

·成果简介·

新型纳米结构电极体系的界面结构和性能

孟宪平* 杨俊林* 林仲华†

(* 国家自然科学基金委员会,北京 100085;

† 厦门大学化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

[关键词] 纳米结构,电极,界面,国家自然科学基金

1 背景

具有重要应用功能的新体系和新研究方法,是当代电化学与其他学科实现交叉及电化学本身发展的二个主要研究方向^[1-4]。“九五”国家自然科学基金重点项目“新型纳米结构电极体系的界面结构和性能”,正是遵循电化学的主要方向,以新型材料或结构、尤其是纳米结构制备电极(包括表面增强光学电极、过渡金属薄膜和表面合金电极、纳米结构半导体膜电极、电活性表面团簇电极);利用电化学现场谱学和空间分辨技术等研究并揭示它们的特殊效应、功能,在分子、原子层次和纳米层次上探索相应的机制。

本项目由厦门大学化学系林仲华教授主持,田中群教授、孙世刚教授和毛秉伟教授参加。经过项目组全体成员4年的努力,专家评审组认为项目组出色地完成了预定的研究内容,达到预定的研究目标。部分研究成果居国际领先水平。

2 主要研究成果

2.1 利用固/液界面揭示材料、尤其是纳米材料重要的新效应

发现吸附物种(如 CO, CN⁻, SCN⁻, 氨基酸分子等)在铂族金属和合金的二维纳米膜或团聚非限域纳米粒子给出异常红外效应(AIRE);在限域纳米粒子或分散非限域纳米或较薄的表面纳米结构层给出增强红外吸收效应(EIRA);而介于这两种纳米结构之间存在过渡效应 FANO。所谓异常红外效应指吸附物种的红外光谱具有以下特征:(1)谱峰方向倒反(反吸收);(2)谱峰强度显著增强(增强吸收);(3)谱

峰宽度增加(能级离散);红外吸收光谱只具有(2)、(3)二特征者,则称增强红外吸收效应。而同时具有吸收和反吸收特征者称 FANO 效应。这些效应与纳米膜的化学性质(铂族金属和合金)、膜的结构和厚度、吸附分子的成键方式和溶液酸性碱性紧密相关。在固/气界面也发现上述效应。显然,增强红外吸收与项目组发现的异常红外效应同源于材料的纳米尺寸效应。

探索和发展了多种适用于现场表面拉曼光谱研究的过渡金属电极(特别是 Rh, Pt, Fe, Co)表面粗糙方法,将表面增强拉曼散射(SERS)扩展到过渡金属,同时开展了相关的电化学吸附与电化学拉曼光谱的量子化学计算,理论计算可较好地解释有关实验结果;发展有关 SERS 机理模型,并建立对应的计算程序,从理论计算和实验研究过渡金属 SERS 机理,证实大多数的过渡金属电极表面的 SERS 同时来源于电磁增强(EM)机理和电荷传递(CT)机理的共同贡献,表面增强因子有 24 个数量级,其中 EM 贡献 1—3 个数量级。在将 SERS 扩展到过渡金属基础上,通过阳极氧化铝模板制备有序、尺寸可控(15—100nm)、分布狭窄的 Cu、Au、Ag、Ni、Co、Fe 等有序纳米线阵列,获得吸附分子在这些金属纳米棒(线)阵列上高质量的 SERS 谱,提供了 SERS 机理研究的物理模型。同时,通过比较分子探针在金属纳米线与本体吸附的 SERS 信号差异(频率、强度),发展利用 SERS 表征纳米材料特殊性质的新技术。

与金属有可比拟的电子导电性、但其能带结构及导电机理又很不相同的导电聚合物,其电子结构和导电机理,基本上是靠物理学实验事实为基础建立的。项目组利用光电化学方法,证实了导电态

本文于 2003 年 3 月 20 日收到。

聚苯胺的电子结构和导电机理理论模型。导电聚苯胺的禁带宽度约为 3—4eV,在禁带中存在极化子能带,其导电机理形象地用颗粒金属岛模型描述,即极化子晶格形成三维金属岛,许多金属岛被绝缘母体(半导体)包围,在外电场驱动下电荷在金属岛间通过隧道效应传导。在金属包覆半导体的体系,若金属存在光发射,则将出现内光电发射,项目组利用溶液中的可逆电对来捕捉“金属岛”发射的光生电子-空穴,发现光电流转换效率的二分之一次方与激发光子能量成线性关系,服从 Fowler 定律,定量求出极化子能带位置和禁带宽度,证实了上述模型的合理性。并在内光电发射效应基础上提出导电聚苯胺的光电化学模型,解释了导电聚苯胺只产生亚带光电流,既可产生阳极光电流又可产生阴极光电流的原因及光电流的电位依赖性。项目组还发现,导电聚合物分子对纳米半导体光致发光有增强效应,即, ZnO 纳米微粒-聚苯胺膜中的 ZnO 发光强度比 ZnO 纳米微粒膜增强 1 倍,氧化铝模板中 ZnO-聚苯胺同轴纳米线阵列的 ZnO 发光强度比模板中 ZnO 纳米线阵列增强约 100 倍。项目组提出聚苯胺光生电子空穴转移机理模型解释发光增强效应。

2.2 建立用电沉积原理制备具有纳米结构的新方法

利用金属表面的重构线骨架对表面吸附原子扩散的限制,以及 Sn-Au 相互作用仅略微大于 Sn-Sn 相互作用,即利用基底表面因重构而造成的几何和电子结构微弱差异将引起电沉积行为的显著不同,在重构 Au(111)电沉积尺寸约束和各向异性生长二维 Sn 原子簇,这一结果显然不同于传统欠电位沉积理论中关于金属吸附原子有序结构的描述,并且这种尺寸约束二维原子簇有可能获得特殊的催化活性。Au 在与 Au 原子结合能小的高序热解石墨(HOPG)电沉积将遵循三维岛生长模型(Volmer-Web),在大的过电位下,通过调控电极电位、离子浓度及离子特性吸附等实验条件以控制表面的扩散行为,可在 HOPG 上构筑几何形状、尺度($\sim 100\text{nm}$)及排布可控的 Au 纳米微粒。已发现此类 Au 微粒有 SERS 效应,增强因子达 10^4 ,对乙二醇氧化有一定的催化作用。在此二体系研究的基础上,总结出吸附原子扩散和主客体相互作用对电沉积影响的规律。项目组改变电化学方法构筑纳米材料常用的水溶液或非水溶液,而采用离子液体(也称室温熔盐)。离子液体具有良好的导电性、宽的电位窗口(超过 4V)和接近于零的蒸气压等特点,适合作为电沉积轻金

属和元素半导体的非水介质,项目组在自行合成的一丁基三甲基四氟硼酸化咪唑啉盐离子液体中,在重构 Au(111)上电沉积磁性材料 Co,与非水溶液 Co 的沉积不同,Co 在 Au(111)($\sqrt{3} \times 22$)重构表面的台阶和重构线拐点处成核生长,形成约 2 nm 大小的 Co 纳米粒子。

利用双功能基团对氨基硫酚自组装单层作为有序纳米结构组装的平台,电脉冲聚合或沉积构筑二维有序聚苯胺(PANI)纳米微粒膜,聚邻苯二胺(POPD)纳米线膜和高度取向 CdS 纳米棒膜。发现分子层次的自组装平台对纳米层次组装的有序性作用显著。项目组又通过控制分子有序取向来构筑有序纳米结构,控制电极电位使 POPD 分子垂直于金电极表面取向,然后电脉冲聚合,构筑有序 POPD 纳米微粒膜。

通过分步电沉积、表面处理等方法研制了 Sb-Pb-Pt 三元合金纳米薄膜,实验表明其具有高的催化活性,例如应用于草酸阴极还原合成乙醛酸,还原电位的过电位比工业用铅电极降低 800mV。

2.3 其他

构筑了数十种各具电催化、光学、光电转换、导电等特定功能的金属、半导体、导电聚合物的新型纳米结构,包括:尺寸约束、各向异性二维金属原子簇,空间限域金属纳米微粒,多种几何形状的金属纳米微粒,有序金属纳米线阵列,多元合金纳米薄膜,二维有序导电聚合物微粒膜,导电聚合物纳米管及阵列,纳米半导体-导电聚合物复合膜,高取向半导体纳米棒,半导体-导电聚合物同轴纳米线及阵列等。

3 研究成果的科学意义和应用前景

以上研究成果明显体现了电化学与表面科学、纳米科学和材料科学相互交叉而揭示出的科学现象,纳米结构铂族金属的异常红外效应和红外增强吸收效应,金属有序纳米线阵列和粗糙化(纳米尺度)过渡金属的表面增强拉曼散射效应,导电聚苯胺的内光电发射效应及聚苯胺对纳米 ZnO 发光的增强效应,首先均是在电化学界面(固/液界面)发现的重要光学效应,由于固/液界面比起固/气界面所具有的一些特殊性,例如界面的强电场及强电场的可控性,为发现这些材料尤其是纳米材料的特殊性质提供良好的平台。项目组还对这些性质的规律性,产生机理,所涉及的结构(电子结构、几何结构)和相互作用(原子、分子与基体之间,纳米微粒之间,分子与纳米结构之间)等进行了一定深度的探讨和阐明,

这一切促进了表面科学、纳米科学、材料科学中基础研究问题的研究,扩展了电化学的研究内涵及电化学在科学研究中的作用。上述的光学增强效应,在分析科学等也将获得重要的应用。

参 考 文 献

- [1] Wieckowski A ed. *Interfacial electrochemistry-theory, experiment, and applications*, New York: Marcel Dekker, Inc., 1999.
- [2] Lipkowski J, Ross Philip N eds. *Adsorption of molecules on metal electrodes*, New York: VCH publisher, Inc., 1992; *structure of electrified interfaces*, New York: VCH publisher, Inc., 1993; *Electrochemistry of novel materials*, New York: VCH and John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [3] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods - fundamentals and applications*, second ed. New York: John Wiley. Inc., 2001.
- [4] 林仲华. 21世纪电化学的若干发展趋势. *电化学*, 2002, 8(1): 1—4.

INTERFACE STRUCTURE AND PERFORMANCES OF NOVEL NANOSTRUCTURED ELECTRODES

Meng Xianping* Yang Junlin* Lin Zhonghua†

(* National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085;

†State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Key words nano-structure, electrodes, interface, National Natural Science Foundation

·成果简介·

北京谱仪 R 值测量研究成果简介

赵政国*

(中国科学院高能物理研究所,北京 100039)

[关键词] 标准模型,北京谱仪/北京正负电子对撞机,R 值测量,Higgs 粒子

标准模型是描述轻子和夸克的性质及其相互作用规律的基本理论。其理论预言与迄今为止的实验测量结果在测量精度范围内是一致的。但对标准模型的精确检验和对超出标准模型预言的物理现象和规律的探索一直是最受人们关注的重大课题。对标准模型的精确检验包括寻找标准模型预言的 Higgs 粒子、精确测量 QED 跑动精细结构常数 $\alpha_{\text{QED}}(s)$ 以及精确测量 μ 轻子反常磁矩 a_μ 。因此,从实验上确定标准模型的基本参数和对标准模型的预言作精确检验是粒子物理学的重要课题。

受非微扰效应的限制,利用标准模型做精确理论计算时,通常采用实验上测量的强子产生截面(参

数化即为 R 值)作为输入参数。因此,降低非微扰区 R 值的实验误差对于标准模型的精确检验具有非常重要的意义。

世界上许多实验组都在强子产生阈到 Z 能标的能量范围内进行过 R 值测量^[1]。总的来说,实验给出的 R 值与理论预言值是一致的。这说明夸克有三种颜色的假设是合理的。然而,不同的能区, R 值的测量误差不同。高能区的 R 值误差较小,而低能区的误差却较大。如在底夸克阈以上,即质心系能量大于 10 GeV 的能区, PEP、PETRA、TRISTAN 和 LEP 实验给出的 R 值误差为 2%—7%;在粲夸克和底夸克的产生阈之间,即质心系能量在 5—10 GeV 的能

* 1999 年度国家杰出青年科学基金获得者。

本文于 2003 年 3 月 11 日收到。