 面. 在 HCl 浓度相对较低时,反应速率相对较快,大多数 Pt 原子在反应早期被消耗完. 因此,当分支开始生长时,剩余新形成的 Pt 原子只足够附着在一半的 $\{111\}$ 面上进行生长,故形成了四足结构(图 5(d)).

生长模式 3: 当向体系中加入 225 mmol/L 的 HCl 时,氧化刻蚀能力加强,反应速率减慢. 在多足结构开始生长前, Pt 原子的释放受到抑制. 在这种情况下,更多的 Pt 源得以保留,可以在相对更长的时间内进行连续的分支生长. 另一方面,氧化刻蚀的加强能够消除 Pt $\{100\}$ 晶面上覆盖的 Br^- ,从而促进 $\{100\}$ 晶面恢复活性. 因此, $\{111\}$ 和 $\{100\}$ 晶面都可以为原子附着生长提供位点. 然而, $\{100\}$ 面的表面自由能比 $\{111\}$ 面的高,故原子附着更倾向于发生在 $\{100\}$ 晶面,从而导致六足结构的形成(图 5(e),(f)).

生长模式 4: 当向体系中引入的 HCl 量增加到一定量时,不仅增强了氧化刻蚀能力,还向溶液中引入了相当大含量的 Cl^- . 根据文献报道^[25], Cl^- 对 Pt $\{100\}$ 晶面的覆盖与 Br^- 类似. 虽然 Cl^- 的覆盖力比 Br^- 弱,但当 Cl^- 浓度显著增加时,其对 Pt $\{100\}$ 面的覆盖效应也会增强,使得 Pt $\{100\}$ 晶面失去活性. 与此同时,由于 HCl 浓度的提高,反应速率减慢, Pt



(a) TEM image and structure schematics of the intermediate product formed at 30 min in Growth Pattern 1;
 (b) STEM image of tripod structures;
 (c) TEM image and structure schematics of the intermediate product formed at 15 min in Growth Pattern 2;
 (d) STEM image of tetrapod structures;
 (e) TEM image and structure schematics of the intermediate product formed at 15 min in Growth Pattern 3;
 (f) STEM image of hexapod structures;
 (g) TEM image and structure schematics of the intermediate product formed at 30 min in Growth Pattern 4;
 (h) STEM image of octapod structures

图 5 Pt 纳米结构的透射电镜照片

Fig. 5 TEM images of the Pt nanocrystals

原子的补充缓慢,导致截角八面体晶种先逐渐生长为四足(图 5(g)),然后再继续在其他的 $\{111\}$ 面附着生长成为八足结构(图 5(g)).

3 晶面依赖性的催化性能调控

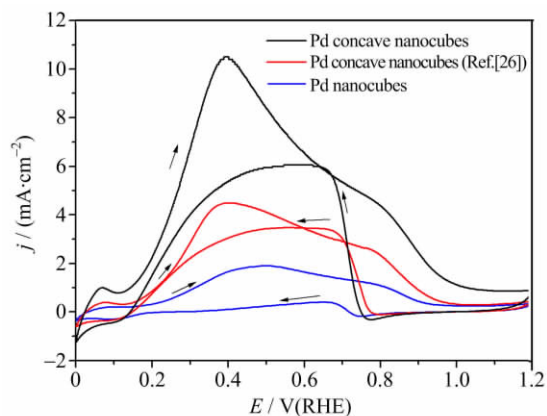
3.1 电催化性能^[21-22]

燃料电池具有能量密度高、低温工作性能好、环

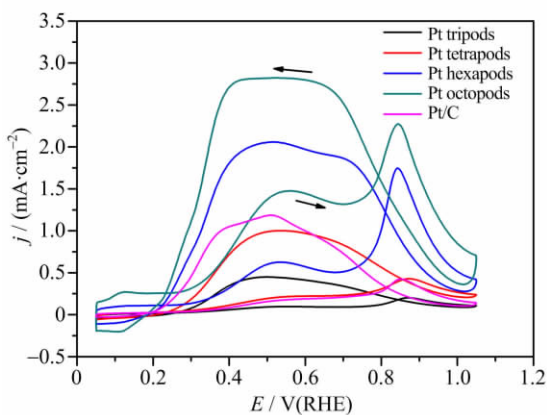
境友好等优点,具有广阔的发展空间与应用前景.它不经过燃烧直接以电化学方式将化学能转变成电能,可以有效地解决当前世界面临的能源短缺和环境污染问题,被认为是 21 世纪最为重要的能源动力之一.燃料电池的阴极发生甲酸氧化反应,阳极发生氧还原反应.对燃料电池两极反应所需的催化剂的研究主要集中在 Pd 和 Pt 催化剂上.所以,研究具有低成本和高催化活性的催化剂,对于燃料电池的应用具有重要意义.

3.1.1 甲酸氧化

图 3 所示的形貌,因其具有 {730} 的高指数晶面,使得在台阶面处的低配位数的原子密度增大,从而提高了对甲酸氧化的催化活性;同时与用传统方法合成的相同形貌的 Pd 纳米晶体相比较,因其具有较高的比表面积,因而表现出更好的催化性能(图 6(a))^[21].



(a) CVs for formic acid oxidation at electrodes composed of Pd concave nanocubes that were prepared by our method and the method in the literature and Pd nanocubes, respectively



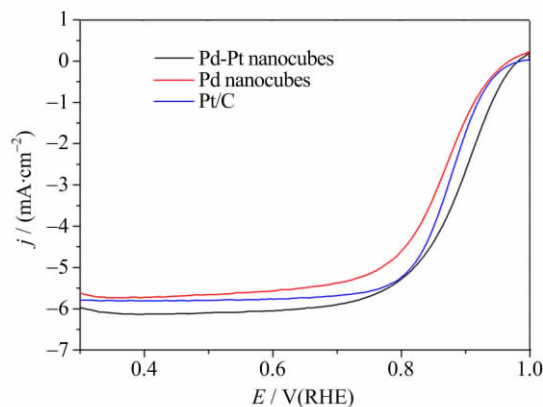
(b) CVs for formic acid oxidation at electrodes composed of Pt tripods, tetrapods, hexapods, and octopods, respectively

图 6 甲酸氧化反应的循环伏安曲线

Pt 的多足结构在甲酸氧化中也有很好的表现^[22].从图 6(b)看出,在电压小于 0.35 V 时,Pt 八足结构和六足结构能够很好地避免 CO 毒化.随着足数的增加,活性表面积逐渐增加,台阶面上活性原子的数目随之增加,最终使得八足结构表现出优越的电催化性能.

3.1.2 氧还原^[21]

对于图 4(a)所示的 Pd-Pt 结构,虽然 Pt 在 Pd 立方体上沉积的量并不多(质量分数 3.3%),但是却极大地提高了氧还原反应的催化性能.图 7(a)是各种催化剂的极化曲线,在 0.7~1.0 V 的动力学扩散控制区域中任选一处电压,比较 4 种催化剂的催化性能.图 7(b)反映了 4 种催化剂在 0.9 V 时的电流密度,可以看出 Pd-Pt 结构在氧还原反应中表现出卓越的催化活性.同时,半波电位也是展现催化剂优良性能的一个重要参数,表 1 再一次证明了实验中合成的 Pd-Pt 纳米立方块具有较高的催化性能.



(a) Oxygen reduction reaction (ORR) polarization curves for the four samples

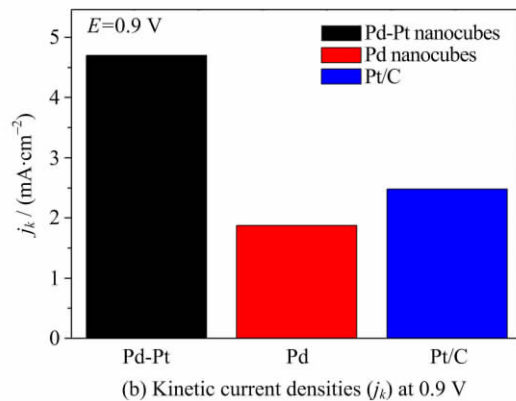


图 7 氧还原反应中四种催化剂的性质对比图

表 1 4 种催化剂在氧还原反应中的半波电位

Tab. 1 Half-wave potential $E_{1/2}$ of the oxygen reduction reaction

Catalysts	Pd-Pt nanocubes	Pd nanocubes	Pt/C	Pd nanocubes + Pt/C
$E_{1/2}$ / (V vs RHE)	0.900	0.869	0.878	0.879

3.2 氧分子活化^[24]

有机物的氧化反应中,常常会发生氧的活化过程,即由惰性的三线态氧转化成活性较高的单线态氧,从而使有机物氧化.用贵金属作为催化剂参与此类的氧化反应时,能够使三线态氧的电子自旋翻转,产生单线态氧.但是贵金属在电子激发过程中的作用并没有弄清楚.本课题组选择具有简单的{100}晶面和{111}晶面的 Pd 纳米晶体催化氧化反应,探究晶面对于氧化反应过程中 O_2 电子自旋状态的影响.研究表明,Pd 的{100}面能够有效地促使 O_2 发生自旋翻转,产生单线态氧;而 Pd 的{111}晶面则效果较差.实验中用电子自旋共振光谱进行测试调控,通过探针分子和加入单线态氧的抑制剂,确定 Pd 的{100}晶面对 O_2 的活化作用(图 8).

由于不同晶面具有不同的活化效果,因而通过控制 Pd 纳米晶的表面晶面可以选择性地调控葡萄糖氧化反应和癌症治疗效率.以葡萄糖氧化反应为例,在 Pd 立方体表面原子比例为 1.6% 时,催化氧化葡萄糖产生葡萄糖酸的产量可以达到 85%.在具有相同的表面原子比例时,Pd 八面体的催化产率只能达到 35%. 该数据表明,在表面原子数相同的情

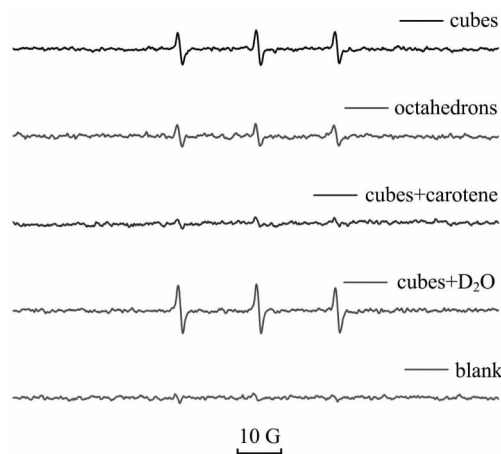


图 8 Pd 的纳米立方体与纳米八面体在不同条件下与 2,2,6,6-四甲基-4-盐酸吡啶酮(4-oxo-TMP)混合之后的电子自旋共振光谱图

Fig. 8 ESR spectra of the samples after mixing 4-oxo-TMP solution with Pd nanocrystals in different conditions

况下,Pd 立方体比八面体具有更好的催化活性.胡萝卜素是一种有效的单线态氧淬灭剂.为了阐明单线态氧物种在氧化反应中的作用,在 Pd 立方体催化氧化葡萄糖反应中加入胡萝卜素,结果只有 1% 的葡萄糖酸生成.这就说明了单线态氧是葡萄糖氧化过程中的关键物种,所以 Pd 纳米晶在催化反应中的效率取决于 O_2 的吸附和活化.尺寸依赖性实验还证明了表面原子数目对于催化剂的催化活性是很重要的参数,在氧活化过程中起主要作用的是晶面上的原子,而在边角处的原子不是最重要的因素(表 2).

表 2 Pd 纳米晶体催化葡萄糖氧化^a

Tab. 2 Oxidation of glucose by Pd nanocrystals with molecular oxygen^a

催化剂	表面原子的摩尔分数/%	所有原子的摩尔分数/%	边角处原子的摩尔分数/%	产率/% ^b	每 mol 表面催化剂催化反应物的物质的量/mol	每 mol 催化剂催化反应物的物质的量/mol
14 nm nanocubes	1.6	2.0	0.05	85	516	42
14 nm nanocubes ^c	1.6	2.0	0.05	1	8	1
6 nm octahedrons	1.6	0.7	0.22	35	214	51
7 nm nanocubes	1.6	1.0	0.08	86	553	85
7 nm nanocubes	3.1	2.0	0.17	99	323	50
20 nm nanocubes	1.6	2.7	0.03	88	545	32
20 nm nanocubes	1.2	2.0	0.02	48	413	25
21 nm octahedrons	1.6	2.2	0.06	33	209	15
21 nm octahedrons	0.5	0.7	0.02	13	262	19
none ^d				0	—	—

【注】 a 代表反应条件:15 mmol/L 的葡萄糖溶液,加 NaOH 调节溶液至 pH=9,在 50 °C 下反应 120 min,其间以 10 mL/min 的速度不断通入 O_2 .

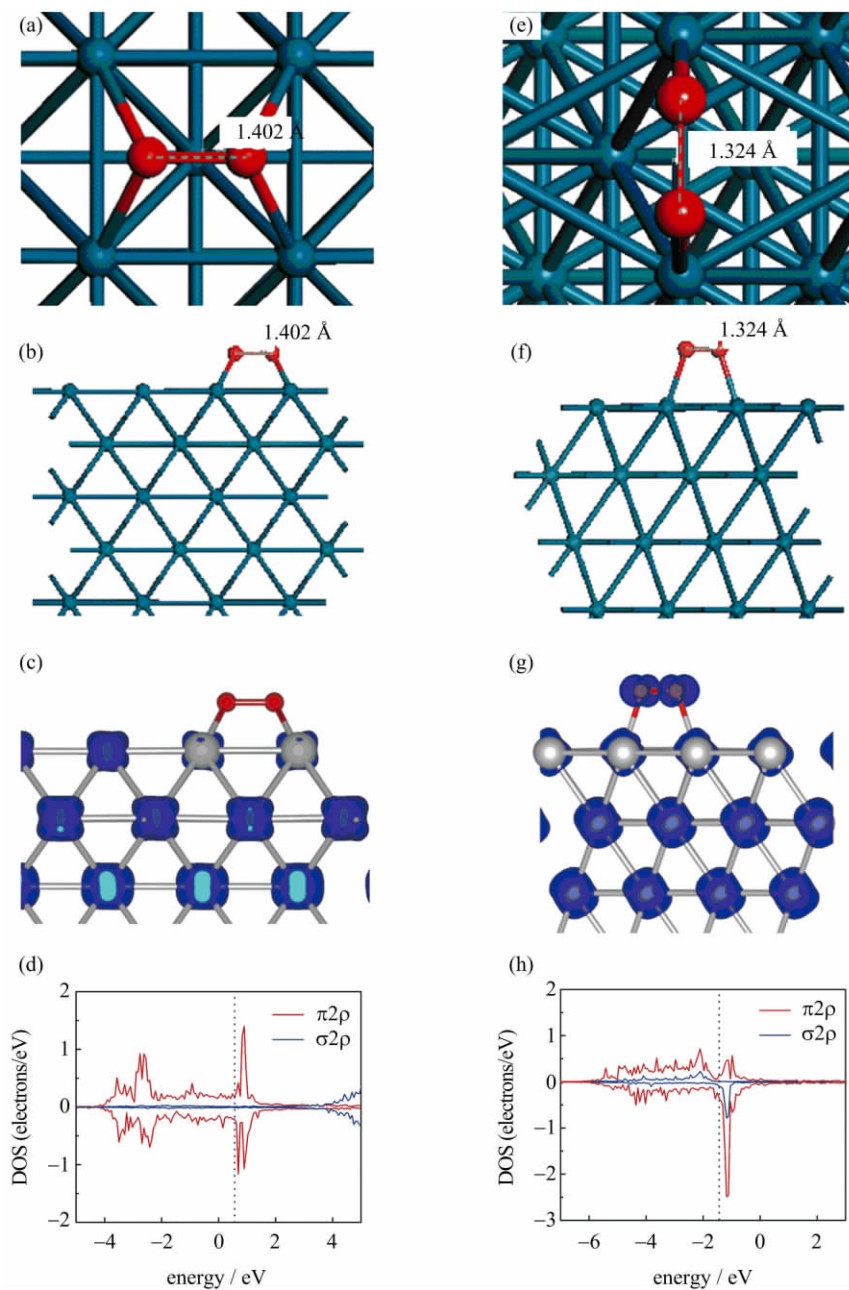
b 代表液相色谱的分析结果.

c 代表加入 4 mg 胡萝卜素(一种单线态氧淬灭剂).

d 代表反应时间为 960 min.

不同的晶面对于吸附在其表面的 O_2 分子的键长以及磁矩的影响,是影响催化剂性能和癌症治疗效果的重要原因.通过理论模拟证明吸附对氧活化的作用,根据吸附能和理论模拟,我们得出了 O_2 在

$Pd(100)$ 面上的吸附是在相邻的 4 个 Pd 原子中间空位处(如图 9(a)~(d)), O_2 的磁矩是 $0.017 \mu_B$.而在 $Pd(111)$ 面上的吸附是在两个相邻的 Pd 原子之间形成桥状(如图 9(e)~(g)),此时 O_2 分子的磁



The most favorable adsorption configurations of O_2 on $Pd(100)$ facet: (a) top view, (b) side view, and (c) spin charge density; and $Pd(111)$ facet: (e) top view, (f) side view, and (g) spin charge density. The projected density of states (PDOS) diagrams of (d) O_2 adsorbed on $Pd(100)$ in the configuration and (h) O_2 adsorbed on $Pd(111)$ in the configuration. The dashed lines denote the Fermi level.

The iso-value of spin charge density is 0.01

图 9 O_2 在 Pd 表面的吸附构型和电子态密度

Fig. 9 The most favorable adsorption configurations of O_2 on Pd surface and the projected density of states (PDOS) diagrams

矩是 $0.549 \mu\text{B}$, 比自由状态的 O_2 的磁矩低, 但是比吸附在(100)面上的 O_2 的磁矩高 32 倍. 因此, 这种在 Pd(111)上吸附 O_2 分子的活性比在 Pd(100)上吸附的 O_2 分子的活性要低. 由于在(100)面上的 O_2 分子磁矩很低, 几乎接近于 0, 从而表现出很好的自旋翻转过程. 同时 O_2 的电子密度也揭示了从 Pd(100)面到 O_2 分子有 0.7 个电荷转移, 而从 Pd(111)面到 O_2 分子只有 0.4 个电荷转移. 发生在 Pd(100)面的显著电子转移过程是吸附过程中氧活化的基本原因. 由于 O_2 的磁性来源于 π^* 轨道上的两个未配对电子, 而电子在从 Pd 表面转移到 O_2 的过程中将占据一个 π^* 的反键轨道, 因此使得 O_2 分子的自旋下降.

从图 9(c)和图 9(g)可知, O_2 在 Pd(111)面上有不同的自旋电荷分布, 而在(100)面上却没有观察到这种现象. O 原子的磁矩主要是由 O 原子的 $2p$ 轨道引起的. 电荷从 Pd 转移到 O_2 的反键轨道的同时引起了 O—O 键的增长. 从图 9 可以看出, O_2 在 Pd(100)面上所占有的键长(1.402 \AA)比在 Pd(111)面上略微长一点(1.324 \AA), 同样说明了氧活化更容易发生在 Pd(100)面上. 近边 X 射线吸收精细结构光谱(NEXAFS)也证明了 O_2 在 Pd(100)面上所具有的键长比在 Pd(111)面上略微长一点. 通过图 9(d)和图 9(h)看出, 当 O_2 吸附在 Pd 表面时, O_2 的电子密度由于 O 与 Pd 原子轨道的杂化而发生了改变. 由于 O 在 Pd 不同晶面上的电子态密度不一样, 从而改变了 O_2 的磁矩, 影响了分子活化的能力.

4 结论与展望

本课题组利用表面修饰剂和对晶体表面特殊位点活化的方法, 实现了对贵金属纳米材料形貌的良好控制. 例如: 通过 Br^- 对 {100} 晶面的选择性覆盖, 合成了纳米立方块的形貌; 用 HCl 对立方体的边角处进行选择性的刻蚀, 得到边角凸起的立方体结构; 利用 HCl 氧化刻蚀对动力学的影响, 制备出多足形貌的纳米晶.

我们认为利用表面修饰剂和对晶体特殊位点的活化来调控各种纳米晶体形貌是一种简便、有效和可控的方法. 当然, 在调控其他更多形貌的纳米晶时, 我们发现研究中还存在一些机理方面的问题尚不能解释. 例如, 与实验的结果有着密切联系的成核阶段, 其机理还有待探讨. 另外, 虽然实验中用到的溶剂分子、表面修饰剂等对于最终的产物都有一定

的影响, 但是在合成过程中的具体作用, 仍然不是特别清楚. 所以对于纳米晶体合成的研究仍面临着各种挑战, 依然需要我们不断地努力探索成核和生长的机理.

在催化领域里, 双金属的研究也受到了人们的高度重视. 在单一的金属催化剂中引入第二种金属元素, 形成双金属催化剂, 比单金属纳米催化剂具有更加优越的性能, 如催化活性、选择性和抗失活性等. 在很多情况下, 由于协同效应的发生, 双金属在特定的物理和化学性质方面都有很大的提高. 虽然双金属具有很好的性能, 而且双金属的发展也有很大的进步, 但是还是存在着一些问题. 因为在合成中对两种金属演化和相互作用过程的探究有一定的困难, 所以双金属纳米晶的成核和生长机理还是一个难题. 但是了解反应参数之间的关系, 对纳米晶体结构和性能有着巨大的意义. 为了满足未来双金属在工业生产中的应用, 大规模地生产纳米晶体是相当有必要的. 但是如何在不影响样品尺寸、形貌、组成、结构以及均一性的前提下, 扩大合成的规模; 在特殊的反应条件下, 如何保持双金属的形貌、结构以及组成; 随着工业的发展, 如何高效又低成本地利用催化剂; 这些都是现在双金属催化剂面临的问题.

总之, 无论是单一金属性能的深入挖掘, 还是双金属的拓展, 都需要我们进一步努力发展更有效和经济的合成策略.

参考文献(References)

- [1] Tsung C K, Kuhn J N, Huang W Y, et al. Sub-10 nm platinum nanocrystals with size and shape control: Catalytic study for ethylene and pyrrole hydrogenation [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5 816-5 822.
- [2] Mulvihill M J, Ling X Y, Henzie J, et al. Anisotropic etching of silver nanoparticles for plasmonic structures capable of single-particle SERS [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 268-274.
- [3] Wang C, Daimon H, Onodera T, et al. A general approach to the size- and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3 588-3 591.
- [4] Xiong Y J, Wiley B, Xia Y N. Nanocrystals with unconventional shapes: A class of promising catalysts [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7 157-7 159.
- [5] Habas S E, Lee H, Radmilovic V, et al. Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded

- growth [J]. *Nat Mater*, 2007, 6: 692-697.
- [6] Bratlie K M, Lee H, Komvopoulos K, et al. Platinum nanoparticle shape effects on benzene hydrogenation selectivity [J]. *Nano Lett*, 2007, 7: 3 097-3 101.
- [7] Iwasita T, Xia X H, Herrero E, et al. Early stages during the oxidation of HCOOH on single-crystal Pt electrodes as characterized by infrared spectroscopy [J]. *Langmuir*, 1996, 12: 4 260-4 265.
- [8] Arenz M, Stamenkovic V, Schmidt T J, et al. The electro-oxidation of formic acid on Pt/Pd single crystal bimetallic surfaces [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 4 242.
- [9] Grozovski V, Solla-Gullon J, Climent V, et al. Formic acid oxidation on shape-controlled Pt nanoparticles studied by pulsed voltammetry [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 13 802-13 812.
- [10] Hoshi N, Kida K, Nakamura M, et al. Structural effects of electrochemical oxidation of formic acid on single crystal electrodes of palladium [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110:12 480-12 484.
- [11] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity [J]. *Science*, 2007, 316: 732-735.
- [12] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G. Platinum metal catalysts of high-index surfaces: From single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles [J]. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19 801-19 817.
- [13] Somorjai G A. *Surface science and catalysis* [J]. *Science*, 1985, 227: 902-908.
- [14] Tao A R, Habas S, Yang P. Shape control of colloidal metal nanocrystals [J]. *Small*, 2008, 4: 310-325.
- [15] Xia Y N, Xiong Y J, Lim B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 60-103.
- [16] Chen J, Lim B, Lee E P, et al. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications [J]. *Nano Today*, 2009, 4: 81-95.
- [17] Lim B, Xia Y. Metal nanocrystals with highly branched morphologies [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 76-85.
- [18] Maksimuk S, Teng X, Yang H. Roles of twin defects in the formation of platinum multipod nanocrystals [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14 312-14 319.
- [19] Xiong Y J, Cai H G, Wiley B J, et al. Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 127: 3 665-3 675.
- [20] Lim B, Xiong Y J, Xia Y N. A Water-Based Synthesis of Octahedral, Decahedral, and Icosahedral Pd Nanocrystals [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 119: 9 439-9 442.
- [21] Bai Y, Long R, Wang C, et al. Activation of specific sites on cubic nanocrystals: A new pathway for controlled epitaxial growth towards catalytic applications [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 4 228-4 235.
- [22] Ma L, Wang C, Gong M, et al. Control over the branched structures of platinum nanocrystals for electrocatalytic applications [J]. *ACS Nano*, 2012, 6: 9 797-9 806.
- [23] Xiong Y J, Chen J Y, Wiley B, et al. Size-dependence of surface plasmon resonance and oxidation for pd nanocubes synthesized via a seed etching process [J]. *Nano Lett*, 2005, 5: 1 237-1 242.
- [24] Long R, Mao K, Ye X, et al. Surface facet of palladium nanocrystals: A key parameter to the activation of molecular oxygen for organic catalysis and cancer treatment [J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 3 200-3 207.
- [25] Carrasquillo A, Jr, Jeng J J, Barriga R J, et al. Electrode-surface coordination chemistry: Ligand substitution and competitive coordination of halides at well-defined Pd(100) and Pd(111) single crystals [J]. *Inorg Chim Acta*, 1997, 255: 249-254.
- [26] Jin M, Zhang H, Xie Z, et al. Palladium concave nanocubes with high-index facets and their enhanced catalytic properties [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7 850-7 854.