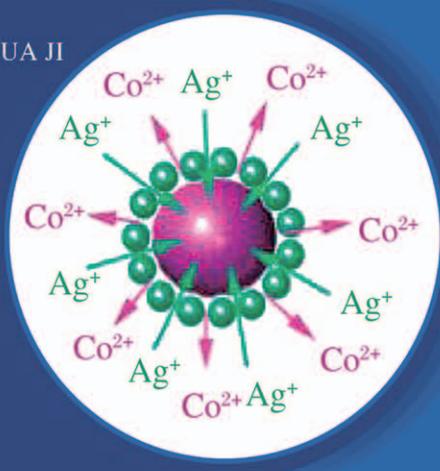


# 贵金属纳米材料在电催化及电传感中的应用

赵 博 刘哲林◎著

GUIJINSHU NAMICAILIAO ZAI DIANCUIHUA JI  
DIANCHUANGAN ZHONG DE YINGYONG



内 蒙 古 出 版 集 团  
内 蒙 古 科 学 技 术 出 版 社

# 贵金属纳米材料在电催化及 电传感中的应用

赵 博 刘哲林 著

内蒙古出版集团  
内蒙古科学技术出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

贵金属纳米材料在电催化及电传感中的应用 / 赵博, 刘哲林著. —赤峰: 内蒙古科学技术出版社, 2014. 12  
ISBN 978-7-5380-2506-4

I. ①贵… II. ①赵…②刘… III. ①贵金属—纳米材料—应用—电催化②贵金属—纳米材料—应用—光电传感器 IV. ①TB383②0643.3③TP212

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 312477 号

出版发行: 内蒙古出版集团 内蒙古科学技术出版社

地 址: 赤峰市红山区哈达街南一段 4 号

邮 编: 024000

电 话: (0476)8225264 8224848

邮购电话: (0476)8224547

网 址: [www.nm-kj.com](http://www.nm-kj.com)

责任编辑: 马洪利

封面设计: 阳光工作室

印 刷: 赤峰金源彩色印刷有限责任公司

字 数: 162 千

开 本: 700×1000 1/16

印 张: 8.5

版 次: 2014 年 12 月第 1 版

印 次: 2014 年 12 月第 1 次印刷

定 价: 38.00 元

# 前 言

近年来，纳米材料在结构、组成等方面取得了非常大的进展，并已广泛应用于催化、传感、吸附、生物等多个领域。然而在诸多应用领域中，纳米材料的性质仍与其组成及结构密切相关，因而仍迫切需要发展具有新颖结构的纳米材料，并发展其在各领域的应用，其中电化学方面的应用引起了研究人员很多的关注。电催化和电传感是近些年得到快速发展的领域，多种纳米材料被用于这两方面的研究，并获得较好的效果。

本书共分八章，第一章为纳米材料发展综述；第二章和第三章介绍了海胆状表面空心金/钯核壳纳米材料及碳纳米管载体空心钯纳米球复合材料在电催化领域的应用；在第四章至第七章中，介绍了多种纳米材料在电传感方面的应用，包括具有片状结构的花状银微米球(第四章)、碳纳米管载体空心金纳米球(第五章)、具有三维结构的石墨烯/银纳米复合材料(第六章)、四氧化三铁-银复合亚微米球(第七章)；第八章为结论。

本书主要整理了作者近几年在这两个领域的工作，这些工作的后续研究得到了国家自然科学基金(21401012)，吉林省科技发展计划项目(20140520079JH)，长春理工大学青年基金(XQNJJ-2013-10)的大力资助。同时，也感谢长春应用化学研究所、吉林大学、长春理工大学提供良好的科研环境。本书很多工作是在课题组所有成员的倾力协助下完成的，在此对他们表示由衷的感谢。

由于水平有限，书中难免存在错误和不妥之处，热忱欢迎读者批评指正。

编者

2014年10月

## 目 录

第一章 纳米材料发展综述 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 纳米材料的基本性质 .....	1
1.3 纳米材料的制备 .....	3
1.3.1 贵金属纳米材料 .....	4
1.3.2 磁性纳米材料 .....	10
1.4 纳米粒子的组装 .....	12
1.4.1 基于碳纳米管的组装 .....	12
1.4.2 基于石墨烯的组装 .....	15
1.4.3 分子自组装多层膜 .....	16
1.5 纳米材料的应用 .....	18
1.5.1 纳米材料在燃料电池方面的应用 .....	18
1.5.2 纳米材料在电分析化学中的应用 .....	22
第二章 海胆状表面金/钯核壳空心纳米结构的制备及其电化学性质研究 .....	32
2.1 引言 .....	32
2.2 实验部分 .....	33
2.2.1 实验材料 .....	33
2.2.2 实验仪器 .....	33
2.2.3 空心金纳米球的制备 .....	34
2.2.4 空心金/钯核壳纳米结构的制备 .....	34
2.2.5 钯纳米粒子的制备 .....	34
2.3 结果与讨论 .....	34
2.3.1 TEM 和 SEM 表征 .....	34
2.3.2 EDX、XPS、XRD、UV-vis 表征 .....	35
2.3.3 机理讨论 .....	38
2.3.4 碱性溶液中的催化性质研究 .....	40
2.3.5 质子/氢检测 .....	44
2.4 本章小结 .....	45
第三章 碳纳米管载体海胆状表面空心钯纳米球复合材料及其 电催化性质研究 .....	49

3.1 引言 .....	49
3.2 实验部分 .....	50
3.2.1 实验材料 .....	50
3.2.2 实验仪器 .....	50
3.2.3 空心钯纳米球的制备 .....	51
3.2.4 钯纳米粒子的制备 .....	51
3.2.5 碳管载体空心钯纳米球的制备 .....	51
3.2.6 不同材料修饰的玻碳电极的制备 .....	51
3.3 结果与讨论 .....	51
3.3.1 制备过程讨论 .....	51
3.3.2 TEM 和 SEM 表征 .....	52
3.3.3 EDX、XPS 和 XRD 表征 .....	54
3.3.4 碱性介质中电化学行为研究 .....	56
3.4 本章小结 .....	62
<b>第四章 花状银微米球的制备及其在过氧化氢电化学传感器中的应用 .....</b>	<b>65</b>
4.1 概述 .....	65
4.2 实验部分 .....	66
4.2.1 实验材料 .....	66
4.2.2 实验仪器 .....	66
4.2.3 花状银微米球的制备 .....	66
4.2.4 修饰电极的制作 .....	66
4.3 结果与讨论 .....	66
4.3.1 实验现象 .....	66
4.3.2 透射电子显微镜测试 .....	67
4.3.3 场发射扫描电子显微镜测试 .....	68
4.3.4 X 射线衍射图谱分析 .....	69
4.3.5 X 射线光电子能谱分析 .....	70
4.3.6 电化学循环伏安扫描 .....	71
4.3.7 稳态电流-时间响应曲线 .....	77
4.3.8 传感器的稳定性和重现性 .....	79
4.4 本章小结 .....	79
<b>第五章 碳纳米管载体空心金纳米球用于过氧化氢检测 .....</b>	<b>81</b>
5.1 引言 .....	81

5.2 实验部分 .....	82
5.2.1 实验材料 .....	82
5.2.2 实验仪器 .....	82
5.2.3 空心金纳米球的制备 .....	82
5.2.4 碳纳米管载体空心金纳米球的制备 .....	82
5.2.5 传感器的制作 .....	83
5.3 结果与讨论 .....	83
5.3.1 制备过程讨论 .....	83
5.3.2 表征手段 .....	83
5.3.3 过氧化氢传感器的电化学检测 .....	86
5.4 本章小结 .....	90
第六章 石墨烯/银纳米结构薄膜的制备及其过氧化氢电化学传感器应用 .....	94
6.1 引言 .....	94
6.2 实验部分 .....	95
6.2.1 实验材料 .....	95
6.2.2 实验仪器 .....	95
6.2.3 石墨烯/Ag 纳米薄膜的制备 .....	96
6.3 实验机理与表征 .....	97
6.3.1 石墨烯氧化物的原子力显微镜表征 .....	97
6.3.2 透射电镜分析 .....	97
6.3.3 电化学分析 .....	98
6.3.4 实验现象对比 .....	99
6.3.5 扫描电镜分析 .....	100
6.3.6 X 射线光电子能谱分析 .....	102
6.3.7 EDX 能谱分析 .....	102
6.3.8 实验机理的探讨 .....	103
6.4 电化学性质研究 .....	104
6.5 本章小结 .....	110
第七章 四氧化三铁-银复合亚微米球用做非酶过氧化氢传感器的研究 .....	113
7.1 引言 .....	113
7.2 实验部分 .....	114
7.2.1 实验材料 .....	114
7.2.2 实验仪器 .....	114

7.2.3 四氧化三铁亚微米球的制备.....	114
7.2.4 四氧化三铁亚微米球的表面修饰.....	114
7.2.5 四氧化三铁-银复合亚微米球的制备.....	114
7.3 结果与讨论.....	115
7.3.1 形貌表征及机理讨论.....	115
7.3.2 EDX 和 XPS 表征.....	116
7.3.3 过氧化氢传感器.....	117
7.4 本章小结.....	122
第八章 结论.....	126

# 第一章 纳米材料发展综述

## 1.1 引言

随着纳米科学、材料科学和生命科学的发展，科学家对纳米材料的理解和研究越来越深入。纳米材料最初是指纳米颗粒以及由它们构成的纳米薄膜和固体。广义上纳米材料指在三维空间中至少有一维处于 1~100 nm 范围或由该尺度范围的物质作为基本结构单元构成的材料。当材料尺寸进入纳米量级时，由于它的尺寸已经接近电子的相干长度，它的性质会发生很大变化；由于其尺度已接近光的波长，而且具有大表面的特殊效应，因此它在磁、光、声、热、电等性质方面往往不同于该物质在宏观状态时所表现出的性质。随着纳米技术的发展，人们已经能够直接利用原子、分子制备出特定结构的纳米粒子，并把它们排列成具有三维特殊纳米结构的纳米固体。由于纳米固体有一般晶体材料和非晶体材料都不具备的特性，被称作“21 世纪最有前途的新型材料”。随着纳米材料和纳米技术的不断发展，纳米材料在机械、化工、电子、国防、航空航天等研究领域都显现出极其重要的应用价值。

## 1.2 纳米材料的基本性质

(1) 量子尺寸效应：当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象和纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，使得能隙变宽的现象被称为纳米材料的量子尺寸效应。按照能带理论，金属费米能级附近电子能级一般是连续的，这一点只有在高温或宏观尺寸情况下才成立。对于只有有限个数导电电子的纳米微粒，会导致能级间距发生分裂。在纳米粒子中处于分立的量子化能级中的电子的波动性使得纳米粒子有了一系列特殊的性质，比如高的光学非线性、特殊的催化和光催化性质等。

(2) 小尺寸效应：当纳米粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长及超导态的相干长度或磁场穿透深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近的原子密度减少，导致声、光、电、磁、热、力学等特性也会出现异常，呈现出不同于本体的小尺寸效应。比如光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移，磁有序态向磁无序态转变，超导相向正常相的转变，金属熔点降低等等。利用纳米材料的这些小尺寸效应，为很多实用技术开拓了新领域，例如磁性信用卡、磁性钥匙等的产生。

利用等离子共振频移随颗粒尺寸变化的性质，可以改变颗粒尺寸，控制吸收带的位移，制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料，用于电磁波屏蔽、隐形

飞机等。

(3) 表面效应：是指纳米颗粒表面原子数与总原子数之比随粒径变小而急剧增大后所引起的性质上的变化。比如纳米粒子的粒径在 10 nm 时，含有约 4000 个原子，表面原子数比例约 40%；而当粒径降低至 1 nm 时，表面原子数比例会达到 90% 以上，原子几乎全部都集中到了纳米粒子的表面。主要原因就是直径的减少而导致表面原子数量的增多。由于纳米粒子表面原子数增多，表面原子配位数不足以及较高的表面能，使得这些原子比较容易与其他原子相结合，会出现一些极为奇特的现象，如金属纳米粒子在空中会燃烧，无机纳米粒子会吸附气体等等。当与其他原子相结合稳定下来后，会具有很高的化学活性。这些表面原子的活性不但可以引起纳米粒子表面原子运输和构型的变化，同时也会引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。纳米粒子的高表面能，使其在高效催化剂、储氢等领域有着极为广阔的应用前景。

(4) 宏观量子隧道效应：当微观粒子的总能量小于势垒高度时，粒子仍能穿越这一势垒。微观粒子具有的这种贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，例如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量等也具有隧道效应，称为宏观量子隧道效应。早期曾用来解释超细镍微粒在低温继续保持超顺磁性。量子尺寸效应及隧道效应将会是未来微电子器件的基础。当微电子器件进一步细微化时，必须要考虑上述的量子效应。

(5) 库仑堵塞与量子隧穿：当体系的尺度进入到纳米级，体系的电荷变得“量子化”，即充电和放电过程变得不连续，电子不能集体传输，而是一个一个单电子的传输，这种前一个电子对后一个电子的库仑排斥能称作库仑堵塞能。通常把小体系的这种单电子传输行为称作库仑堵塞效应。如果量子点通过一个“结”连接起来，一个量子点的单个电子穿过能垒到另一个量子点上的行为就称为量子隧穿。由于库仑堵塞效应的存在，电流随电压的上升不再是直线上升，而是在 I-V 曲线上呈现锯齿形台阶。

(6) 介电限域效应：随着纳米粒子粒径的不断减小和比表面积的不断增加，其表面状态的改变会引起微粒性质的显著变化。介电限域就是纳米微粒分散在异质介质中，由于界面引起的体系介电增强的现象，主要来源于微粒表面和内部局域场的增强。当纳米材料与介质的介电常数数值相差较大时，便会产生明显的介电限域效应。此时，带电粒子间的库仑作用力增强，导致电子-空穴对的结合能和振子强度增强，使得表面效应引起的能量变化大于空间效应所引起的能量变化，从而使能带间隙变小，反映在光学性质上就是吸收光谱表现出明显的红移现象。一般说来，过渡族金属氧化物和半导体纳米粒子都有可能产生介电

限域效应。而且，纳米材料与介质的介电常数相差越大，介电限域效应就越明显，吸收光谱红移也就越大<sup>[1,2]</sup>。

### 1.3 纳米材料的制备

纳米材料的制备是纳米材料研究、开发和应用的先决条件。高质量纳米粒子主要的制备方向是：粒子表面清洁，粒子形状、粒径及分布可控，不易团聚，易收集保存，热稳定性好，产率高等。对于纳米材料的制备方法，目前尚无确切的科学分类标准。在此，仅粗略地将制备方法分为物理方法和化学方法。物理方法一般通过“自上而下”(top-down)的技术途径实现。“自上而下”是指通过微加工或固态技术，不断在尺寸上将人类创造的功能材料微型化。制备纳米粒子的物理方法主要有机械粉碎法、离子溅射法、冷冻干燥法等。化学方法一般通过“自下而上”(bottom-up)的技术路线实现。“自下而上”是指以原子、分子为基本单元，根据人们的意愿进行设计和组装，从而构筑成具有特定功能的材料，一般通过液相、气相或固相反应，从原子、分子出发，制备纳米材料<sup>[3-10]</sup>。图 1-1 给出的就是采用 bottom-up(A)和 top-down(B)方法制备单分散球形金属纳米粒子的示意图<sup>[10]</sup>。这里仅对文中涉及的纳米粒子的制备进行简单的介绍。

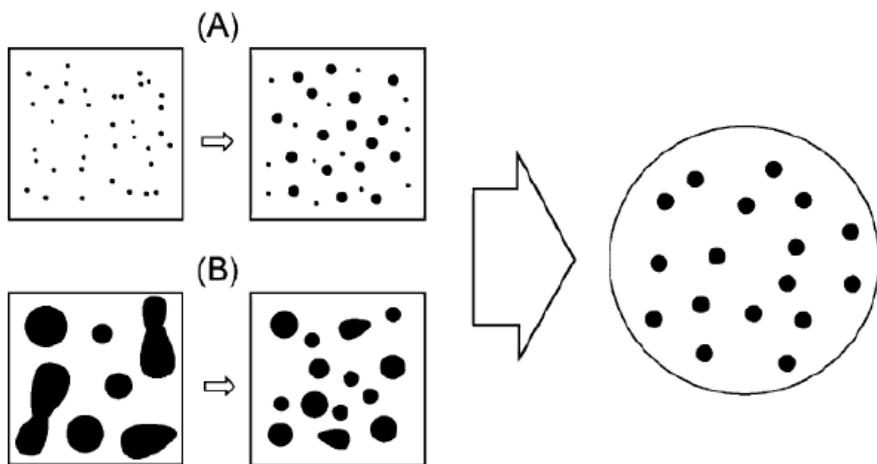


图1-1 采用“自下而上”(A)和“自上而下”(B)方法制备单分散球形金属纳米粒子的示意图

### 1.3.1 贵金属纳米材料

贵金属纳米材料因其拥有丰富的光学、磁学等性质而得到了广泛的关注<sup>[11]</sup>。而材料本身的性质很大程度上与其结构相关，因而很多工作都围绕着制备各种形貌的纳米材料而展开。迄今为止，研究人员已经制备出多种形貌的贵金属纳米材料。下面介绍的是几种比较典型的纳米结构。

#### 1.3.1.1 纳米粒子

一种典型制备贵金属纳米粒子的方法就是“柠檬酸盐还原法”<sup>[12~16]</sup>。该方法使用柠檬酸盐作为还原剂及保护剂，直接加热含有柠檬酸盐的氯金酸或硝酸银水溶液即可得到柠檬酸盐保护的银或金纳米粒子，而且还可以通过调节两种物质的摩尔比例对金纳米粒子的粒径进行调节<sup>[14]</sup>，如图 1-2 所示。该方法制备的金纳米粒子比较稳定，且可以通过强配体与金的相互作用取代柠檬酸盐而对金纳米粒子表面进行功能化修饰。研究人员围绕保护剂的不同对金纳米粒子的制备开展了很多研究<sup>[17~20]</sup>。

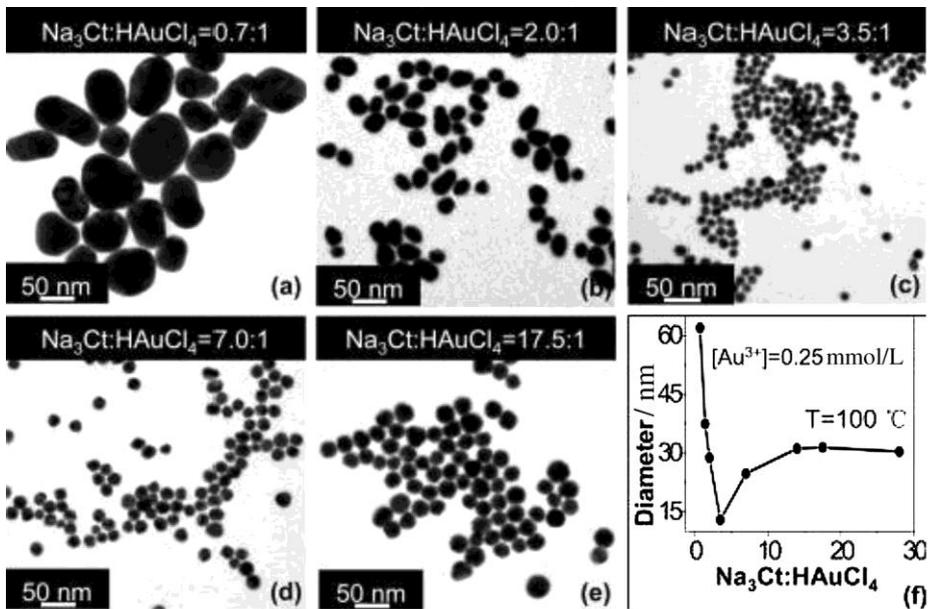


图1-2 柠檬酸盐法制备的金纳米粒子

除此之外，研究人员对还原剂的研究也有很多。如今比较常用的还原剂有硼氢化钠，抗坏血酸等等<sup>[21~23]</sup>。一种比较简单的制备金纳米粒子的方法就是将硼氢化钠溶液加入到含有柠檬酸钠的氯金酸溶液中，短短几十秒就可制成尺寸

均一的金纳米粒子，并以其为种子可继续进行生长<sup>[24]</sup>，如图 1-3 所示。

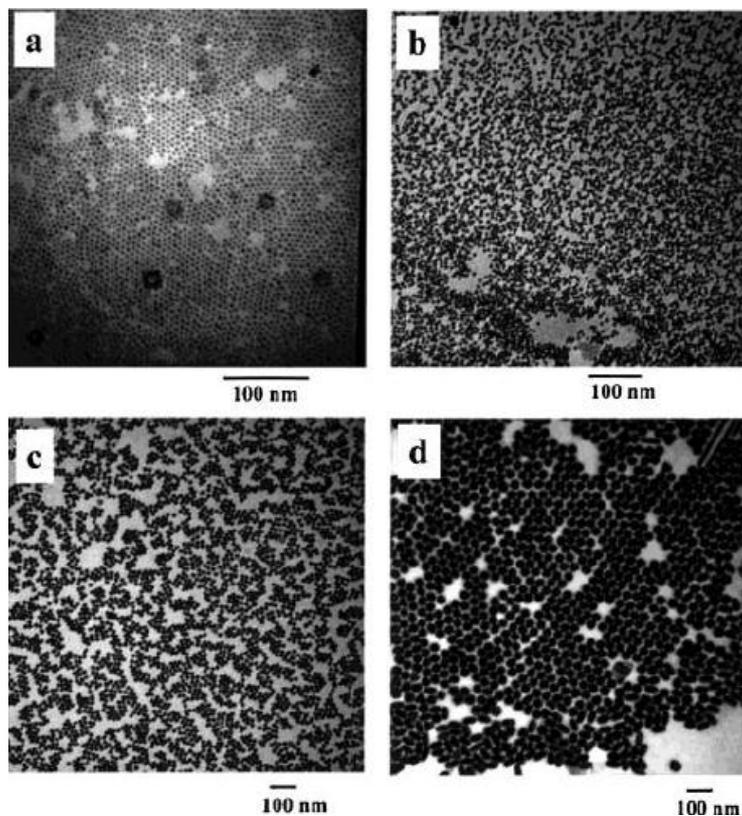


图1-3 硼氢化钠还原柠檬酸钠保护的金纳米粒子

### 1.3.1.2 纳米棒

Murphy 等人发展了“种子法”制备了长径比可调的金或银纳米棒<sup>[25~28]</sup>，如图 1-4 所示。这种方法先是用化学还原法制得“种子”，然后在表面活性剂存在下将种子与盐溶液相混合就可以得到想要的纳米结构。这种方法操作简单，产物尺寸均一，易纯化且产量高。

关于纳米棒的形成，有研究人员<sup>[29]</sup>认为主要归因于内在的结构机理(孪晶)与表面活性剂在晶体上特殊吸附的共同作用，纳米粒子倾向于沿 $\{110\}$ 轴生长。纳米棒的生长应该在每个方向同时进行，而不是只沿着棒轴生长。当有表面活性剂吸附到了晶体的某一晶面上，就会抑制该晶面的生长，比如 CTAB 可以强吸附在 $\{110\}$ 面而使其生长速度减慢<sup>[30]</sup>。

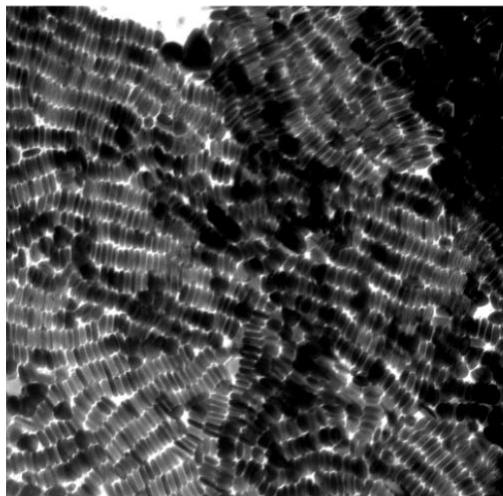


图1-4 银纳米棒典型的TEM图

### 1.3.1.3 纳米线

Caswell 等人<sup>[31]</sup>在氢氧化钠存在的水溶液中用柠檬酸钠在 100°C 将银盐还原成银线，如图 1-5 所示，氢氧根离子浓度是制备纳米线的关键。

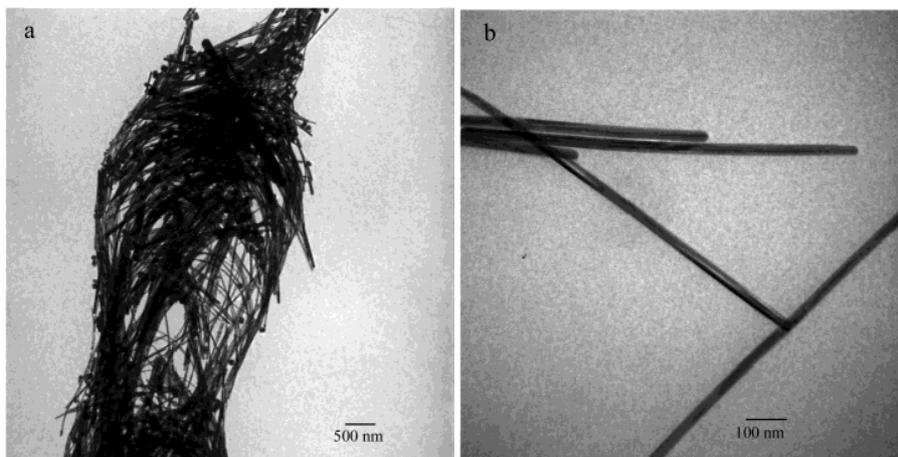


图1-5 15 kX(a)和100 kX(b)银线典型的TEM图

### 1.3.1.4 纳米片

纳米片的光学性质使得其在光谱或传感器等领域有着实际应用。关于纳米片制备及表征也有所报道<sup>[32-38]</sup>。Sun 等人报道，在柠檬酸钠存在下利用光照或加热可以制得银三角片<sup>[36, 37]</sup>，如图 1-6 所示。Maillard 等人报道，通过调节激光的波长，可以对光照法制备的银纳米盘的纵横比进行调节<sup>[38]</sup>。

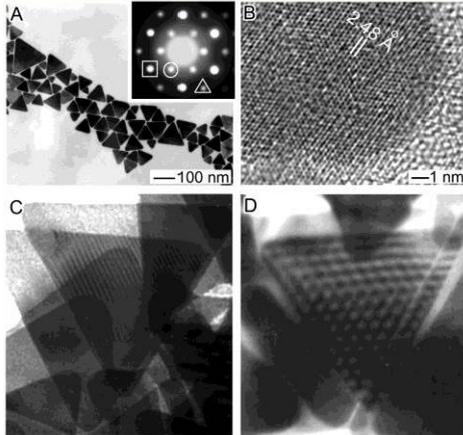


图1-6 三角形银纳米片的透射电镜图

### 1.3.1.5 空心纳米结构

本文中有关贵金属空心结构是一个重点。近年来空心纳米结构也因其与实心纳米结构相比有着低密度、低成本、节约材料的优点而展现出不同的催化活性。Hyeon 等人报道过空心钯纳米球在 Suzuki 交叉偶联反应中可以显现出很好的催化活性，而且使用很多次也不会失活<sup>[39]</sup>。以往制备空心球的方法都是集中在使用各种牺牲模板，比如聚苯乙烯球、硅球、树脂球等方法<sup>[39~48]</sup>。这些方法通常需要去除模板，操作起来比较麻烦，从而在一定程度上限制了应用。Xia 等人<sup>[49~51]</sup>报道了牺牲银纳米粒子一步法制备 50 nm 左右直径的空心金属纳米球。但是在反应过程中会出现氯化银沉淀，进而会影响到最后空心结构的产量。Liang 等人<sup>[52]</sup>提出牺牲钴纳米粒子来制备铂空心球，如图 1-7 所示。

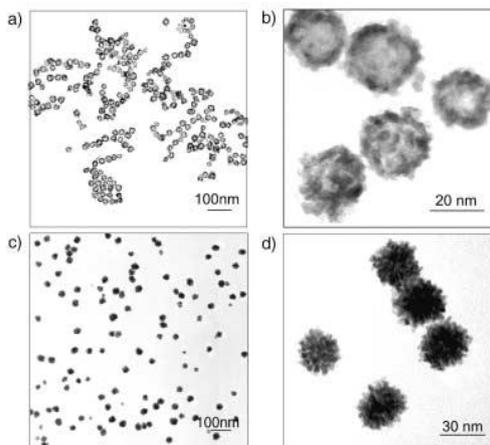


图1-7 铂空心纳米球 (a, b) 与实心纳米簇 (c, d) 的TEM图

在此之后，其他贵金属空心结构的制备也相继出现。Liang 等人又报道了关于可控空心金纳米球的制备<sup>[53]</sup>，通过控制空穴的大小调节紫外光谱吸收峰，并对制备的机理进行了阐述，如图 1-8 所示。

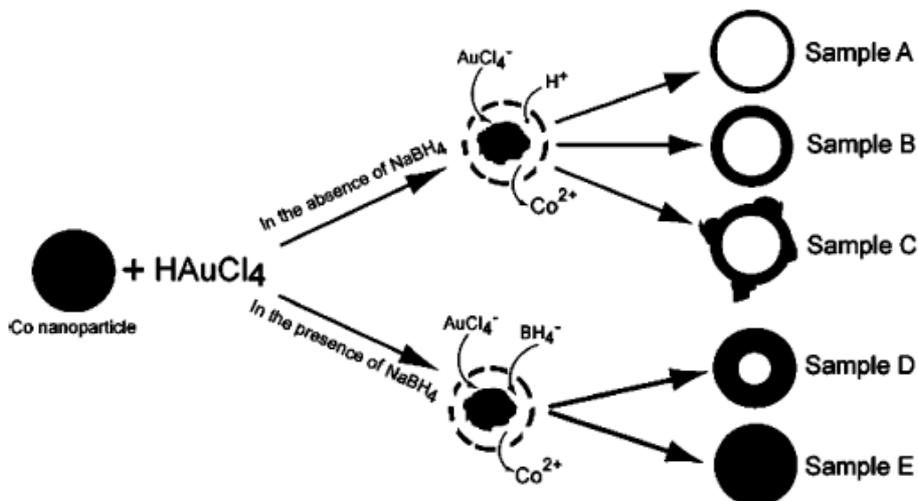


图1-8 空穴大小可控的空心金纳米球制备过程示意图

将钴纳米粒子作为牺牲模板还可以制备银空心纳米球。Chen 等人报道了用该法原位制备银空心纳米球<sup>[54]</sup>，提出在没有氮气保护的条件下进行实验，并对机理进行了研究，如图 1-9 所示。

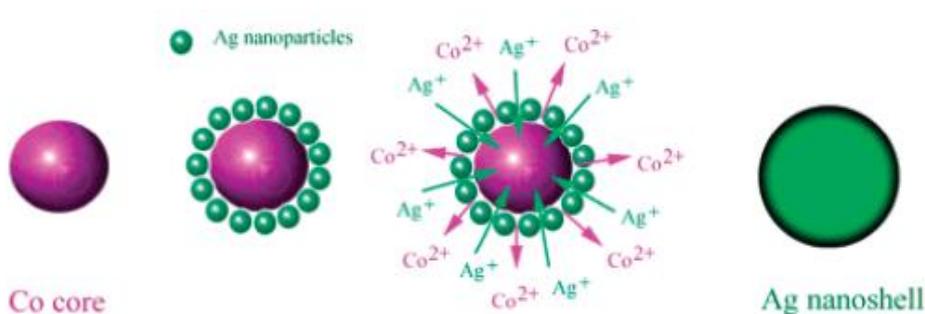


图1-9 银空心纳米球的形成机理

Liang 等人在之后还制备了钯空心纳米球<sup>[55]</sup>，并发现当改变一定条件时，会形成类似钯纳米管的结构，如图 1-10 所示。由于钴纳米粒子在室温下有铁

磁性<sup>[56]</sup>，在纳米粒子之间会发生磁性相互作用。柠檬酸钠的存在会使磁性的吸引力与吸附的柠檬酸根离子之间的排斥力相平衡。当柠檬酸根离子的量不够时，就会使这个平衡遭到破坏，从而就会产生比柠檬酸根离子间排斥力要强的偶极-偶极相互作用，导致粒子聚集。由于反应中产生的钴纳米粒子比较小，会形成链状 1D 纳米结构。再向溶液中加入氯铂酸后就会形成类似钯纳米管的结构。

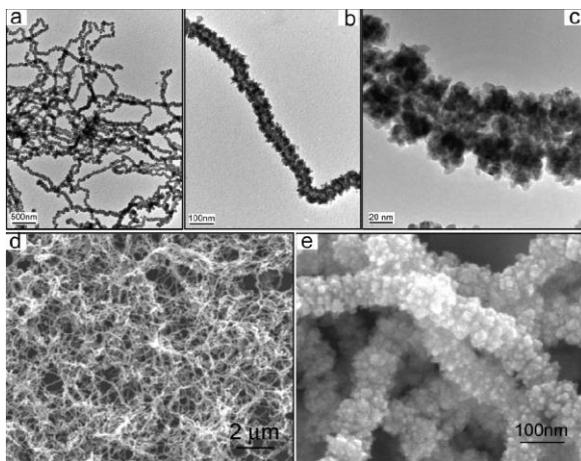


图1-10 管状钯纳米结构在不同放大倍数下的TEM(a~c)和SEM(d, e)图

双金属结构由于可能会拥有更多的性质而得到了很多关注。Guo 等人报道了海胆状表面的金/铂核壳空心纳米材料的制备<sup>[57]</sup>，如图 1-11 所示，发现这种材料具有很高的催化活性。

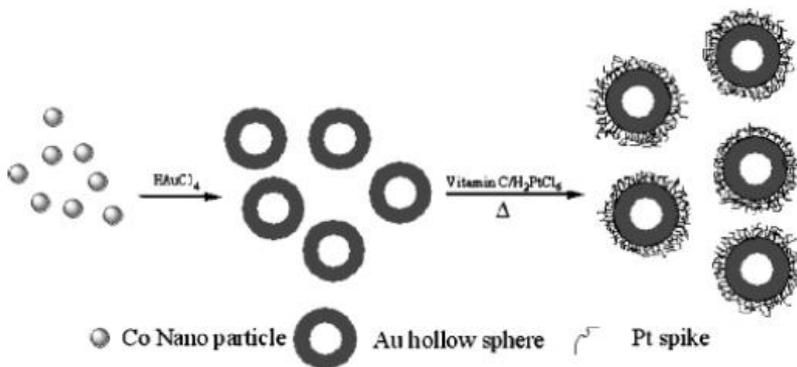


图1-11 Au/Pt空心纳米结构的制备步骤